

**17. Ferd. Tiemann: Ueber eine Bildungsweise der Vanillinsäure und des Vanillins aus Eugenol, sowie über die Synthese der Ferulasäure.**

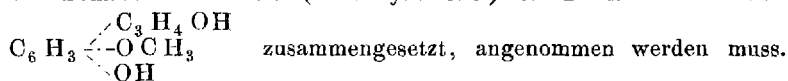
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXVII; eingegangen am 15. Januar.)

(Vorläufige Notiz.)

In dem am 20. December 1875 ausgegebenen Hefte von Liebig's Annalen (CLXXIX, 387) theilt Hr. Erlenmeyer unter Datirung vom Februar 1875 eine Arbeit des Hrn. M. Wassermann über die relative Constitution des Eugenols mit, welche bereits früher in den Sitzungsberichten der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften (1875, Heft I, 114) im Auszuge erschienen ist. In der in den Annalen publicirten Abhandlung wird hervorgehoben, dass durch Oxydation von Aethyleugenol neben Aethylmethylprotocatechusäure, welche, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, mit Aethylvanillinsäure identisch ist, ein nach Vanille riechender, krystallisirbarer Körper entsteht, und kündigt der Hr. Verfasser, indem er sich gleichzeitig auf die von Haarmann und mir angenommene Constitution des Coniferinspaltnungsproductes stützt, weitere Arbeiten an, welche auf den näheren Nachweis der zwischen Eugenol und Vanillin bestehenden Beziehungen abzielen.

In der im Januar in den Sitzungsberichten der K. Bayr. Akademie veröffentlichten Arbeit ist von der vanilleartig riechenden Verbindung nicht die Rede.

Nun habe ich in dem am 27. September vorigen Jahres zur Vertheilung gekommenen Hefte dieser Berichte S. 1131 und 1132 nachgewiesen, dass dem Spaltungsproducte des Coniferins die von Haarmann und mir früher angenommene Constitution nicht zukommt, sondern dass dasselbe ein aromatischer Alkohol (Coniferylalkohol) ist und nach der Formel



Ebendasselbst S. 1134 u. 1135 habe ich, gestützt auf die obige Formel und weitere Beobachtungen, unzweideutig darauf hingewiesen, dass Eugenol und Coniferylalkohol, welche beide der Protocatechureihe angehören, im engsten Zusammenhange (im Verhältniss von Kohlenwasserstoff zu Alkohol) stehen müssen. Ich hatte damals definitiv noch nicht bewiesen, dass die relative Stellung auch jeder einzelnen mit dem Benzolkern verbundenen Atomgruppe, also der Kohlenstoffseitenkette, der Methoxyl- und Hydroxylgruppe im Eugenol und Coniferylalkohol die nämliche ist. Die Führung dieses Nachweises, welcher mit der von Hrn. M. Wassermann in Aussicht genommenen weiteren Arbeit nahezu zusammenfällt, ist mir inzwischen bei einer in Gemeinschaft mit Hrn. Nagajosi Nagai ausgeführten Untersuchung in erwünschter Weise gelungen.

<sup>1)</sup> Ferd. Tiemann, diese Ber. VIII, 1130.

Um zu beweisen, dass die erwähnten relativen Stellungen im Eugenol und Coniferylalkohol dieselben sind, muss man entweder die eine dieser Verbindungen in die andere überführen oder durch Abbau aus beiden ein und denselben Körper darstellen, welcher neben der umgewandelten Kohlenstoffseitenkette die Methoxyl- und Hydroxylgruppe unverändert enthält. Soll Eugenol in der angegebenen Weise durch Oxydation abgebaut werden, so ist es nothwendig, die freie Hydroxylgruppe in demselben vor der Oxydation (Eugenol, für sich oxydirt, liefert, wie auch E. Erlenmeyer und Andere gefunden haben, ausser Essigsäure (Oxalsäure) und Kohlensäure keine fassbaren Producte) durch eine Atomgruppe zu verstopfen, welche während der Oxydation beständig, sich nach der Oxydation leicht wieder entfernen lässt. Diesen Anforderungen entsprechen die sehr fest haftenden Alkoholreste (Aethyl, Methyl etc.) nicht; wir haben daher und zwar mit Erfolg an Stelle der letzteren die leichter bewegliche Acetylgruppe eingeführt. Das durch Erhitzen von Eugenol mit Essigsäureanhydrid dargestellte Aceteugenol ist eine ölige, um 270° unzersetzt siedende, bei niederer Temperatur zu schönen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen erstarrende Flüssigkeit. Diese liefert bei der Oxydation in schwach saurer Lösung neben grösseren Mengen von Acetvanillinsäure kleinere Quantitäten von Acetvanillin, welche Körper durch Natriumhydrosulfidlösung und Aether unschwer von einander getrennt werden können. Die genannten Verbindungen gehen bei dem Erwärmen mit Kalilauge in Vanillinsäure, resp. Vanillin über. Die Bildung von Vanillin aus dem Spaltungsproduct des Coniferins ist bekannt. Der Nachweis der gleichen relativen Constitution des Eugenols, Coniferylalkohols, Vanillins u. s. f. ist somit geführt.

Mit der in einer früheren Mittheilung (diese Ber. VIII, 1135) schon erwähnten Umwandlung von Coniferylalkohol in Eugenol bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Die von Hrn. Wassermann beobachteten, nach Vanille riechenden Krystalle, welche ich ebenfalls in sehr kleiner Menge, aus dem gleichen Rohmaterial dargestellt, bereits in der Hand gehabt habe, können nur Aethylvanillin sein und sind nach meinen Versuchen am besten durch saures schwefligsaures Natrium zu reinigen.

Um weiter zu entscheiden, in welcher bestimmten Stellung die Hydroxyl-, sowie die Methoxylgruppe im Eugenol u. s. f. zur Kohlenstoffseitenkette steht, muss eine der zuerst genannten Gruppen entfernt werden, ohne dass dadurch gleichzeitig irgend eine andere Veränderung im Molekül eintritt. Dies erscheint bei den bislang besprochenen, mit dem Vanillin in bestimmter Beziehung stehenden Körpern schwierig, ja fast unmöglich. Nachdem ich gemeinschaftlich mit Hrn. B. Mendelsohn<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass auch Kreosol zur Protocatechurerei-

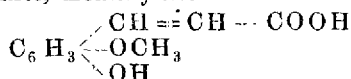
<sup>1)</sup> Ferd. Tiemann u. Benno Mendelsohn, diese Ber. VIII, 1136.

gehört, haben wir uns mit der Untersuchung dieser einfacher zusammengesetzten und daher beständigeren Verbindung nach der angedeuteten Richtung hin beschäftigt und hoffen so zur Lösung des angedeuteten Problems zu gelangen.

### Synthese der Ferulasäure.

Noch habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Nagajosi Nagai eine von Hrn. Erlenmeyer<sup>1)</sup> früher ausgesprochene Vermuthung experimentell bestätigen können, nach welcher Ferulasäure in bestimmter Beziehung zur Zimmtsäure stehen soll.

Lässt man nämlich auf das Natriumsalz des Vanillins Essigsäureanhydrid in gleicher Weise einwirken, wie dies Perkin bei dem Natriumsalicylaldehyd gethan hat, so erhält man einen cumarinartigen Körper, der vorläufig Vanillincumarin genannt werden soll. Das Vanillincumarin geht bei dem Kochen mit Kalilauge in eine Säure über, welche sich beim Vergleich mit aus Asafödit dargestellter Ferulasäure als identisch mit letzterer erwies. Die nach der Formel  $C_{10}H_{10}O_4$  zusammengesetzte Ferulasäure muss nach dieser Bildungsweise als hydroxylirte, methoxylirte Zimmtsäure



oder als Methylkaffeesäure aufgefasst werden. Die Ferulasäure ist höchst wahrscheinlich die dem Coniferylalkohol entsprechende Säure.

Ueber die im Vorhergehenden kurz erwähnten Arbeiten werde ich mir erlauben, der Gesellschaft später ausführlichere Mittheilungen zu machen.

### 18. E. Baumann: Ueber Sulfosäuren im Harn.

(Vorläufige Mittheilung aus dem physiol. chem. Institut zu Strassburg i. E.

(Vorgetragen von Hrn. v. Mering.)

Vor Kurzem machte ich die Mittheilung<sup>2)</sup>, dass im Harn gepaarte Schwefelsäuren vorkommen, deren Menge im Harn der Pflanzenfresser sehr bedeutend ist und im Pferdeharn meist mehr beträgt als die Menge der Schwefelsäure, welche in Form von Sulfaten ausgeschieden wird. Im Hunde- und Menschenharn sind dieselben ebenfalls normale Bestandtheile, aber ihre Menge ist darin viel geringer als im Pferdeharn.

Diese „gepaarten Schwefelsäuren“ wurden nun durch die weitere Untersuchung als Sulfosäuren erkannt; dieselben sind stärkere Säuren

<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer, Göttinger Zeitschrift f. Chemie 1866, 476.

<sup>2)</sup> Archiv f. Physiol. XII, 69.