

sorten, welche mir vorgelegen haben und gutem Parakautschuk in ihren Eigenschaften auch in Bezug auf die daraus gewonnenen Vulkanisationsprodukte vollständig gleich kamen, gesehen, so würde er sich wohl kaum in oben erwähnter Weise geäußert haben. Allerdings wurden sie mit Hilfe eines Zusatzes gewonnen. Selbst wenn diese künstlichen Kautschuksorten auch gewisse Mengen des isomeren Kautschuks beigemischt enthalten haben sollten, würde ein solcher Umstand nach meiner Ansicht für ihre praktische Verwertung ohne jede Bedeutung sein.

Meinen Assistenten, Hrn. Dr. Evers und Hrn. Dr. Klebahn, die mich bei dieser Untersuchung bestens unterstützt haben, danke ich herzlich.

100. C. Harries: Über das Homo-vanillin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. Mai 1915.)

Vor kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Reinhold Haarmann¹⁾ das Homovanillin als ein dickes Öl beschrieben, welches nach den Analysenresultaten noch nicht ganz rein erschien. Wir nahmen an, daß diese Verunreinigung durch etwas Peroxyd verursacht war. Bei weiterer Untersuchung hat sich gezeigt, daß letztere Vermutung nicht zutreffend ist, wahrscheinlich enthält es noch etwas Vanillin.

Es hat sehr viel Schwierigkeiten gemacht, den Körper im krystallisierten Zustand und analysenrein zu gewinnen, da sich die schwerlösliche Bisulfitverbindung hierzu nicht eignet. Um dies Ziel zu erreichen, wurde das früher beschriebene Öl einer mehrfachen sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum mit kleiner Kolonne unterworfen, wobei die bei 105–106° unter 0.25 mm Druck übergehenden Anteile allmählich beim Stehen in Winterkälte zu einer harten, weißen, strahligen Krystallmasse erstarrten. Nunmehr ließen sich sämtliche Fraktionen, auch die bedeutend niedriger siedenden Vorläufe, leicht durch Impfen in krystallinischen Zustand überführen, und auch die durch Reduktion des Eugenol-ozonids neu bereiteten Präparate, welche nur zweimal im Hochvakuum destilliert waren, erstarrten jetzt beim Impfen vollkommen.

Die Krystallmasse wird zur weiteren Reinigung zunächst in Schwefelkohlenstoff unter gelindem Erwärmen gelöst, beim Erkalten

¹⁾ B. 48, 39 [1915].

scheidet sich an der Oberfläche ein dickes, rötliches, gefärbtes Öl ab, von dem man mechanisch trennt. Beim Einstellen der Mutterlauge hiervon in Kältemischung krystallisiert das Homovanillin in schönen Nadeln aus, welche sodann aus Tetrachlorkohlenstoff mehrfach umkrystallisiert werden. Hierbei schießen glänzend weiße, dicke Prismen oder Blätter an, deren Schmelzpunkt konstant bei $50-50.5^{\circ}$ liegt. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz bestätigte ihre Reinheit.

0.1530 g Sbst.: 0.3657 g CO_2 , 0.0818 g H_2O . — 0.1275 g Sbst.: 0.3050 g CO_2 , 0.0677 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 65.10, H 6.02.
Gef. » 65.19, 65.24, » 5.98, 5.94.

Auch das reine Homovanillin ist ein sehr empfindlicher Körper, der beim Destillieren im Vakuum ungenau (ähnlich wie Vanillin, aber etwas höher) unter 0.4 mm Druck etwa bei $116-118^{\circ}$ siedet und dann sofort krystallinisch erstarrt; es sublimiert aber nicht so leicht wie Vanillin. Bei jedem Destillieren hinterbleibt ein dickölgiger Rückstand. Das erwähnte dicke, rötliche Öl, welches sich beim Umkrystallisieren aus der Lösung oben abscheidet, liefert beim Fraktionieren im Hochvakuum wieder krystallisiertes Homovanillin neben einem sirupösen Rückstand. Während das dicke rötliche Öl schon stark in der Kälte reduziert, verändert das krystallisierte gereinigte Homovanillin in der Wärme Fehlingsche Lösung nur mäßig. Es wird von den meisten Lösungsmitteln leicht; mit Ausnahme von Petroläther und Wasser, aufgenommen, letztere lösen erst in der Wärme. Spuren von Säuren oder Alkalien bewirken schnell Verharzung, und es ist deshalb jetzt zu verstehen, warum alle früheren Versuche, diesen Körper darzustellen, fehlgeschlagen sind.

Der Geruch der reinen Substanz ist angenehmer, blumenartiger, aber schwächer als der des Vanillins, vielleicht/vanille-ähnlicher.

Da in der früheren Mitteilung die Derivate wie *p*-Nitrophenylhydrazon, Oxim und Semicarbazon aus dem noch nicht reinen öligen Aldehyd bereitet beschrieben wurden, habe ich diese Verbindungen mit Hilfe des ganz reinen Produktes von neuem dargestellt und ihre Schmelzpunkte kontrolliert. Hierbei konnten die früheren Angaben bestätigt werden, nur das *p*-Nitrophenylhydrazon schmolz um 3° höher, bei 154.5° .

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Reinhold Haarmann, der mich bei diesen Versuchen auf das Sorgsamste unterstützte, danke ich herzlich.