

hat, dass dabei dieselben Produkte entstehen, wie bei der Fäulniss<sup>1)</sup>. Indol ist an der betreffenden Stelle allerdings nicht erwähnt, allein es wäre doch in der That sehr auffallend, wenn alle Produkte gleich wären und nur das Indol dabei fehlen sollte. Dass bei den Versuchen von Hüfner mit Pankreasferment Indolbildung nicht beobachtet ist, bestreite ich natürlich nicht — es fehlt aber mitunter auch bei der Bacterienfäulniss. Uebrigens habe ich Hüfner nur insofern citirt, als er das eiweissspaltende Ferment aus Geweben rein dargestellt hat. Ich selbst habe Indolbildung mit Pankreasferment ohne alle Bacterien und zwar schon nach Verlauf einiger Stunden beobachtet; aber wenn ich auch diese gelegentlichen Beobachtungen nicht urgiren will, so finden sich Stützen für meine Ansicht in neueren von Hoppe selbst oder unter seiner Leitung ausgeführten Arbeiten<sup>2)</sup>: ich erwähne die Indolbildung aus Fibrin unter Aether, der mit Sicherheit jede Mitwirkung geformter Elemente ausschliesst, ferner die Indolbildung aus Eiweiss beim Erhitzen mit Wasser auf 180°. Wie dem nun auch sei, mag das Indol im Darmkanal durch Bacterien entstehen oder durch das gelöste Ferment des Pankreas, soviel ist sicher, dass in den Geweben selbst Indol entsteht und man kann daraus in der That auf Aehnlichkeit dieser Spaltung mit Fäulniss schliessen, wenn auch der Ausdruck „beide Processe identisch sind“ zuviel sagen mag (vergl. auch hierüber die angeführten Arbeiten Hoppe-Seyler's).

Ich benutze die Gelegenheit noch, um nachzutragen, dass M. Jaffe schon früher Indigobestimmungen im Harn bei Fleischkost ausgeführt hat, was ich zu meinem Bedauern übersehen habe: auch Jaffe hat ziemlich reichliche Indigoausscheidung bei Fleischfütterung beobachtet und constatirt, dass es auch beim Hungern nicht verschwindet<sup>3)</sup>.

## 120. Ferd. Tiemann: Ueber die der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVI; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

In No. 3, Seite 273 des laufenden Jahrganges dieser Berichte publicirt Hr. E. Erlenmeyer unter dem Titel: „Ueber Vanillinbildung aus Eugenol“ eine kurze Notiz.

Der Hr. Verfasser theilt darin mit, 1) dass ihm die von mir veröffentlichten Abhandlungen und vorläufigen Notizen über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille, über Vanillinsäure, über eine synthetische Bildungsweise des Vanillins etc., über Coniferylalkohol etc., so wie über eine Bildungsweise der Va-

<sup>1)</sup> Tübing. med. chem. Unters. Hft. IV.

<sup>2)</sup> Pflüger's Annal. Bd. XII, Hft. 1.

<sup>3)</sup> Med. Centralbl. 1872, S. 480.

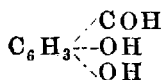
nillinsäure und des Vanillins aus Eugenol in vieler Beziehung schwer oder gar nicht verständlich seien. Er führt an 2) dass bei geeigneter Behandlung von Eugenolkalium mit Kaliumpermanganat, ja vielleicht auch mit Kaliumhydrat allein, Vanillin gewonnen werden könne, in dem gleichzeitig, wahrscheinlich als Zwischenproduct zwischen Eugenol und Vanillin, ein einige Grade über 100 schmelzendes Polymeres des Eugenols entstehe, und spricht 3) den Wunsch aus, dass es ihm überlassen werden möchte, das Studium des Eugenols und der von ihm angedeuteten Beziehungen desselben zu anderen Körpern auch experimentell zu Ende zu führen.

Die erste Mittheilung ist ihrem ganzen Charakter nach eine rein persönliche und nicht sowohl an die chemische Gesellschaft als an meine Adresse gerichtet. Obgleich ich nun trotz eines regen Verkehrs mit einer grossen Anzahl von Fachgenossen bis jetzt von keiner anderen Seite auf Unklarheiten in meinen Publicationen aufmerksam gemacht worden bin, so glaube ich doch, aus der von Hrn. Erlenmeyer so scharf betonten Schwer- oder Unverständlichkeit meiner Abhandlungen folgern zu müssen, dass ich mich an einigen Stellen derselben nicht ganz so klar, so allgemein verständlich für das wissenschaftliche Publicum, wie ich es beabsichtigte, ausgedrückt habe. Indem ich Hrn. Erlenmeyer für die mir gemachte Mittheilung meinen verbindlichen Dank sage, kann ich nicht umhin, meinem Bedauern Ausdruck zu geben, dass derselbe die ihm unverständlich erscheinenden Punkte nicht näher hat bezeichnen wollen.

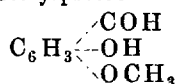
Unter den einmal obwaltenden Verhältnissen glaube ich etwa Versäumtes nicht anders nachholen, etwaige Undeutlichkeiten nicht besser aufklären zu können, als indem ich die Gesellschaft um die Erlaubniss bitte, die bislang bei der Untersuchung des Vanillins und der damit verwandten Körper von meinen Freunden und mir erhaltenen, in verschiedenen Abhandlungen zerstreut niedergelegten Resultate nochmals im Zusammenhange kurz darlegen zu dürfen.

#### Coniferin und die durch Abbau desselben darstellbaren Verbindungen.

Zunächst erinnere ich daran, dass das nach der Formel  $C_{16}H_{22}O_8$  zusammengesetzte Glucosid Coniferin bei der Einwirkung von Emulsin unter Aufnahme eines Mol. Wasser in Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  und ein krystallisiertes Spaltungsproduct  $C_{10}H_{12}O_3$  zerfällt, und das letztere bei der Oxydation Vanillin  $C_8H_8O_3$  und Essigsäure resp. Acetaldehyd liefert; Vanillin wird durch Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck in Chlormethyl und Protocatechualdehyd:



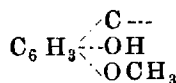
zerlegt und dadurch als Methylprotocatechualdehyd:



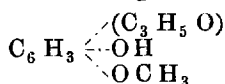
charakterisirt.

Die Moleculargrösse des Coniferins  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$  und des krystallisirten Spaltungsproductes  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  wurde in üblicher Weise aus den oben angeführten einfachen Zersetzungsproducten derselben geschlossen; der einzige für die Bestimmung der Moleculargrösse ausserdem zur Verfügung stehende Weg, nämlich der durch die Dampfdichtbestimmung blieb bei den obigen Verbindungen ausgeschlossen, weil dieselben nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Es ist jedoch durchaus kein Grund vorhanden, etwa ein Multiplum der obigen Formeln als Moleculargrösse des Coniferins und seines Spaltungsproductes anzunehmen; denn bei dem eingehenden Studium dieser Verbindungen ist keine einzige Beobachtung gemacht worden, welche mit der aus den Zersetzungsproducten gefolgerten einfachen Moleculargrösse auch nur im Entferntesten in Widerspruch steht.

Da das Coniferinspaltungsproduct  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  bei der Oxydation in Vanillin übergeht, so muss in demselben ein Vanillinrest:

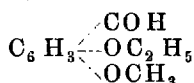


enthalten sein und die übrigen das Molecul dieser Verbindung zusammensetzenden Elemente ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) können nur, mit dem C dieses Vanillinrestes verbunden, in einer Seitenkette vorhanden sein, so zwar, dass die sich aus dieser Betrachtung ergebende Constitutionsformel des Coniferinspaltungsproductes die folgende Gestalt annimmt:



Der Umstand, dass das Spaltungsproduct wie das Vanillin beim Zusammentreffen mit Basen einfache Phenolsalze zu bilden vermag, steht mit der Annahme dieser Formel völlig in Einklang; die Bildung von Vanillin aus dem Spaltungsproducte beruht nach derselben auf einer einfachen Oxydation der Seitenkette und findet so eine durchaus natürliche Erklärung.

Eine früher von Haarmann und mir gemachte Annahme, dass das Spaltungsproduct des Coniferins der Aethyläther des Vanillins



sei, wurde hinfällig, als der eine von uns die nach der zuletzt angeführten Formel zusammengesetzte Verbindung synthetisch dargestellt und als vollständig verschieden von dem Coniferinspaltungsproduct

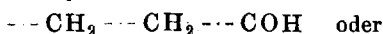
erkannt hatte; sie wurde hinfällig, als wir bei der Untersuchung anisolarer (phenetolarer) Verbindungen immer mehr die Erfahrung machten, dass in denselben die am Benzolkern haftenden Alkoholreste ( $\text{OCH}_3$ ) ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) bei Einwirkung oxydirender Agentien nicht verändert werden.

Die die Seitenkette des Coniferinspaltungsproductes zusammensetzenden Elemente  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$  können, wie ich früher gezeigt habe, in dreifach verschiedener Weise, entweder

1) zu einem Ketonreste:



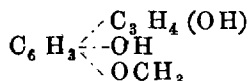
2) zu einem Aldehydreste:



3) zu einem Alkoholreste:

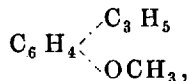


gruppiert sein. Die ersten beiden Möglichkeiten sind auszuschliessen, weil das Spaltungsproduct durchaus keine der charakteristischen Eigenschaften und Umsetzungen der keton- oder aldehyd-artigen Verbindungen zeigt, und es bleibt somit nur die dritte Annahme übrig, dass dasselbe eine nach der Formel:

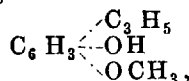


zusammengesetzte alkoholische Verbindung sei. Ich habe aus diesem Grunde dem Spaltungsproduct den Namen Coniferylalkohol gegeben.

Dem Alkoholrest  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})$  entspricht der ungesättigte Kohlenwasserstoffrest  $\text{C}_3\text{H}_5$  oder  $\text{---CH=CH---CH}_3$ , d. i. ein Propylenrest, welcher häufig in Verbindung mit dem Benzolrest  $\text{C}_6\text{H}_5$  vorkommt. Das Anethol



und wie neuerdings Erlenmeyer und Wassermann<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, auch das Eugenol



sowie sämtliche Glieder der Zimmtsäuregruppe sind Derivate des Kohlenwasserstoffs Phenylpropylen.

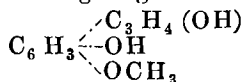
Die meisten der sich von dem Phenylpropylen ableitenden Körper sind dadurch ausgezeichnet, dass sie mit grosser Leichtigkeit in polymere Verbindungen übergehen und dass sie durch Oxydation

<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer, Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie 1875, Heft 1, S. 114. — Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, S. 387.

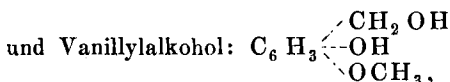
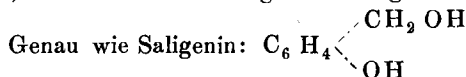
der Seitenkette neben Säuren auch grössere Mengen von Aldehyden liefern.

Diese für die Abkömmlinge des Phenylpropylens so charakteristischen Eigenschaften findet man in ausgesprochener Weise bei dem Coniferylalkohol wieder. Derselbe polymerisirt sich ohne äussere Veranlassung bereits bei längerem Aufbewahren, giebt bei der Oxydation eine aldehydartige Verbindung (Vanillin); kurz an seiner Zugehörigkeit zu den Derivaten des Phenylpropylens kann nicht gezweifelt werden.

Die in diesem Falle einzig mögliche Formel:

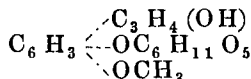


charakterisirt den Coniferylalkohol als einen aromatischen Alkohol, welcher zugleich Phenol ist, und in der That stimmt sein chemisches Verhalten, wie ich bereits in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> betont habe, mit dieser Auffassung vollständig überein.

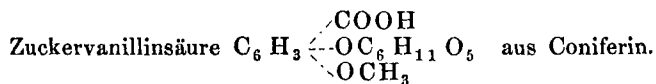


die einzigen ausserdem bekannten aromatischen Alkohole gleicher Art, löst derselbe sich leicht und unverändert in alkalischen Flüssigkeiten auf. Genau wie bei diesen, ja noch weit leichter, entsteht beim Erhitzen seiner wässrigen oder schwach alkoholischen Lösung mit verdünnten Mineralsäuren unter Wasserspaltung eine amorphe, in Wasser unlösliche Verbindung, für welche ich den Namen Coniferetin vorschlage.

Das Coniferin selbst kann als eine ätherartige Verbindung aufgefasst werden, als Coniferylalkohol, in welchem der Wasserstoff des Benzolhydroxyls durch den Zuckerrest  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$  vertreten ist. Man kann daher die Zusammensetzung des Coniferins durch die folgende Formel:



wiedergeben. Dass der Coniferylalkohol- und Zuckerrest in der That an der aus der obigen Formel ersichtlichen Stelle zusammenhaften, erhellt aus der von Reimer<sup>2)</sup> und mir aufgefundenen Bildung von



<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, S. 1133.

<sup>2)</sup> Ibid. 515.

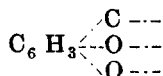
### Verbindungen der Vanillin- und Coniferylreihe.

Die Untersuchung des Coniferins hat somit zwei neue Verbindungen kennen gelehrt, einen Aldehyd, den Vanillinaldehyd, und einen Alkohol, den Coniferylalkohol.

Jedem Aldehyd entspricht aber eine Säure, ein Alkohol und ein Kohlenwasserstoff, jedem Alkohol entspricht ein Kohlenwasserstoff, und wenn derselbe ein primärer ist, auch ein Aldehyd und eine Säure. Von dem Augenblicke an, in welchem die Natur des Vanillins und Coniferylalkohols klar erkannt war, musste ich mir daher die Aufgabe stellen, die Verbindungen, welche nach dem soeben Gesagten in naher Beziehung zu Vanillin und Coniferylalkohol stehen, aufzusuchen, und es ist mir im Verein mit meinen Freunden gelungen, diese Aufgabe fast vollständig zu lösen.

Um das erstrebte Ziel zu erreichen, mussten die von der Theorie angedeuteten Glieder der Vanillin- und Coniferylreihe dargestellt werden; gleichzeitig aber lag es uns ob, auf bereits erforschten benachbarten Gebieten nach Gliedern dieser Reihen zu suchen.

Die hierher gehörigen Verbindungen sind sämtlich Glieder der Protocatechurereihe, insofern sie alle den Protocatechusäurerest:



enthalten. Bei allen ist die freie Affinität des einen der beiden Sauerstoffatome dieses Restes durch Wasserstoff, die des anderen durch Methyl gesättigt und es können hier je nach der relativen Stellung der Methoxyl- und Hydroxylgruppe zu der Kohlenstoffseitenkette je zwei isomere Verbindungen entstehen, wie dies die von Reimer und mir nachgewiesene<sup>1)</sup> Existenz zweier verschiedener Monomethylprotocatechusäuren darthut. Die eine dieser Säuren ist die im Folgenden mehrfach erwähnte, durch Oxydation von Vanillin, Coniferin u. s. f. dargestellte Vanillinsäure (Schmelzpunkt 207°, nicht 211°, wie früher angegeben), die andere<sup>2)</sup> die aus der Dimethylprotocatechusäure durch Methylabspaltung erhaltene Monomethylprotocatechusäure (Schmelzpunkt 250°). Ueber die absolute Stellung, welche die Methoxyl- und Hydroxylgruppen in diesen beiden Säuren der Kohlenstoffseitenkette gegenüber einnehmen, sind wir zur Zeit noch im Dunkeln; welches aber auch immer diese Stellung sei, soviel ist klar, dass man nur solche Substanzen als Glieder der Coniferyl- und Vanillinreihe ansprechen darf, in denen die Methoxyl- und Hydroxylgruppen sich genau in derselben Stellung zu der Kohlenstoffseitenkette wie in der Vanillinsäure befinden.

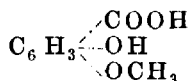
<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 514.

<sup>2)</sup> Letztere Säure ist neuerdings auch durch Zersetzen der Methylnorhemipinsäure erhalten worden. [Diese Berichte IX, 72.]

Die der Vanillinreihe angehörigen Verbindungen unterscheiden sich von denen der Coniferylreihe dadurch, dass die ersteren als Abkömmlinge des Toluols  $C_6H_5 \cdots CH_3$ , die zweiten als Abkömmlinge des Phenylpropylens  $C_6H_5 \cdots C_3H_5$  aufzufassen sind.

*Künstlich dargestellte Verbindungen.*

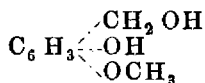
*Vanillinsäure*  $C_8H_8O_4$ . Vanillin geht wie alle Aldehyde in die entsprechende Säure, Vanillinsäure<sup>1)</sup>)



über, wenn man dasselbe in feinvertheiltem Zustande längere Zeit der Einwirkung der Luft preisgibt.

Behandelt man Vanillin in Lösung mit oxydirenden Agentien, so wird es entweder kaum verändert oder vollständig zerstört. Nur bei sehr vorsichtigem Manipuliren und bei Anwendung sehr schwacher Oxydationsmittel kann auch auf letzterem Wege Vanillinsäure dargestellt werden. Diese Erscheinung, welche mehr oder weniger alle phenolartigen Substanzen zeigen, nöthigt zu der Annahme, dass Oxydationsmittel unter nahezu gleichen Bedingungen oxydirend auf vorhandene Seitenketten und zerstörend auf den durch die eingetretene Hydroxylgruppe seiner Widerstandsfähigkeit beraubten Benzolkern einwirken.

*Vanillylalkohol*  $C_8H_{10}O_3$ . Lässt man lange Zeit (Monate hindurch) Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur auf Vanillin in wässriger Lösung einwirken, so erhält man eine hellgelb gefärbte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Neutralisirt man dieselbe vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so geht die hellgelbe Farbe in eine schwach röthliche über und das früher beschriebene Hydrovanillin<sup>2)</sup>)  $C_{16}H_{18}O_6$  beginnt auszukrystallisiren. Nach zweitägigem Stehen hat sich dasselbe fast vollständig abgeschieden. Schüttelt man die davon abfiltrirte Flüssigkeit nunmehr mit Aether und lässt die durch Abdestilliren concentrirten Aetherauszüge, welche, wenn man genügend vorsichtig neutralisirt hat, farblos sind, verdunsten, so bleiben schöne, dicht sternförmig gruppirte, kaum gefärbte Krystalle zurück, welche durch die Elementaranalyse als Vanillylalkohol



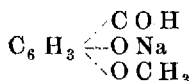
erkannt wurden. Die Substanz löst sich unschwer schon in kaltem, noch leichter in heissem Wasser oder Alkohol und krystallisirt bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 509.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1125.

langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in weissen, prismatischen Krystallen wieder aus. Die reine Substanz schmilzt bei 103 bis 105°, erweicht jedoch schon bei etwas niedriger Temperatur. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll rothvioletter Farbe auf. Bei Einwirkung oxydirender Agentien wird sie in Vanillin zurückverwandelt.

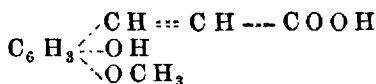
*Ferulasäure*<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{10}O_4$ . Digerirt man das Natriumsalz des Vanillins



mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat 4–5 Stunden lang im Oelbade am aufsteigenden Kühler bei 150–160°, so erhält man, wie Hr. N. Nagai und ich gefunden haben, eine beim Erkalten fast vollständig erstarrende Masse. Entfernt man daraus das Natriumacetat und das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Digeriren mit Wasser, so bleibt eine zähflüssige, nach längerer Zeit immer mehr erstarrende Substanz zurück. Dieselbe löst man in Aether und entfernt aus der ätherischen Lösung das bei der Reaction gleichzeitig gebildete Acetovanillin durch Schütteln mit Natriumhydrosulfatlösung. Aus letzterer kann, nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure, durch Ausschütteln mit Aether reines, bei 77° schmelzendes, wie Vanillin in Nadeln krystallisirendes Acetovanillin gewonnen werden. Die vom Acetovanillin auf obigem Wege befreite ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen unreines Vanillincumarin  $C_{10}H_8O_3$ . Dasselbe wird durch Waschen mit Alkohol, in welchem sich die harzigen Verunreinigungen leichter als das Vanillincumarin lösen, und durch häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig in reinem Zustande gewonnen. Kocht man diese Verbindung mit alkoholischer Kalilauge, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols eine Salzmasse, deren wässrige Lösung, mit Schwefelsäure angesäuert, an Aether Ferulasäure abgibt. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und kann durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel in reinem Zustande gewonnen werden. Dieselbe wurde bei einem genauen Vergleich mit aus Asafoetida dargestellter Ferulasäure, sowie durch die Elementaranalyse unzweifelhaft als solche erkannt. Die Ferulasäure beider Darstellungsweisen schmilzt bei 168–169° und nicht bei 153–154°, wie dies in den meisten Lehrbüchern angegeben ist. Sie kann ihrer Bildung nach nur als methoxylirte, hydroxylirte Zimmtsäure aufgefasst werden und ist ihre Zusammensetzung durch die Formel:

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 54.





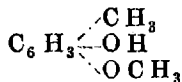
auszudrücken. Sie ist ein Derivat des Phenylpropylens. Die am Benzolkern haftenden Gruppen: Hydroxyl und Methoxyl, nehmen im Molecül derselben genau die nämliche Stellung zu der Kohlenstoffseitenkette wie im Vanillin ein; die Ferulasäure ist daher unzweifelhaft ein Glied der Coniferylreihe.

*Bereits bekannte, neuerdings als Glieder der Vanillin- und Coniferylreihe charakterisirte Verbindungen.*

Wie ersichtlich, ist es gelungen, die dem Vanillin entsprechende Säure, den dazugehörigen Alkohol, sowie die Säure der Coniferylreihe, die Ferulasäure, darzustellen. Letztere ist bereits seit langer Zeit bekannt und hätte daher mit voller Berechtigung auch unter den im Folgenden beschriebenen Verbindungen aufgezählt werden können.

*Kreosol.*  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Indessen hatte man nicht vermocht, durch vollständige Reduction der Seitenkette des Vanillins die Substanz zu gewinnen, in welcher der Aldehydrest des Vanillins in die Methylgruppe übergegangen ist.

Dieselbe kann nur nach der Formel:



zusammengesetzt sein. Eine Verbindung von dieser Formel, welche seit langer Zeit als Abkömmling des Toluols bekannt und von Mendelsohn<sup>1)</sup> und mir als Glied der Protocatechusäurereihe charakterisirt worden ist, existirt aber: eine solche Verbindung ist das im Buchenholztheer vorkommende Kreosol.

Es kam nur noch darauf an, festzustellen, ob sich das Methoxyl und Hydroxyl des Kreosols in der nämlichen relativen Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie im Vanillin befinden oder nicht.

Diese Frage war durch Umwandlung des direct am Benzolkern haftenden Methylrestes in eine Carboxylgruppe zu beantworten; es musste dabei entweder Vanillinsäure oder die bei 250° schmelzende isomere Monomethylprotocatechusäure entstehen.

Die directe Oxydation führte, wie man bei der Phenolnatur des Kreosols erwarten durfte, zu keinem Resultate. Hr. Mendelsohn und ich haben daher alsbald versucht, die Verbindung während der Oxydation vor dem vollständigen Zerfallen in gleicher Weise zu schützen, wie ich dies in einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> für

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1136.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 52.

Eugenol beschrieben habe, indem wir nämlich den Wasserstoff der Benzolhydroxylgruppe gegen Acetyl vertauschten.

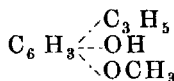
Reines bei 220° siedendes Kreosol wurde zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetkreosol, eine um 245° siedende Verbindung, übergeführt.

Das in verdünnter Essigsäure fein zertheilte Acetkreosol wurde bei 50–60° mit Kaliumpermanganatlösung (1:10) versetzt und das Ganze von Zeit zu Zeit tüchtig durchgeschüttelt. Zu der vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit fügte man Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction und dampfte danach auf ein geringes Volum ein.

Die concentrirte Lösung gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure beim Schütteln mit Aether an letzteren eine Säure ab, welche durch den Schmelzpunkt, die Elementaranalyse und durch Ueberführung in Protocatechusäure als Vanillinsäure erkannt wurde. Die Bildung derselben bedarf kaum einer Erklärung; die aus Acetkreosol zuerst entstandene Acetvanillinsäure wird durch die hinzugefügte Natronlauge beim Eindampfen zersetzt und in Vanillinsäure übergeführt.

Im Kreosol befinden sich also die Gruppen: Hydroxyl und Methoxyl in derselben Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie im Vanillin, das Kreosol ist daher in der That die gesuchte Verbindung.

*Eugenol.*  $C_{10}H_{12}O_2$ . Besser als bei dem Vanillin ist die vollständige Reduction der Seitenkette bei dem Coniferylalkohol gelungen. Ich habe bereits früher mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Coniferylalkohol sehr kleine Mengen eines Oels erhalten werden. Dieses Oel kann seiner Bildung nach kaum etwas anderes als ein in der Seitenkette reducirter Coniferylalkohol sein, d. i. also die Verbindung, welche zu dem Coniferylalkohol in dem gleichen Verhältniss steht, wie z. B. der Kohlenwasserstoff Aethan zum Aethylalkohol. Dieselbe muss nach der Formel:



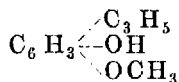
zusammengesetzt sein. Die bislang erhaltenen Mengen der ölartigen Verbindung sind jedoch leider so gering, dass es mir noch nicht gelungen ist, die Zusammensetzung derselben durch die Analyse zu controliren.

Allein das erhaltene Oel zeigt eine charakteristische Eigenschaft und deutet dadurch scharf die Richtung an, welche man bei dem Aufsuchen des soeben erwähnten Gliedes der Coniferylreihe einzuschlagen hat. Das Oel besitzt nämlich einen ausgesprochenen Eugenolgeruch.

Die Constitution des Eugenols ist durch die bereits citirte Untersuchung von Erlenmeyer und Wassermann weiter aufgeklärt

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1185.

worden. Diese Forscher haben gezeigt, dass das Eugenol sowohl ein Abkömmling des Phenylpropylens, als auch der Protocatechusäure ist, und dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel:



ausgedrückt werden muss.

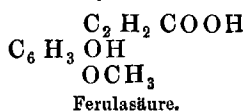
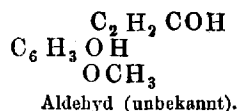
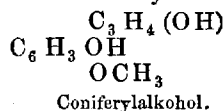
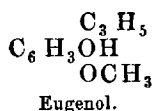
Diese Formel ist aber genau die der gesuchten Substanz; die oben erwähnten Beziehungen des Eugenols sind genau die, welche die fragliche Verbindung besitzen muss, und wie beim Kreosol war auch beim Eugenol nur noch die Frage experimentell zu beantworten, ob sich die Methoxyl- und Hydroxylgruppe darin in der nämlichen relativen Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie im Vanillin befinden oder nicht. Wie aus der von mir veröffentlichten Notiz erhellt, ist es Herrn Nagai und mir gelungen, das Eugenol in Vanillinsäure und Vanillinsäure überzuführen und somit als die Verbindung festzustellen, welche dem Coniferylalkohol gegenüber, so weit seine Alkoholnatur in Betracht kommt, die Rolle des Kohlenwasserstoffs spielt. Die Vermuthung, dass das aus dem Coniferylalkohol in geringer Menge dargestellte, noch nicht analysirte Oel Eugenol sei, wird dadurch fast bis zur Gewissheit gesteigert.

Bei der Umwandlung des Eugenols in Vanillinsäure und Vanillin haben Hr. Nagai und ich genau denselben Weg eingeschlagen, welcher von Hrn. Mendelsohn und mir bei der Ueberführung von Kreosol in Vanillinsäure verfolgt wurde. Wir haben zunächst das in der zuletzt citirten Abhandlung kurz beschriebene Acetegenol dargestellt und dieses in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Verdampft man die saure Lösung direct, so resultirt bei dem Ausziehen der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten concentrirten Lösung mit Aether zunächst ein Gemisch von Acetvanillin und Acetvanillinsäure; übersättigt man dagegen die Lösung vor dem Eindampfen schwach mit Natronlauge, so erhält man später Vanillin und Vanillinsäure. Die genannten Körper sind als solche durch die Schmelzpunktsbestimmung, durch die Ueberführung der acetylirten in die entacetylirten Verbindungen und die Vanillinsäure auch durch die Elementaranalyse scharf charakterisirt worden.

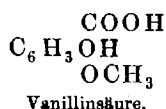
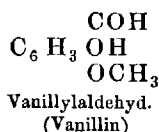
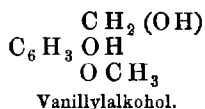
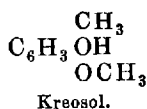
Wenn man die Oxydation in stark saurer Lösung vornimmt und einen Ueberschuss von Kaliumpermanganat anwendet, so entsteht aus dem Eugenol eine in Wasser verhältnissmässig leicht lösliche, prachtvoll krystallisirte Verbindung, welche mit Schwefelsäure eine rothviolette Reaction giebt und sich dadurch wie auch durch grössere Löslichkeit in Wasser von der Acetvanillinsäure unterscheidet. Mit der genauen Feststellung der Natur dieses Körpers, wie auch der Bedingungen, unter denen er sich bildet, sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Im Vorhergehenden sind die bis jetzt aufgefundenen, hauptsächlich Verbindungen der Coniferyl- und Vanillinreihe beschrieben worden; um die Beziehungen zwischen den beiden Reihen und den einzelnen Gliedern derselben klar hervortreten zu lassen, sind diese Verbindungen im Folgenden innerhalb der oben genannten Reihen nochmals zusammengestellt.

#### Coniferylreihe:



#### Vanillinreihe:



Coniferylalkohol und Ferulasäure sind danach nichts als verschiedene Oxydationsstufen des Eugenols; Vanillylalkohol, Vanillylaldehyd und Vanillinsäure nichts als verschiedene Oxydationsstufen des Kreosols, und was endlich das Verhältniss der Coniferylreihe zu der Vanillinreihe anbetrifft, so spiegeln sich in demselben die sehr klaren Beziehungen der Zimmtsäurereihe zu der Benzoesäurereihe wieder.

Wie die Glieder der Zimmtsäurereihe bei der Oxydation in Benzaldehyd und Benzoesäure übergehen, so werden die sämtlichen Glieder der Coniferylreihe (auch Ferulasäure, von der dies noch nicht besonders bemerkt ist) unter gleichen Bedingungen in Vanillin und Vanillinsäure umgewandelt; nur etwas schwieriger, weil die in denselben vorhandene Benzolhydroxylgruppe störend bei der Oxydation der Seitenkette einwirkt. Es empfiehlt sich daher bei allen diesen Verbindungen die Benzolhydroxylgruppe vor der Oxydation gegen eine Acetoxygruppe auszutauschen.

Aus der obigen Zusammenstellung und den im Vorhergehenden gegebenen Erläuterungen erhellt aber auch, nach welcher Richtung eine weitere Untersuchung der der Coniferylreihe angehörigen Körper wünschenswerth erscheint. Versuche, welche auf die Darstellung der Ferulasäure und des noch unbekannten Aldehyds der Coniferylreihe aus Eugenol und Coniferylalkohol abzielen, Versuche, durch welche die Umwandlung der Glieder der Coniferylreihe in wasserstoffreichere, sich nicht mehr von Phenylpropylen, sondern vom Phenylpropyl

ableitende Verbindungen angestrebt wird, und welche bei dem Eugenol von den HH. Erlenmeyer und Wassermann bereits ausgeführt sind, beanspruchen weiteres Interesse, und hoffe ich über die Resultate derselben bald berichten zu können.

Der Coniferylalkohol, dessen Seitenkette nach der Formel:



zusammengesetzt angenommen werden muss, da ein Anhaften des Alkoholhydroxyls in der durch die Formel  $\text{--- CH} \equiv \text{C(OH) --- CH}_3$  ausgedrückten Weise im hohen Grade unwahrscheinlich erscheint, welcher danach voraussichtlich ein primärer Alkohol ist, wird als solcher nichtsdestoweniger erst durch die Umwandlung in Ferulasäure vollständig festgestellt werden.

Der Coniferylalkohol, ja selbst das Coniferin nimmt, wenn man den einen oder das andere längere Zeit feucht in feinvertheiltem Zustande der Einwirkung der Luft aussetzt, einen angenehmen, vom Vanillin durchaus verschiedenen Geruch an, welcher vielleicht von dem unter diesen Umständen gebildeten Aldehyd der Coniferylreihe herrührt.

Die Protocatechusäure, von der sämmtliche hier in Betracht kommende Substanzen Derivate sind, kann je nach den verschiedenen synthetischen Darstellungsweisen als hydroxylierte Methoxybenzoësäure oder als hydroxylierte Paroxybenzoësäure aufgefasst werden.

Um die chemische Natur der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen völlig klar zu stellen, ist es daher nothwendig, eine experimentelle Beantwortung für die Frage zu suchen, ob dieselben paramethoxylierte, metahydroxylierte, oder umgekehrt parahydroxylierte, metamethoxylierte Benzoësäureabkömmlinge sind.

Gelingt es, von einer der obigen Verbindungen nachzuweisen, dass dieselbe, z. B. die Methoxylgruppe, in der Para- oder Metastellung zur Seitenkette enthält, so ist dadurch der gleiche Nachweis auch bei allen übrigen, die Methoxyl- und Hydroxylgruppen stets in derselben relativen Stellung zur Seitenkette enthaltenden Gliedern der obigen beiden Reihen geführt.

Nachdem Marasse<sup>1)</sup> nachgewiesen hatte, dass Guajacol bei der Ueberleiten über erhitzten Zinkstaub in Anisol übergeht und nachdem Mendelsohn und ich das Kreosol als das in der Kohlenstoffseitenkette vollständig reducirte Glied der Vanillinreihe erkannt hatten, erschien die Lösung auch dieser Aufgabe nicht mehr allzuschwierig. Hr. Mendelsohn und ich sind damit beschäftigt, grössere Mengen reinen Kreosols darzustellen, und hoffen wir in gleicher Weise, wie Marasse aus Guajacol Anisol erhalten hat, aus Kreosol den Methyläther entweder des Para- oder Metakresols darstellen zu können.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 66.

In der oben erwähnten kurzen Notiz bespricht Hr. Erlenmeyer auch die Darstellung von Vanillin aus Eugenol und kommt damit auf eine von mir<sup>1)</sup> bereits vor einigen Wochen veröffentlichte Bildung des Vanillins zurück. Hr. Erlenmeyer bedient sich allerdings eines von dem von mir beschriebenen etwas abweichenden Darstellungsverfahrens; derselbe oxydirt das Kaliumsalz des Eugenols, während ich die Acetylverbindung desselben anwende. Auf dem ersten Blick ersieht man, dass der von Hrn. Erlenmeyer eingeschlagene Weg der directere ist. Ebenso begreiflich ist es aber auch, dass meine Freunde und ich die einfache Methode zuerst versucht und nur deshalb das zweite complicirtere Verfahren gewählt haben, weil dabei Klippen, an denen das erstere scheiterte, glücklich umschifft werden. Vor länger als einem Jahre haben Hr. Reimer und ich eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um aus dem Kaliumsalz des Eugenols in ganz gleicher Weise, wie Hr. Erlenmeyer dies angiebt, Vanillin zu gewinnen. Auch wir haben dabei deutlich nach Vanille riechende Oxydationsproducte des Eugenols erhalten; aber es ist uns nicht gelungen, aus denselben reines, durch die Analyse fassbares Vanillin zu isoliren. Wir haben die Veröffentlichung der soeben erwähnten Versuche unterlassen, weil das Auftreten eines Geruches uns an und für sich nicht als ein genügender Anhaltspunkt erschien, um daraus mit Bestimmtheit die Bildung irgend einer Verbindung zu folgern. Heute, wo durch weitere Versuche die Möglichkeit der Umwandlung von Eugenol in Vanillin nachgewiesen ist, zweifeln auch wir nicht mehr daran, dass der von uns früher beobachtete Vanillegeruch von entstandenem Vanillin herrührte. Da aber das von Hrn. Nagai und mir aufgefundenen Verfahren die Darstellung von reinem Vanillin leicht gestattet, während die zweite Methode, welche Hr. Erlenmeyer anwendet, uns nur sehr kleine Mengen der stets noch unreinen Verbindung geliefert hat, so glauben wir dem ersteren den Vorzug geben zu müssen.

Was nun den von Hrn. Erlenmeyer schliesslich geäusserten Wunsch anbetrifft, ihm den experimentellen Nachweis der zwischen Eugenol und Vanillin bestehenden Beziehungen zu überlassen, so bedaure ich, denselben nicht erfüllen zu können, da dieser Nachweis, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich sein wird, von meinen Freunden und mir bereits geführt ist. Dabei erlaube ich mir zu bemerken, dass die im Januar 1875 von Hrn. Erlenmeyer veröffentlichte Untersuchung des Eugenols uns bei Ausführung unserer Arbeiten die dankenswerthesten Anhaltspunkte gewährt hat. Dass uns aber nicht der Vorwurf treffen kann, durch etwaige Bemerkungen des Hrn. Erlenmeyer über zwischen Eugenol und Vanillin bestehende Beziehungen zu unserer

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 52.

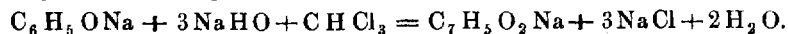
Arbeit veranlasst zu sein, erhellt aus der Thatsache, dass Hr. Erlenmeyer zum ersten Male<sup>1)</sup> in dem im December 1875 erschienenen Hefte von Liebig's Annalen diese Beziehungen erwähnt, während die von mir<sup>2)</sup> herrührende, den Zusammenhang von Eugenol mit Coniferylalkohol und daher auch mit Vanillin scharf betonende Abhandlung bereits im Juli desselben Jahres veröffentlicht worden ist.

## 121. K. Reimer: Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mischt man Phenol und Chloroform mit einem Ueberschuss von Alkalilauge (man wendet auf je 1 Mol. Phenol und Chloroform am besten 4 Mol. Natriumhydrat an), so tritt beim Schütteln nach einiger Zeit, rascher bei gelindem Erwärmen eine heftige Reaction ein, welche man durch Abkühlen mässigen muss. Man steigert schliesslich die Temperatur, um die Reaction zu Ende zu führen und destillirt danach das unzersetzte Chloroform ab. Setzt man nun eine starke Säure hinzu, so scheidet sich ein Oel aus, welches deutlich den Geruch der salicyligen Säure zeigt und welches mit Wasserdämpfen leicht übergeht. Das auf letztere Weise gereinigte Product giebt mit saurem schwefligsaurem Natrium eine schwerlösliche, krystallisirbare Verbindung und kann so vom anhaftenden unveränderten Phenole befreit werden. Aus der Natriumhydrosulfitverbindung scheidet verdünnte Schwefelsäure ein Oel ab, welches nach dem Trocknen genau bei dem Siedepunkt des Salicylaldehyds destillirt. Dasselbe wurde durch die Elementaranalyse, so wie durch das charakteristische Verhalten gegen Eisenchlorid (violette Färbung) und Natriumhydrat (gelbe Färbung) unzweifelhaft als salicylige Säure erkannt.

Die im Vorstehenden beschriebene Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Versuche mit anderen Phenolen haben ergeben, dass die obige Reaction eine allgemeinere ist; aus Cresol erhält man z. B. unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls einen Aldehyd, mit dessen Reindarstellung ich zur Zeit noch beschäftigt bin. Dadurch ist aber auch die Frage aufgeworfen, ob vierfach und zweifach halogensubstituirte Methane ( $\text{CCl}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  resp.  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  oder  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ) in analoger Weise wie Chloroform wirken. Der bei der grossen Anzahl

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 387.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1135.