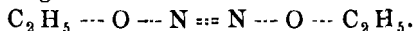
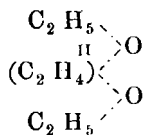


verbindung. In der That lässt sich auch aus seiner empirischen Zusammensetzung und dem Molekulargewicht keine Formel einfacher ableiten als die folgende

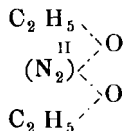


Eine Diazoverbindung von dieser Zusammensetzung muss unbedingt bei der Reduction in Stickstoff und Alkohol, bei der Behandlung mit Wasser in Stickstoff, Alkohol und Aldehyd zerfallen, wie dies auch das Experiment zeigt.

Was die Benennung des Körpers betrifft, so dürfte der Name Diazoäthoxan wohl der Bezeichnendste sein. Man kann aber auch den Körper zu den mehrfachen Aethern in Beziehung bringen und ihn nach der dem Aether



analogen Schreibweise



Diazoäther oder Diazoäther nennen.

Wie man sieht, hat die Formel der Verbindung, weil symmetrisch, grosse Aehnlichkeit mit der einer (nicht substituirt) Azoverbindung. Da aber der Körper auch nicht im entferntesten in seinen Eigenschaften einer solchen gleicht, bleibt eine derartige Beziehung gänzlich ausgeschlossen, doch folgt aus dieser äusseren Aehnlichkeit der Formel einer Diazoverbindung mit der einer Azoverbindung, dass die Annahme<sup>1)</sup>, die Diazoverbindungen verhielten sich zu den Azoverbindungen wie die Ester zu den Aethern, nicht mehr haltbar ist.

Theoretische Betrachtungen über diesen Gegenstand einstweilen verschiebend, behalte ich mir die weitere Untersuchung des, wie vorläufige Versuche ergeben haben, sehr reactionsfähigen Diazoäthoxans und seiner zum Theil schon dargestellten Homologen vor.

Zürich, den 9. Aug. 1878.

#### 427. Paul Jannasch und Chr. Rump: Die Auffindung des Vanillins in der Siam-Benzoë.

(Eingegangen am 17. August.)

Das im Nachstehenden beschriebene unreine Vanillin ist von Hrn. Rump in Hannover aus Siam-Benzoë gewonnen worden. Hr. Rump, der das Vanillin in der Siam-Benzoë zuerst entdeckte, verfuhr zur

<sup>1)</sup> Vergl. Kékulé, Lehrb. d. Ch. 2, 742.

Darstellung derselben, wie folgt <sup>1)</sup>). Das höchst fein vertheilte, abgeseibte Benzoëharz wurde zunächst innig mit Kalkhydrat gemischt (2 Th. Benzoë auf 1 Th. Kalkhydrat), in einem eisernen Kessel oder Mörser mit Wasser zu einem zarten Brei verrieben, mit der zehnbis zwölffachen Menge siedendem Wasser unter fortwährendem Umrühren verdünnt und anhaltend ausgekocht. Hat man schliesslich diese Abkochung des Harzes mit Kalk in bekannter Weise auf Benzoësäure verarbeitet, und schüttelt nun die sauren von der Benzoëssäure abfiltrirten Laugen wiederholt mit Aether aus, dann erhält man beim Verdunsten des Aethers das noch stark verunreinigte Vanillin. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Verbindung besass die folgenden bemerkenswerthen Eigenschaften. Sie erwies sich als ungleichmässig löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, und etwas weniger löslich in kaltem Benzol. Aus allen diesen Lösungsmitteln konnte man dieselbe in wohlausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten. Kaltes Wasser nahm geringe, heisses Wasser reichliche Mengen der Verbindung auf. Sie krystallisirte aus Wasser in dicken, langen, sich an der Luft etwas gelblich färbenden Nadeln <sup>2)</sup>). Der Schmelzpunkt der Verbindung lag genau bei 81°; sie konnte zwischen Uherschälchen sublimirt werden, wobei das Sublimat schmolz und beim Erkalten grossstrahlig krystallinisch erstarrte. Unter Wasser geschmolzen, oder aus heisser wässriger Lösung in öligen Tropfen niedergeschlagen, erstarrte die Verbindung häufig erst nach langer Zeit. Die wässrige Lösung röthete Lackmuspapier lebhaft und trieb aus Carbonaten in der Kälte Kohlensäure aus unter Bildung von salzartigen Verbindungen. Die leicht löslichen Alkalisalze besaßen eine sehr charakteristische, goldgelbe Farbe; das Natriumsalz z. B. bildete lange, lebhaft seidenglänzende, orangefarbene Nadeln. Diese Gelbfärbung trat schon bei Auflösung der kleinsten Menge unserer Verbindung deutlich genug hervor. Die Alkalisalze wurden an der Luft braun und verharzten, auch die Barium- und Calciumsalzlösung setzte beim Eindampfen humusartige Massen ab. Die verdünnte wässrige Lösung der Verbindung färbte sich auf Zusatz von neutralem Eisenchlorid je nach dem Grade ihrer Concentration schmutzig dunkelgrün oder violett (ähnlich der Phenolreaction); die heiss bereiteten, gesättigteren Auflösungen aber lieferten mit Eisenchlorid gleichzeitig Niederschläge, die erst beim Aufkochen der Flüssigkeit reichlicher fielen und danach schmutzig chocoladenbraun aussahen, während die Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Cf. das Nähere in: Studien über die Benzoë. Von Chr. Rump, Hannover bei Fr. Culemann, 1878.

<sup>2)</sup> Die in der Kochhitze bereiteten wässrigen Lösungen übersättigen sich ungleichmässig leicht und stehen nach dem Erkalten oft Tage lang ohne zu krystallisiren, und thut man deshalb immer gut, die Krystallisation alsdann durch hineingeworfene Kryställchen einzuleiten, oder die Auflösungen sehr kalt zu stellen.

fast rothgelb wurde. Mit Wasserdämpfen verflüchtigte sich unsere Verbindung nur in kleinen Mengen, und das betreffende Destillat nahm mit Eisenchlorid Phenolfärbung an. Blei- und Silberacetat wurden von der wässrigen Lösung des neuen Benzoëbestandtheiles gefällt. Diese Niederschläge bräunten sich an der Luft. Besonders auffällig war der angenehme Vanillegeruch der in Rede stehenden Krystalle; auch ihr Geschmack erinnerte unverkennbar an den der natürlichen Vanille. — Der auch nach dem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln unveränderlich bei  $81^{\circ}$  bleibende Schmelzpunkt des vorliegenden Körpers, sein homogenes Aussehen, die charakteristische Gelbfärbung mit Alkalien und ferner die Beobachtung, dass bei seiner Behandlung mit Natronlauge, oder mit Chromsäure (1 g der Verbindung auf 5 g Kaliumpyrochromat und 15 g mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure) das Auftreten von Benzoësäure beobachtet werden konnte, liessen uns anfangs vermuthen, eine zwar mit dem Vanillin sehr verwandte, aber damit keineswegs identische Verbindung unter Händen zu haben. Allein die bei zahlreichen Verbrennungen unserer Präparate auftretenden Schwankungen in ihrem Kohlenstoffgehalt veranlassten den Einen von uns (J.), die neue Verbindung noch für verunreinigt zu halten. Sie wurde daher einer weiteren Reinigung unterworfen. Zu diesem Zweck wurde zunächst das gesammte nach dem anfangs beschriebenen Verfahren erhaltene Material in Aether gelöst und die Lösung mit saurem schwefligsaurem Natrium ausgeschüttelt, die entstandene wässrige Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, alle freigewordene schweflige Säure durch Erhitzen auf dem Wasserbade vertrieben und die restirende Lösung wieder mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des von der wässrigen Lösung getrennten Aethers blieb eine Krystallmasse zurück, die wir aus Wasser umkrystallisirten. Die so gereinigten Krystalle zeigten mit Alkalihydroxyden, oder Ammonhydroxyd bereits so gut wie keine Gelbfärbung mehr; sie schmolzen constant bei  $81^{\circ}$ . Die von ihnen ausgeführten Verbrennungen ergaben folgende Werthe:

I. 0.2848 g angewandte Substanz lieferten  $0.6552 \text{ CO}_2 = 0.17869 \text{ C}$  und  $0.1345 \text{ H}_2\text{O} = 0.01494 \text{ H}$ , entsprechend: 62.74 pCt. C und 5.24 pCt. H;

II. 0.2751 g gaben  $0.6387 \text{ CO}_2 = 0.17419 \text{ C}$  und  $0.1354 \text{ H}_2\text{O} = 0.01504 \text{ H}$ , entsprechend = 63.31 pCt. und 5.46 pCt. H;

III. 0.3088 g gaben  $0.7094 \text{ CO}_2 = 0.19347 \text{ C}$  und  $0.1561 \text{ H}_2\text{O} = 0.01734 \text{ H}$ , entsprechend 62.65 pCt. C und 5.61 pCt. H.

Vanillin = 63.15 pCt. C und 5.26 pCt. H.

Da sich diese Krystalle in ihrem Verhalten gegen Alkalien und gegen Chromsäure, wie weiter unten noch ausgeführt werden wird, nicht mehr vom Vanillin unterschieden und dessen procentische Zu-

sammensetzung zeigten, so war hiermit die Darstellung des Vanillins aus Siam-Benzoë nachgewiesen. Schliesslich gelang es uns noch, ein für die Reinigung des Vanillins sehr geeignetes Lösungsmittel in dem unter  $90^{\circ}$  siedenden Theil des Petroleums (aus sogenanntem käuflichem Petroleumäther abdestillirt) zu finden. Vanillin ist in diesem Gemisch von Kohlenwasserstoffen in der Kälte so gut wie unlöslich, dagegen reichlich löslich in der Kochhitze, daher krystallisirt es daraus beim Kälterwerden der Lösung sehr schnell in langen, sternförmig gelagerten Nadeln. Lässt man eine solche Lösung in einem in kochend heissem Wasser stehenden Gefäss erkalten, so erhält man oft prachtvolle Gruppen von langen, stark lichtbrechenden, scharf begrenzten Prismen von erheblicher Dicke; mitunter findet man einzelne Partien derberer Nadeln von kleineren Individuen wie mit Krystallwolle umhüllt vor. Dies ausgezeichnete Verfahren machte das lästige, oft zu wiederholende Umkrystallisiren unseres Vanillins aus anderen Lösungsmitteln überflüssig. — Die Verbrennung unseres aus Petroleum krystallisirten Vanillins ergab die folgenden Zahlenwerthe:

0.2700 g lieferten  $0.6207 \text{ CO}_2 = 0.16928 \text{ C}$  und  $0.1281 \text{ H}_2\text{O} = 0.01423 \text{ H}$ , entsprechend 62.69 pCt. und 5.27 pCt. H.

Von ganz besonderer Bedeutung war, dass diese aus Petroleumlösung erhaltenen Krystalle beim anhaltenden Kochen an Alkali keine Spur von Benzoësäure abgaben; die Verbindung blieb hierbei fast unverändert. Mit Chromsäure behandelt, verbrannten dieselben theilweise unter Aufbrausen und Bildung von braunen, harzartigen Flocken; aber auch hier entsand keine Benzoësäure. Versuche mit reinem Vanillin anderen Ursprungs ergaben für dasselbe ein gleiches Verhalten. Wir machen endlich noch darauf aufmerksam, dass 30 g des scheinbar reinen, nach dem im Anfang dieser Untersuchung angeführten Verfahren dargestellten Vanillins, welches durchschnittlich bei  $76-81^{\circ}$  schmolz, in Aether gelöst und aus diesem mit Natriumsulfit ausgeschüttelt, an den Aether nicht unbeträchtliche Mengen einer krystallisirten, vom Vanillin verschiedenen Substanz zurückliessen, während nur knapp 15 g Vanillin in die Natriumsulfitlösung übergingen. Die im Aether verbleibende Masse scheint wohl zum grösseren Theile aus Benzoësäure zu bestehen; ausserdem enthält sie die mit Alkali sich gelb färbende Verbindung. Eine weitere Untersuchung der letzteren behalten wir uns noch vor.

Göttingen, im August 1878.