

465. Th. Otto: Ueber die Synthese des Acetovanillons aus Guajacol und Eisessig.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCXXX; eingegangen am 1. October; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Wenn man in eine sich in einem geräumigen Kolben befindende Auflösung von 60 Theilen reinen Guajacols in 120 Theilen Eisessig allmählich 30—40 Theile eines feingepulverten Gemisches aus gleichen Theilen Zinkchlorid und Aluminiumchlorid trägt, so tritt unter Salzsäureentwicklung alsbald eine so heftige Reaction ein, dass der Inhalt des Kolbens überschäumt, wenn man nicht durch Einstellen des letzteren in eine Schale mit kaltem Wasser für eine ausgiebige Kühlung Sorge trägt. Wenn das Aufschäumen nachlässt, erwärmt man zuerst auf dem Wasserbade und schliesslich über freiem Feuer, bis die Salzsäureentwicklung aufhört, was in der Regel nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden eintritt. Beim Erhitzen über freier Flamme ist darauf zu achten, dass die Temperatur des Kolbeninhaltes nicht über 150° steigt und nicht unter 140° sinkt. Im ersteren Falle tritt zu starke Verharzung ein, im letzteren wird das Guajacol wenig oder garnicht angegriffen. Die Flüssigkeit färbt sich während des Erhitzens tief dunkel, fast schwarz.

Giesst man nach beendigter Reaction den Kolbeninhalt in etwa 1 Liter Wasser, so scheidet sich das Reactionsproduct als dunkelrothes, fast schwarzes Oel ab. Man destillirt daraus das unveränderte Guajacol im Dampfströme ab und filtrirt die Lösung von dem ausgeschiedenen Harze ab. Man kocht das Harz wiederholt mit Wasser aus und vereinigt die davon herstammenden Filtrate mit dem ersten. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Aether erschöpft. Den Rückstand von den Aetherauszügen nimmt man in mässig concentrirter Kalilauge auf und leitet durch die alkalische Lösung Kohlensäure, bis sie nicht mehr absorbirt wird und doppelt kohlensaures Kalium sich ausscheidet. Man extrahirt sodann von Neuem mit Aether, trennt den Aether durch Filtriren von festen, darin suspendirten, amorphen Massen und verdunstet denselben. Der Rückstand wird im luftverdünnten Raume destillirt und das dabei resultirende Destillat unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes der fractionirten Destillation bei gewöhnlichem Luftdrucke unterworfen. Aus dem bei $280—300^{\circ}$ übergehenden Oele scheiden sich bei wochenlangem Stehen Krystalle ab. Nimmt die Krystallisation nicht mehr zu, so bringt man den Brei auf poröse Thonplatten, welche die öligen Antheile aufsaugen. Gewöhnlich ist nach ein bis zwei Tagen der feste Körper davon soweit befreit, dass man zum Umkrystallisiren desselben aus siedendem Wasser schreiten kann. Man gewinnt dadurch weisse, bei 115° schmelzende

Nadeln, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen und aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt werden.

Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung eine tief blauviolette Farbenreaction hervor. Erwärmt man die wässrige Lösung mit etwas mehr Eisenchlorid, so scheidet sich eine krystallinische, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Substanz aus, welche von Alkalilauge leicht aufgenommen wird und bei 320° noch nicht schmilzt.

Die angeführten Eigenschaften des bei 115° schmelzenden Körpers sind die des Acetovanillons, als welches er auch durch die nachstehenden analytischen Zahlen charakterisirt wird:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	65.06	64.95
H ₁₀	10	6.01	6.32
O ₃	48	28.92	—
	166	100.00	

Die auf dem erläuterten Wege erhaltenen Ausbeuten an reinem Acetovanillon sind wenig befriedigende; die hartnäckig anhaftenden öligen Verunreinigungen, welche vielleicht von einem gleichzeitig gebildeten Isomeren des Acetovanillons herrühren, erschweren ungemein die Reindarstellung des letzteren.

466. Ferd. Tiemann: Ueber Isoeugenol, Diisoeugenol und Derivate derselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXI; eingegangen am 1. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Das Isoeugenol C₆H₃(CH : CH¹ : CH₃)(OCH₃³)(OH⁴) ist zuerst von Kraaz und mir¹⁾ durch Abspaltung von Kohlensäure aus Homoferulasäure C₆H₃(CH : C . CH₃¹ . CO₂H)(OCH₃³)(OH⁴) dargestellt worden.

Die Muttersubstanz des bei einem Oxydationsprocess gebildeten Acetovanillons C₆H₃(CO¹CH₃)(OCH₃³)(OH⁴) könnte ein nach der Formel

C₆H₃ $\left(\begin{array}{l} \text{C} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) (\text{OCH}_3)^3 (\text{OH})^4$ constituirtes Isomeres des Eugenols sein.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2063.