

Karl Freudenberg und Om P. Garg

## Notiz über Vanillin und einige seiner Umwandlungsprodukte

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Eingegangen am 8. August 1968)

Auf der Suche nach einem anderen Weg für die Herstellung des Vanillins-[<sup>14</sup>CHO] wird käufliche Veratrumsäure über das Chlorid zum Veratrumaldehyd reduziert und dieser durch Aluminiumbromid zu einem Gemisch von Vanillin mit wenig Isovanillin, Protocatechualdehyd und Veratrumaldehyd entmethyliert, aus dem Vanillin mit einer Ausbeute von 53% gewonnen wird.

Zur Glucosidierung wird unter Abwandlung des Verfahrens von *Robertson* und *Waters*<sup>1)</sup> das Vanillin mit Silberoxid und Acetobromglucose in wenig Chinolin in der Kälte umgesetzt. Das acetylierte Glucosid wird mit überschüssiger Malonsäure kondensiert. Auf Veratrumsäure bezogen werden durchschnittlich 40% an Tetraacetylglucoferulasäure gewonnen. Für die Umwandlung in Coniferin ist die Reduktion des Säurechlorids mit Natriummethoxyborhydrid nach *Fuchs*<sup>2)</sup> am meisten zu empfehlen (Ausb. 63%). Bezogen auf die Veratrumsäure werden 25% d.Th. an Coniferin gewonnen.

### Beschreibung der Versuche

**Veratrumaldehyd:** 4 g *Veratrumsäure* werden mit 10 ccm *Oxalylchlorid* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das überschüss. Oxalylchlorid wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand im Exsiccator über Phosphorpentoxid und Kaliumhydroxid aufbewahrt und in 10 ccm Tetrahydrofuran und 5 ccm Diäthylenglykoldimethyläther unter Stickstoff gelöst. Unter Kühlung bei  $-80^{\circ}$  wird innerhalb von 2 Stdn. die Lösung von 5.6 g *Lithium-tris-[tert.-butyloxy]-aluminiumhydrid* in 40 ccm Diäthylenglykoldimethyläther tropfenweise zugegeben. Wenn nach Entfernung des Kältebades die Raumtemperatur erreicht ist, werden 5 g tiefgekühltes Eis in kleinen Portionen eingetragen und danach festes CO<sub>2</sub>, bis die Temperatur wieder  $-45^{\circ}$  erreicht hat. Dann wird einige Stdn. weitergerührt, bis 0° überschritten sind. Jetzt wird mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, im Filtrat der Äther abgedampft und die zurückbleibende Flüssigkeit auf einer Säule von Silikagel (80 × 4 cm) mit Benzol/Aceton (80 : 20 Vol.) gereinigt. Ausb. an *Veratrumaldehyd* 72%. Als Nebenprodukt tritt *Veratrumsäure* auf.

**Vanillin:** Die Mischung von 8 g *Aluminiumbromid*, 100 ccm Benzol und 2.2 g *Veratrumaldehyd* wird gekocht, bis nach etwa 15 Stdn. durch Dünnschichtchromatographie kein Veratrumaldehyd mehr festgestellt wird. Das gekühlte Reaktionsgemisch wird mit 50 g Eis und 30 ccm 2*n* HCl versetzt, die Benzolschicht getrocknet, die wäßr. Schicht mehrmals mit Äther extrahiert und dieser mit dem Benzol vereinigt. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers wird die Benzollösung auf Silikagel (80 × 5 cm) mit Benzol/Aceton/Ameisensäure (90 : 2.5 : 5 Vol.) chromatographiert. Die Fraktionen, die das *Vanillin* enthalten, werden mit

<sup>1)</sup> *A. Robertson* und *R. B. Waters*, J. chem. Soc. [London] 1930, 2729.

<sup>2)</sup> *W. Fuchs*, Chem. Ber. 88, 1825 (1955).

Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und wiederholt mit wenig 2*n* NaOH ausgeschüttelt, diese wird angesäuert und mehrmals mit wenig Äther extrahiert. Der Äther wird bei gewöhnlichem Druck abgedampft und der noch ätherfeuchte Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 82°. Die Ausbeute beträgt, bez. auf Veratrumaldehyd, 70–75%, auf Veratrum-säure im Mittel 53%. Nebenprodukte sind Isovanillin und Protocatechualdehyd.

*Tetraacetylglucovanillin*: 1.4 g *Vanillin*, 4 g frisch hergestelltes und getrocknetes *Silberoxid* und 8 g *Acetobromglucose* werden in einer gekühlten Reibschale bei 1–2° mit 8 ccm frisch über Bariumoxid i. Vak. destilliertem Chinolin in der Schale im Kühlraum verrieben. Die nahezu erstarrte Masse wird außerhalb des Kühlraums trocken abgestellt und nach einer Stunde mit 30 ccm Eisessig verrieben, mit 100 ccm Wasser versetzt und mehrmals mit Essig-ester extrahiert. Nach Abdampfen i. Vak. wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 143–144°, Ausb. 40%, bez. auf Veratrum-säure.

*Tetraacetylglucoferulasäure*: Die Lösung von 4.25 g *Tetraacetylglucovanillin*, 2 g *Malon-säure* und 3 Tropfen Piperidin in 15 ccm Pyridin wird zuerst 60 Min. auf 55°, dann 180 Min. auf 85° erhitzt. Das Gemisch wird unter Zugabe von Benzol i. Vak. eingedampft und auf einer Silicagelsäule mit Aceton/Eisessig/Wasser (50:50:3 Vol.) chromatographiert. Die Säure wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 207°, Ausb. 80%, bez. auf Tetra-acetylglucovanillin, und 32% auf Veratrum-säure.

[355/68]