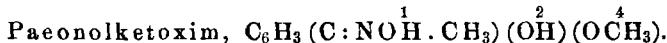


## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>15</sub>	180	70.31	69.83	—
H <sub>16</sub>	16	6.25	6.75	—
N <sub>2</sub>	28	10.94	—	10.89
O <sub>2</sub>	32	12.50	—	—
	256	100.00		



Eine alkoholische, mit etwas überschüssigem Hydroxylamin versetzte Lösung von Paeonol wird einige Tage sich selbst überlassen. Beim Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser scheidet sich das gebildete Ketoxim in feinen Nadeln ab. Es ist in heissem Wasser leicht löslich, fast garnicht in kaltem Wasser und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol wird es leicht, schwer von Ligroin aufgenommen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>9</sub>	108	59.66	59.23	—
H <sub>11</sub>	11	6.08	6.36	—
N	14	7.73	—	8.06
O <sub>3</sub>	48	26.53	—	—
	181	100.00		

## 468. Ferd. Tiemann: Ueber Acetovanillon.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXVIII; eingegangen am 1. Oktober; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor einer Reihe von Jahren habe ich<sup>1)</sup> in einer unter dem Titel: »Zur Kenntniss der Glieder der Protocatechureihe« veröffentlichten Abhandlung die damals bekannten, zu der Protocatechusäure in naher Beziehung stehenden Verbindungen zusammengestellt. Ein Theil derselben ist von mir aufgefunden worden, und es ist mir vergönnt gewesen, bei einem anderen Theile dieser Körper zur Aufklärung ihrer chemischen Constitution und ihrer Stellung im chemischen System in Etwas beizutragen. Vor und nach der erwähnten Veröffentlichung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 659.

ist das bezeichnete Gebiet von anderen Forschern ebenfalls bearbeitet worden; aber auch ich habe dasselbe im Laufe der Jahre nicht aus den Augen verloren und habe die Universitätsferien benutzt, um die in meinem Laboratoriums-Journale verzeichneten einzelnen Notizen für die Berichte zu den folgenden Mittheilungen zusammenzustellen, welche darauf abzielen, die früher veröffentlichten Beobachtungen zu präzisiren und zu ergänzen.

Bei dem Niederschreiben der Mittheilungen gedenke ich mit wehmüthiger Dankbarkeit der thatkräftigen Unterstützung, welcher ich mich bei diesen Arbeiten von Seiten meines verstorbenen Freundes, Dr. Karl Köhler, zu erfreuen gehabt habe.

Einige der dabei untersuchten Verbindungen entstehen nur in sehr geringen Mengen, andere sind äusserst schwer zu isoliren. Bei einzelnen ist eine genaue Charakterisirung erst dadurch gelungen, dass Herr Dr. Karl Köhler sich mit hingebender Ausdauer der Mühe unterzogen hat, selbst Versuche, deren Ausfall im Laboratorium nur geringe Aussicht auf weitere Erfolge eröffnet hatte, in den Werkstätten der Herren Haarmann & Reimer in Holzminden im grösseren Maassstabe vielfach zu wiederholen.

Das trifft auch bei dem in dieser Mittheilung abgehandelten Acetovanillon zu.

Aus dem Gemenge verschiedener Verbindungen, welche bei der Oxydation des Aceteugenols entstehen, sind, wie ich in Gemeinschaft mit Nagai<sup>1)</sup> dargethan habe, nach vorgenommener Entacetylierung  $\alpha$ -Homovanillinsäure, Vanillinsäure und Vanillin ohne allzugrosse Schwierigkeiten zu isoliren. Die genannten drei Substanzen sind indessen keineswegs die einzigen Oxydationsproducte des Aceteugenols. Wie man die Bedingungen bei der Oxydation des letzteren auch gestalten mag, immer entstehen dabei beträchtliche Mengen unerquicklicher Harze, deren Bildung, wie es scheint, nicht zu vermeiden ist, wenn der Abbau auf die Kohlenstoffseitenkette beschränkt und eine weitgehende Auflösung des Aceteugenolmoleküls in Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure möglichst vermieden werden soll.

Die Harze bleiben im Aether zurück, nachdem man den Aether auszügen das Vanillin durch Natriumbisulfit und die gebildeten Säuren durch Sodalösung entzogen hat.

Ich habe mich lange Zeit vergeblich bemüht, die chemische Natur dieser Harze, welche bei der trocknen Destillation Guajacol als einzig fassbare Verbindung lieferten, weiter aufzuklären; schliesslich ist es gelungen, daraus wenigstens eine gut charakterisirte chemische Verbindung, das hierunter beschriebene Acetovanillon, abzuscheiden.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 52 und 419 und ebendaselbst X, 201.

Die Harze werden zu dem Ende unter Zusatz von Calcium- oder Magnesiumcarbonat zur Abstumpfung anhaftender Mineralsäuren mit der fünffachen Menge Wassers wiederholt ausgekocht. Die Wasserauszüge werden durch Schütteln mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung behandelt man mit saurem, schwefligsaurem Natrium, um daraus kleine Mengen vorhandenen Vanillins zu entfernen, destillirt alsdann den Aether ab und wäscht den ölichen Rückstand wiederholt mit kaltem Wasser. Unterwirft man ihn danach bei einem Druck von circa 15 mm der Destillation im luftverdünnten Raume, so geht bei 230—250° ein Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt.

Man gewinnt auf diese Weise circa 1 pCt vom Gewicht der Harze an rohem Acetovanillon.

Die rohe Verbindung lässt sich nunmehr durch directe Destillation im Kohlensäurestrome weiter reinigen und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol in rosa gefärbten Krystallen gewonnen. Behufs Abtrennung der hartnäckig anhaftenden färbenden Materie löst man die Krystalle in Natronlauge und sättigt diese Lösung mit Kohlensäure. Dabei scheidet sich der grössere Theil des Acetovanillons als farblose Krystallmasse ab. Schüttelt man den Krystallbrei mit Aether aus, so geht in denselben nur die farblose Verbindung über, während in der wässerigen Lösung die färbenden Beimengungen zurückbleiben. Durch Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus siedendem Wasser, Alkohol oder Benzol wird das Acetovanillon in Gestalt langer Prismen erhalten, welche bei 115° schmelzen, unter Atmosphärendruck bei 295—300° und unter einem Druck von 15—20 mm bei 233—235° unzersetzt sieden. Bei vorsichtigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern lässt der Körper sich leicht sublimiren. Er besitzt einen nur schwachen, wenig charakteristischen Geruch. Die angestellten Elementaranalysen haben ergeben, dass die procentische Zusammensetzung des Acetovanillons der Formel  $C_9H_{10}O_3$  entspricht.

Dass diese Formel auch die Molekularformel des Acetovanillons ist, folgt aus einer nach der Methode von V. Meyer im Anthracendampf vorgenommenen Dampfdichtebestimmung, bei welcher das auf Wasserstoff bezogene Gasvolumengewicht des Acetovanillons zu 81 gefunden wurde, während die obige Formel 83 verlangt. Das Acetovanillon verdampft indessen nur langsam bei der Siedetemperatur des Anthracens; andere Versuche gaben abweichende Resultate, die Dampfdichtebestimmung des Acetovanillons auf dem angegebenen Wege bot mithin nicht genügende Garantien für die erforderliche Zuverlässigkeit dar. Ich bin daher den HHrn. Will und Bredig zu bestem Dank dafür verpflichtet, dass sie die Richtigkeit der obigen Dampfdichte nach dem von ihnen ausgearbeiteten Verfahren zur Molekulargewichts-

bestimmung<sup>1)</sup> controlirt haben; dabei sind die folgenden Zahlen gefunden worden:

**Molekulargewicht des Acetovanillons in alkoholischer Lösung.**

Es bedeuten:

M das gesuchte Molekulargewicht,

p die Anzahl Gramme gelöster Substanz auf 100 g Alkohol,

s' die aus der Lösung verdunstete Menge } des Alkohols,

s'' die aus dem reinen Alkohol verdunstete } Grammen.  
Menge des Alkohols,

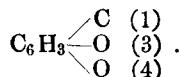
Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$M = \frac{46 p s'}{100 s''}.$$

p	s'	s''	M	
			beobachtet	berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
6.033	1.5852 g	0.0267 g	165	166
»	2.6935 »	0.0518 »	144	»
7.664	1.6440 »	0.0370 »	157	»
»	1.4178 »	0.0320 »	156	»
arithm. Mittel:			156	166. Diff.: 6 pCt.

Ueber die angegebene Molekulargrösse des Acetovanillons können nach diesen Bestimmungen Zweifel nicht mehr obwalten.

Das Acetovanillon wird durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt und enthält demnach im Molekül den Rest:



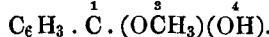
Es besitzt die Eigenschaften eines Phenols; im Molekül des Acetovanillons muss daher mindestens ein freies Phenolhydroxyl vorhanden sein. Das Zeisel'sche Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Methyl in Methoxylgruppen ergab die Anwesenheit einer Methoxylgruppe im Acetovanillon. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass ein Rest: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C.(OCH<sub>3</sub>)(OH) im Acetovanillon vorhanden ist. Damit im Einklang steht, dass das Natriumsalz des Acetovanillons bei der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1084.

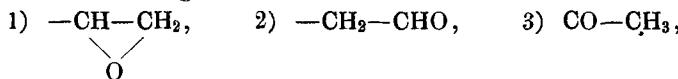
Behandlung mit Jodmethyl einen Monomethyläther des Acetovanillons liefert, welcher bei der Oxydation mit Chamäleonlösung in Veratrumsäure übergeführt wird.

Die bis jetzt erwähnten Versuche lassen es dagegen noch unentschieden, ob die Hydroxyl- oder die Methoxylgruppe des Acetovanillons in der Meta- bzw. Parabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette steht.

Das Acetovanillon geht unter der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid in Acetylacetovanillon über, welches unschwer zu Acetovanillinsäure zu oxydiren und schliesslich in Vanillinsäure umzuwandeln ist. Dadurch ist, wie von vornherein zu erwarten war, festgestellt, dass die Methoxyl- und Hydroxylgruppe des Acetovanillons sich in denselben relativen Stellungen zur Kohlenstoffseitenkette wie in der Vanillinsäure befinden, was die hierunter stehende Formel zum Ausdruck bringt:



Die Kohlenstoffseitenkette des Acetovanillons enthält 2 Kohlenstoff-, 3 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffatom; dieselben können darin in der durch die folgenden drei Formeln erläuterten Weise:



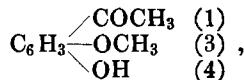
angeordnet sein.

Das Acetovanillon giebt ein sehr charakteristisches Oxim und ein wohl definirtes Phenylhydrazen; die erste Formel ist demnach auszuschliessen. Das isolirte Acetovanillon erweist sich als eine sehr beständige Verbindung; nach den über den äusserst unbeständigen Phenylacetaldehyd vorliegenden Erfahrungen war es von vornherein unwahrscheinlich, dass die Constitution der Seitenkette der zweiten Formel entspreche und dass das Acetovanillon das bislang von mir noch immer vergeblich gesuchte  $\alpha$ -Homovanillin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}} \cdot \text{OH})(\text{OCH}_3)(\text{OH})$  sei.

Trifft die dritte Formel zu, so liegt in dem Acetovanillon das gemischte Keton der Vanillinsäure und Essigsäure, das Methylvanillin-keton vor; die Verbindung muss in diesem Falle durch Destillation eines Gemenges aus vanillinsaurem und essigaurem Calcium zu erhalten sein. Der Versuch hat gezeigt, dass dieser Weg zum Ziele führt, obschon dabei nur geringe Ausbeuten erhalten werden. Die Auffassung des Acetovanillons als ein Keton ergiebt sich aber mit grösster Sicherheit auch aus dem Umstande, dass Guajacol sich mit Acetylchlorid zu dieser Verbindung condensiren lässt, welches Verfahren Nencki und Sieber<sup>1)</sup> zuerst zur Synthese von Phenolketonen benutzt haben.

<sup>1)</sup> Journal für prakt. Chemie [2], 23, 147.

Die Constitution des Acetovanillons entspricht demnach der Formel:



und das Acetovanillon steht zum Vanillin genau in demselben Verhältniss wie das Acetophenon zum Benzaldehyd. Dieser Analogie Rechnung tragend habe ich die Verbindung Acetovanillon genannt und ihre Derivate dementsprechend bezeichnet. Auffallend ist, dass eine Verbindung von dieser Zusammensetzung und Constitution einen so wenig ausgesprochenen Geruch besitzt.

Das Acetovanillon ist, wie ersichtlich, ein Isomeres des von W. N. Nagai dargestellten Paeonols.

Vanillin und Acetovanillon sind im reinen Zustande ziemlich beständige Verbindungen, aber unter der Einwirkung chemischer Agentien erleiden beide ziemlich leicht Veränderungen.

Ich habe vor einiger Zeit<sup>1)</sup> auf ein äusserst charakteristisches Verhalten des Vanillins gegen Eisenchlorid aufmerksam gemacht; es ist besonders bemerkenswerth, dass das Acetovanillon genau dasselbe Verhalten zeigt.

Wässrige Lösungen von Vanillin und Acetovanillon werden durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt; erwärmt man die Lösungen unter Hinzufügen von etwas mehr Eisenchlorid, so wird das Vanillin, indem 2 Moleküle 2 Wasserstoffatome verlieren, zu unlöslichem Dehydrodivanillin condensirt; eine genaue analoge Umwandlung erleidet das Acetovanillon, es geht unter gleichen Bedingungen in unlösliches Dehydriodiacetovanillon über.

Nach den vorstehenden Erläuterungen können über die chemische Constitution des Acetovanillons keinerlei Zweifel obwalten, die Bildung desselben aus dem Eugenol ist dagegen weniger leicht verständlich.

Ich habe vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Kraaz<sup>2)</sup> das Isoeugenol synthetisch dargestellt, dasselbe als ein Derivat des Phenylpropylens  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  charakterisiert und die völlige Verschiedenheit des Isoeugenols vom Eugenol nachgewiesen. Ich habe dargethan, dass das Eugenol demnach ein Derivat des Phenylallylens  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  sein muss. Ein von J. F. Eykman<sup>3)</sup> vorgenommenes sorgfältiges Studium der optischen Eigenschaften beider Verbindungen hat diese Auffassung in willkommener Weise bestätigt.

In der zuerst citirten Abhandlung über die Glieder der Protocatechureihe habe ich erläutert, wie die Oxydation von organischen Verbindungen mit doppelten Kohlenstoffbindungen sich am einfachsten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3493.

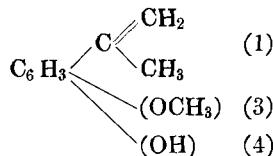
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2063.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXXIII, 855.

deuten lässt. Ich habe darauf hingewiesen, dass dabei voraussichtlich in einer ersten Phase des Prozesses die doppelten Bindungen gelöst werden, indem entweder die Elemente des Wassers oder zwei Hydroxylgruppen an die zwei vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome herantreten, und dass Aldehyde und ketonartige Körper entstehen müssen, indem die Oxydation an diesen Kohlenstoffatomen weiter verläuft.

Die Erfahrungen der Neuzeit haben die Richtigkeit meiner damaligen Anschauungen im vollen Umfange bestätigt, und es ist heute eine feststehende Thatsache, dass Aldehyde und ketonartige Verbindungen sich bei der Oxydation am leichtesten aus Verbindungen mit einem oder mehreren doppelt gebundenen Kohlenstoffpaaren bilden. Andererseits darf indessen das Vorhandensein von doppelt gebundenen Kohlenstoffatopäaren nicht als eine unerlässliche Bedingung für die Bildung von Aldehyden und Ketonen bei Oxydationsprozessen aufgefasst werden. Ich habe die Bildung von Aldehyden des Oestern auch bei der Aboxydation von aromatischen Verbindungen mit gesättigten Kohlenstoffseitenketten beobachtet; etwas Vanillin entsteht z. B. bei der Oxydation der Acet- $\alpha$ -homovanillinsäure,  $C_6H_3(CH_2CO_2H)(OCH)(OH)$ , ja Anton Meissner<sup>1)</sup> hat sich ein auf dieser Umwandlung beruhendes und solcher Weise zergliedertes Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Eugenol patentieren lassen.

Das Auftreten des Acetovanillons unter den Producten der Oxydation des Eugenols würde am einfachsten zu deuten sein, wenn das Eugenol entweder fertig gebildetes Acetovanillon oder ein Isomeres des Eugenols von der Formel:

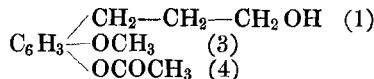


enthielete, oder in letzteres unter den bei der Oxydation obwaltenden Bedingungen wenigstens theilweise überzuführen wäre.

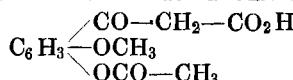
Bislang habe ich im Eugenol eine Beimengung von Acetovanillon oder von einem Isomeren der gedachten Constitution nicht aufgefunden, und bei den Versuchen, das Eugenol in ein Isomeres umzuwandeln, bin ich nur dem früher synthetisch erhaltenen Isoeugenol begegnet, dessen Darstellung aus Eugenol ich in einer besonderen Mittheilung erörtert habe.

<sup>1)</sup> Deutsches Patent No. 17107 vom 4. Dec. 1880.

Bleiben aber die angeführten drei Fälle ausgeschlossen, so muss das Acetovanillon durch directe Oxydation des Eugenols bezw. Acetoeugenols entstehen. In diesem Falle ist die Bildung des Acetovanillons am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass eine aus dem Aceteugenol durch Addition von Wasser gebildete Verbindung von der Formel:

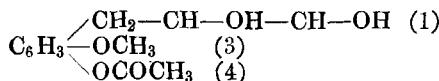


alsbald am  $\omega$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Seitenkette oxydiert und dadurch in eine  $\beta$ -Ketonsäure von der Formel:

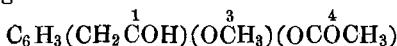


umgewandelt wird, deren sofortiger Zerfall in Kohlensäure und acetylirtes Acetovanillon nach den über die geringe Beständigkeit der freien  $\beta$ -Ketonsäuren vorliegenden Erfahrungen sicher vorausgesetzt werden darf.

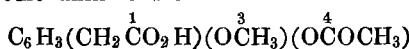
Erfolgt bei der Oxydation alsbald die Addition von zwei Hydroxylgruppen im Sinne der Formel:



so ist die Bildung von Acet- $\alpha$ -homovanillin



neben Acet- $\alpha$ -homovanillinsäure



vorauszusehen. Aus den Eigenschaften des Phenylacetaldehyds lässt sich schliessen, dass auch das  $\alpha$ -Homovanillin bezw. sein Acetyl-derivat leicht verharzende und zur Condensation mit anderen organischen Verbindungen geneigte Substanzen sein werden. Die bei der Oxydation des Aceteugenols stets eintretende Harzbildung dürfte zum grossen Theil auf Rechnung derartige Reactionen zu setzen sein.

Jedenfalls erhellte aus den mitgetheilten Beobachtungen von Neuem, dass bei der Aboxydation des Aceteugenols sich keineswegs ein einheitlicher chemischer Prozess abspielt, sondern dass dabei mehrere von einander verschiedene Reactionen neben einander verlaufen.

Die im hiesigen Institut mit dem Acetovanillin gemachten Versuche hat Hr. Erich Neitzel ausgeführt, die Synthese des Acetovanillons aus Guajacol und Acetylchlorid hat Hr. Th. Otto bewirkt.

Die Genannten berichten im Folgenden über die Einzelheiten der angestellten Experimente.