

## Über Isovanillin.

Von Dr. Rudolf Wegscheider.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1882.)

Bei dem Versuche, Opiansäuremethyläther aus opiansaurem Kali, Jodmethyl und Alkohol durch Erhitzen in zugeschmolzener Röhre auf 110—120° darzustellen, hatte ich einen dunklen Syrup erhalten, welcher bei der trockenen Destillation eine Substanz gab, die einer vorläufigen Analyse nach als ein Isomeres des Vanillins angesehen werden musste.<sup>1</sup> Zunächst überzeugte ich mich, dass opiansaures Kali beim Erhitzen mit Alkohol selbst bis 180° unverändert bleibt. Daher war anzunehmen, dass die Bildung eines mit Vanillin isomeren Körpers aus opiansaurem Kali und Jodmethyl, resp. die Abspaltung der Carboxyl- und einer Methylgruppe durch die Entstehung von Jodwasserstoff bewirkt wurde; und zwar konnte entweder die Abspaltung der Carboxyl- und Methylgruppe gleichzeitig stattgefunden haben, oder es konnte sich zuerst Methylnoropiansäure gebildet haben, welche dann beim Erhitzen in Kohlensäure und das Isomere des Vanillins zerfiel. Es ergab sich daraus die Nothwendigkeit, einerseits die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Opiansäure insbesondere in verdünnter Lösung zu untersuchen, anderseits das Verhalten der Methylnoropiansäure beim Erhitzen zu studiren.

Über die Einwirkung concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure haben bereits Matthiessen und Foster<sup>2</sup> gearbeitet; sie erhielten dabei Methylnoropiansäure. Ich habe den Versuch mit der Absicht, speciell nach dem Isovanillin zu suchen,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. 1882. S. 356.

<sup>2</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, S. 333.

wiederholt, indem ich 5 Grm. Opiansäure mit 20<sup>cem</sup> rauchender Salzsäure einschloss und 4 $\frac{1}{2}$  Stunden auf 100° erhitzte. Beim Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser schied sich ein chokoladebraunes, in Kalilauge und Alkohol sehr lösliches, aus der alkoholischen Lösung durch Äther fällbares Pulver ab. Dasselbe wird einer weingeistigen Lösung durch Kochen mit Thierkohle entzogen; die ammoniakalische Lösung wird durch BaCl<sub>2</sub> gefällt. Die von dieser Substanz abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Ausschütteln nur Methylnoropiansäure, welche durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform, Verwitterbarkeit, Eisenchloridreaction etc. identificirt wurde. Die ausgeschüttelte Lösung wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Dieser nahm ein neutrales Kalisalz auf, in Wasser leicht lösliche Krystallwarzen, welche mit Eisenchlorid eine violette, durch Sodalösung in roth überführbare Färbung, mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag geben. Durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther erhält man eine in Wasser sehr lösliche, bei 140 bis 142° schmelzende und mit Eisenchlorid in wässriger Lösung sich blau färbende Säure. Hiedurch wurde das Salz als methylnoropiansaures Kali erkannt. Da dieses noch nicht beschrieben ist, habe ich den Krystallwasser- und Kaligehalt bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde das Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so gelbliche zarte verfilzte Nadeln mit schwachem Seidenglanz. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, welches noch nicht bei 100°, wohl aber bei 120° entweicht. Beim Trocknen ist darauf zu achten, dass die genannte Temperatur nicht überschritten wird, da sonst Zersetzung eintritt.

I. 0.2426 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.0750 Grm. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Kalium in Proc.

Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> KO <sub>5</sub> +2aq
13.88	14.44

II. 0.3270 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0.0405 H<sub>2</sub>O. Die so erhaltene wasserfreie Substanz (0.2865 Grm.) lieferte 0.1024 Grm. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

In Procenten:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für <math>C_9H_7KO_5 + 2aq</math></u>
$H_2O$	12·39	13·33
	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für <math>C_9H_7KO_5</math></u>
K	16·05	16·67

Andere Substanzen waren nicht nachweisbar.

Was die Einwirkung verdünnter Halogenwasserstoffsäuren auf Opiansäure anbelangt, so liegt nur eine Notiz von Liebermann und Chojnacki vor,<sup>1</sup> der zufolge beim Erhitzen von Opiansäure mit ganz verdünnter Salzsäure auf 200° unter Kohlensäureentwicklung mehrere gut krystallisirende einfachere Säuren entstehen. Ich habe nun die Einwirkung verdünnter Salzsäure bei circa 170° untersucht und dabei das Isomere des Vanillins (Isovanillin) erhalten. Die besten Resultate habe ich erhalten, als ich 4 Grm. Opiansäure mit 30<sup>cem</sup> Wasser und 8<sup>cem</sup> Salzsäure vom spec. Gewicht 1·196 3 Stunden auf 160—170° erhitzte. Beim Öffnen der Röhre war Druck bemerkbar; der Röhreninhalt bestand aus einem Gemenge dunkler und fast farblosener Krystallaggregate und einer rothgelben Flüssigkeit. Es wurde filtrirt und die Krystalle mit Wasser gekocht. Hierbei blieb eine in Alkohol grösstentheils lösliche schwarze Masse zurück, welche nicht weiter untersucht wurde. Das hellrothe Filtrat hievon wurde durch Kochen mit Thierkohle fast vollständig entfärbt.

Beim Eindampfen krystallisirt Isovanillin heraus. Beim weiteren Eindampfen erhält man eine geringe Menge unveränderter Opiansäure. Die letzte Fraction gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, wohl in Folge der Bildung einer Spur von Protokátechualdehyd. Der durch Filtriren von den Krystallen getrennte flüssige Röhreninhalt wurde eingedampft, von auskrystallisirender Opiansäure filtrirt und erschöpfend (achtmal) mit Äther ausgeschüttelt. Krystallisirt man den Ätherrückstand aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle um, so erhält man etwas Isovanillin. Die Mutterlauge hievon gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit erwies sich als

<sup>1</sup> Berichte d. deutsch. chem. Ges. IV, S. 196.

fast frei von organischer Substanz. Wendet man eine verdünntere Salzsäure an (gleichgiltig, ob die Verdünnung durch Vermehrung des angewendeten Wassers oder Verminderung der Salzsäure hervorgebracht wird), so bleibt die Opiansäure grösstentheils unverändert. Erhöhung der Temperatur auf 170—185° erhöht die Menge der schwarzen Substanz; vermehrt man gleichzeitig auch die Salzsäure, so erhält man hauptsächlich eine kohlige Masse, aus der weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Absublimiren Isovanillin zu erhalten ist. Wendet man die angegebenen Mengen der Materialien an und erhitzt fünf Stunden auf 170°, so geht eine erhebliche Menge Protokatechualdehyd in den Äther. Die Substanz wurde durch Auflösen in kaltem Wasser und Filtriren von schmierigen Producten, dann nach dem Vorgang von Fittig und Remsen<sup>1</sup> durch Umkrystallisiren aus heissem Toluol gereinigt. Das so erhaltene gelbliche Krystallpulver schmolz bei 151°, war sehr löslich in Wasser, reducirte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Eisenchlorid eine grüne, durch Sodalösung erst in violett, dann in weinroth überführbare Färbung, zeigte also die Eigenschaften des Protokatechualdehyds.

0·2043 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4505 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0817 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
C	60·14	60·87 Proc.
H	4·44	4·35 „

Der Umstand, dass bezüglich des Kohlenstoffes ein etwas zu niedriger Werth gefunden wurde, rührt wahrscheinlich von einer kleinen Menge von Protokatechusäure her, welche aus der die Opiansäure verunreinigenden Hemipinsäure entstand und natürlich während der Aufarbeitung beim Protokatechualdehyd blieb.

Bei keinem der mit verdünnter Salzsäure ausgeführten Versuche konnte Methylnoropiansäure isolirt werden.

Das Isovanillin bildet, aus Wasser umkrystallisirt, glasglänzende Säulen, welche bei 115° erweichen, bei 116—117°

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm. CLIX, S. 149.

schmelzen und krystallwasserfrei sind. Unreines Isovanillin krystallisirt auch in lanzettförmigen Blättchen. Es ist schwer ganz farblos zu erhalten; wenn aus einer fast farblosen Lösung Opiansäure und Isovanillin gleichzeitig auskrystallisiren, ist häufig die Opiansäure weiss, das Isovanillin gelb, wodurch das Auslesen der Isovanillinkrystalle sehr erleichtert wird. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, sehr leicht löslich in Chloroform und Essigäther, leicht in Alkohol, Äther, Methyl- und Amylalkohol, Eisessig, heissem Benzol und Xylol, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Aus der methylalkoholischen Lösung erhält man beim Verdunsten schöne flache Säulen; auch aus Äthylalkohol und Äther erhält man Säulen, aus Äther aber auch vier- oder sechsseitige Blätter. Aus der heissen Lösung in Benzol oder Xylol erhält man beim Abkühlen, aus Chloroform beim Verdunsten Krystallwarzen, welche aus Prismen zusammengesetzt sind. Durch langsames Auskrystallisirenlassen aus wässriger Lösung wurden messbare Krystalle erhalten, über welche Herr Prof. v. Lang, der die Güte hatte, sie zu untersuchen, Folgendes mittheilt:

Krystallsystem monosymmetrisch.

Elemente:  $a:b:c = 0.6370:1:0.9228$ ,  $ac = 96^{\circ}9'$ .

Beobachtete Flächen: 010, 001, 012, 110, 111.

Habitus: tafelförmig durch Vorherrschen der Fläche 010.

Spaltungsfläche: 101.

In Sodalösung ist das Isovanillin nicht wesentlich löslicher als in Wasser, dagegen unter Gelbfärbung leicht löslich in Ammoniak und besonders in Kalilauge. Aus der concentrirten alkalischen Lösung kann es durch Säuren ausgefällt werden. Beim Übergiessen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich gelb, dann gelbroth, und löst sich langsam, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei  $100^{\circ}$ ; beim Erhitzen bis zur Siedetemperatur der Schwefelsäure tritt eine blutrothe Färbung ein. Wie bereits früher angegeben, reagirt die wässrige Lösung neutral, und gibt mit Eisenchlorid oder Bleizucker keine Reaction. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte kaum, wohl aber beim Kochen.

Das Isovanillin ist in der Kälte geruchlos, verbreitet aber in der Wärme, z. B. beim Kochen der wässrigen Lösung, einen

angenehmen, an Vanille und Fenchel- oder Anisöl erinnernden Geruch. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt es einen stärkeren, an Vanille erinnernden aromatischen Geruch, sehr ähnlich dem der verbrennenden Opiansäure. Es sublimirt unter geringer Zersetzung; beim Abdestilliren der wässerigen Lösung ist es etwas, doch nicht erheblich flüchtig. Das Iovanillin gibt ebenso wie das Vanillin mit Alkalibisulfiten lösliche Doppelverbindungen. Es lässt sich der ätherischen Lösung durch Schütteln mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung entziehen. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther lässt es sich aus der Bisulfitlösung wieder abscheiden.

Die Verbrennung der Verbindung ergab folgendes Resultat.

0·1696 Grm. Substanz lieferten 0·3897 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·0813 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$
C	63·26	63·16
H	5·32	5·26

Tiemann und Will<sup>1</sup> haben bei der Oxydation der Acethes-peretinsäure nach Abspaltung der Acetylgruppe einen Aldehyd erhalten, den sie als Iovanillin ansprechen. Da sie von demselben nur angeben, dass seine Eigenschaften (insbesondere der Geruch) von denen des Vanillins durchaus verschieden seien, kann über die Identität dieser Verbindung mit meinem Iovanillin nicht geurtheilt werden.

Hält man die Entstehung des Iovanillins aus Opiansäure, den Umstand, dass bei weiterer Einwirkung der Salzsäure Protocatechualdehyd entsteht, und seine Verschiedenheit vom Vanillin zusammen, so kann kein Zweifel obwalten, dass ihm die Formel  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COH})_{(1)}(\text{OH})_{(3)}(\text{OCH}_3)_{(4)}$  zukommt. Es zeigt sich bei der Bildung des Iovanillins aus Opiansäure gerade so wie bei der Entstehung von Methylnoropiansäure aus Opiansäure und von Methylnorhemipinsäure aus Hemipinsäure, dass in der Opiansäure und Hemipinsäure in jenen Fällen, wo ein Methyl abgespalten

<sup>1</sup> Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV, S. 968.

wird, immer das zum Carboxyl in der Orthostellung befindliche Methoxyl angegriffen wird.

Bei den Versuchen, Methylnoropiansäure durch Erhitzen in Isovanillin überzuführen, ist es mir nicht gelungen, die Überführung glatt zu bewerkstelligen. Immerhin konnte jedoch beim Erhitzen der freien Methylnoropiansäure auf 170—185° etwas Isovanillin rein dargestellt werden. Es wurde durch die Eigenschaften, insbesondere Geruch und Schmelzpunkt (110—113°), identificirt. Auch beim Erhitzen des methylnoropiansauren Kalis tritt der Geruch des Isovanillins auf. Beckett und Wright<sup>1</sup> haben bereits versucht, Methylnoropiansäure mit Natronkalk zu destilliren. Sie erwarteten Vanillin zu bekommen, es trat aber Zersetzung ein.

---

<sup>1</sup> Jahresber. f. 1876, S. 809.