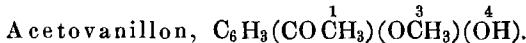


464. Erich Neitzel: Ueber Derivate des Acetovanillons¹⁾.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXIX, eingegangen am 1. October;
vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]



Das Acetovanillon ist eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirende, bei 115° schmelzende Substanz, welche unter Atmosphärendruck bei $295-300^{\circ}$, unter einem Druck von $15-20$ mm bei $233-235^{\circ}$ siedet und sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst. 100 Theile 90 procentigen Alkohols nehmen bei 9° 7.66 Theile und 100 Theile Wasser von Zimmertemperatur 0.5 Theile Acetovanillon auf. Dasselbe ist in Ligroin nahezu unlöslich und kann dadurch aus concentrirten Lösungen in Alkohol, Chloreform und Benzol gefällt werden. Concentrirtre Schwefelsäure löst Acetovanillon ohne Farbenerscheinung, Eisenchlorid ruft in wässriger Lösung der Substanz eine intensiv blauviolette Farbenreaction hervor und condensirt den Körper beim Erwärmen zu dem später beschriebenen Dehydrodiacetovanillon.

Durch die Kalischmelze wird Acetovanillon in Protocatechusäure übergeführt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
C ₉	108	65.06	64.74	64.84	64.38	64.81	65.00
H ₁₀	10	6.02	6.11	6.04	6.30	6.05	6.37
O ₃	48	28.92	—	—	—	—	—
	166	100.00.					

Eine nach Zeisel ausgeführte Bestimmung des darin vorhandenen, an Sauerstoff gebundenen Methyls lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet		Gefunden
auf eine in der obigen Formel vorhandene Methoxylgruppe			
CH ₃	9.04		7.81 8.04 pCt.

Salze des Acetovanillons.

Das Acetovanillon enthält ein freies Phenolhydroxyl und bildet demgemäß Phenolsalze. Die Alkalimetallsalze werden erhalten, indem man äquimolekulare Mengen von Alkalimetallhydraten und Acetovanillon in concentrirter alkoholischer Lösung zusammenbringt und dabei das letztere in geringem Ueberschuss anwendet. Die Alkali-

¹⁾ Siehe auch Erich Neitzel's Inaugural-Dissertation, Berlin 1890.

metallsalze scheiden sich nach mehrätigem Stehen als faserige Krystallmasse ab, welche durch Waschen mit absolutem Aether von überschüssigem Acetovanillon befreit wird.

Die Erdalkalimetallsalze bilden sich bei dem Zusammenbringen äquivalenter Mengen ihrer Constituenten in wässriger Lösung.

Das Kupfersalz wird aus der erwärmten, mit Ammoniak in gelindem Ueberschuss versetzten wässrigen Lösung des Acetovanillons durch Kupfersulfat als gelblich grüner Niederschlag gefällt. Um ein möglichst neutrales Salz zu erhalten, säuert man die Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des Niederschlages schwach mit Essigsäure an. Der mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein amorphes, lockeres Pulver, welches sich bei höherer Temperatur zersetzt. Die Lösungen der Alkalimetallsalze reagiren alkalisch. Alle diese Salze sind lose, äusserst leicht zersetzbare Verbindungen und geben daher bei der Analyse nicht scharfe Zahlen:

Kaliumbestimmung in $C_9H_9O_3Ka$:

	Berechnet	Gefunden
Ka	19.12	17.32 pCt.

Natriumbestimmung in $C_9H_9O_3Na$:

	Berechnet	Gefunden
Na	12.23	12.71 pCt.

Baryumbestimmung in $(C_9H_9O_3)_2Ba$:

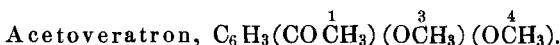
	Berechnet	Gefunden
Ba	29.34	31.06 pCt.

Kupferbestimmung in $(C_9H_9O_3)_2Cu$:

	Berechnet	Gefunden
Cu	16.03	14.90 pCt.

Alkyläther des Acetovanillons.

Die Alkyläther des Acetovanillons bilden sich leicht, wenn man die Alkalimetallsalze des Acetovanillons in alkoholischer Lösung mit überschüssigen Alkyljodiden am Rückflusskühler digerirt. Die Reactionsprodukte werden durch Waschen mit Alkali von unverändertem Acetovanillon befreit. Die Alkyläther riechen wie das Acetovanillon nur schwach und wenig charakteristisch. Bemerkenswerth ist, dass dieselben im Dampfstrom nur wenig flüchtig sind.



Der Methyläther des Acetovanillons, welchen ich, seiner Beziehungen zur Veratrumäure wegen, Acetoveratron nenne, bildet rhombenförmige, bei $48-49^\circ$ schmelzende und unter einem Druck von 15 mm bei 207° siedende Krystalle, löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Der Aether wird aus der

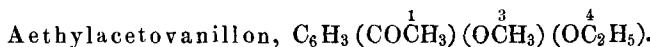
Chloroformlösung durch Ligroin und aus der wässerigen Lösung merkwürdiger Weise durch Alkalilauge in Krystallen gefällt, von welchem Verhalten man bei der Reinigung der Substanz Nutzen ziehen kann.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₁₀	120	66.66
H ₁₂	12	6.67
O ₃	48	6.67
	180	100.00.

Das Acetoveratron geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt in Veratrumsäure über, welche durch den bei 180° liegenden Schmelzpunkt und die nachstehenden analytischen Werthe identificirt wurde.

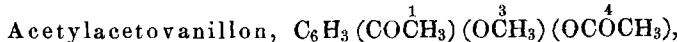
Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₄		Gefunden
C	59.33	59.31 pCt.
H	5.49	5.62 »



Der Aethyläther krystallisiert, in 40 prozentigem Alkohol im Dampfstrom gelöst, beim Erkalten in grossen, strahlenförmig gruppirten Nadeln, welche bei 78° schmelzen. Er löst sich schwer selbst in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und wird aus der Lösung in Chloroform durch Ligroin in Krystallen gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₁₁	132	68.04
H ₁₄	14	7.22
O ₃	48	24.74
	194	100.00.



bildet sich leicht beim Erhitzen von Acetovanillon mit Essigsäure-anhydrid. Behufs Entfernung des hartnäckig anhaftenden überschüssigen Essigsäureanhydrids lässt man das Reactionsproduct längere Zeit mit Wasser in Berührung und schüttelt schliesslich die ätherische Lösung desselben kurze Zeit mit stark verdünnter Natronlauge.

Das Acetylacetovanillon löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird die reine Verbindung durch Wasser in langen, bei 58° schmelzenden Nadeln gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	63.46	63.18
H ₁₂	12	5.77	5.84
O ₄	64	30.77	—
		208 100.00.	

Bei der Oxydation geht das Acetylacetovanillon in Vanillinsäure über. Man erhält dabei in der Regel nur geringe Ausbeuten, weil das Acetylacetovanillon bereits durch heißes Wasser in Essigsäure und Acetovanillon zerlegt und das letztere durch die üblichen Oxydationsmittel unter Zersprengung des Benzolkerns alsbald weiter oxydiert wird.

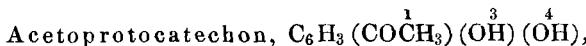
Benzoylacetovanillon, C₆H₃(COCH₃)(OCH₃)³(OCOC₆H₅)⁴, wird durch Schütteln der alkalischen Lösung des Acetovanillons mit Benzoylchlorid gewonnen. Dem Reactionsproduct haftet Benzoesäure hartnäckig an, welche sich nur durch längeres Schütteln einer ätherischen Lösung des Benzoylderivats mit verdünnter Natronlauge entfernen lässt.

Das Benzoylacetovanillon scheidet sich in Gestalt faseriger Krystalle ab, wenn man seine Auflösung in kaltem Benzol mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt.

Die Verbindung schmilzt bei 106°, wird leicht auch von Alkohol und Aether, aber nicht von Wasser aufgenommen. Sie ist gegen Wasser und Alkalien weit beständiger als das Acetyl derivat.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₆	192	71.00	70.94
H ₁₄	14	5.33	5.44
O ₄	64	23.67	—
		270 100.00.	



bildet sich in kleiner Menge, wenn man das Acetovanillon in geschlossenen Röhren bei 140—150° mit verdünnter Salzsäure entmethyliert. Dabei wird stets ein grosser Theil des Acetovanillons verharzt. Das Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen und der Rückstand vom Aetherauszuge mit Wasser ausgekocht. Die der wässerigen Lösung durch Aether wieder entzogene Verbindung wird nach dem Verdunsten des Aethers in Benzol oder Chloroform aufgenommen und lässt sich aus diesen Lösungen durch Ligroin in Krystallen fällen, welche bei 96—98° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar sind. Der Körper löst sich äusserst

leicht in Wasser und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid die bekannten Brenzcatechinreactionen.

Das Acetoprotocatechon bildet sich allem Anschein nach auch, wenn man nach dem Verfahren von Nencki und Sieber ein Gemisch aus Brenzcatechin, Eisessig und Zinkchlorid erhitzt. Es ist mir jedoch nicht gelungen, das auf diesem Wege hergestellte Präparat vollständig von unverändertem Brenzcatechin zu trennen, da beide Verbindungen nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen.

Ketonderivate des Acetovanillons.

Das Acetovanillon verbindet sich nicht mehr mit saurem, schweflig-saurem Natrium zu einer charakteristischen Doppelverbindung, dagegen geben das Acetovanillon und seine vorstehend beschriebenen Derivate sämmtlich schwer lösliche Phenylhydrazone, wenn man ihre wässrige oder schwach alkoholische Lösung mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat erwärmt, und gut krystallisirende Ketoxime, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit freiem Hydroxylamin zusammensetzt.

Von den Phenylhydrazen habe ich analysirt das

Acetovanillonphenylhydrazone,
 $\text{C}_8\text{H}_3[\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3](\text{OCH}_3)(\text{OH})$.

Dasselbe scheidet sich unter den angegebenen Verhältnissen als Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden zur Entfernung von anhaftendem Phenylhydrazin mit Essigsäure gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in weissen, schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 125° erhalten; sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	70.31	70.51	—
H_{16}	16	6.25	6.30	—
N_2	28	10.94	—	10.65
O_2	32	12.50	—	—
	256	100.00.		

Das Ketoxim des Acetovanillons schmilzt bei 95°, ist in Wasser ziemlich löslich und wird am besten aus Benzol umkrystallisiert.

Besonders leicht erhalten lässt sich das

Aethylacetovanillonketoxim,

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{C:NOH} \cdot \text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$,

welches aus der alkoholischen Lösung durch Wasser alsbald in glänzenden, bei 116—118° schmelzenden Prismen gefällt wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	63.16	62.96	—
H ₁₅	15	7.18	7.26	—
N	14	6.69	—	6.72
O ₃	48	22.97	—	—
	209	100.00.		

Dehydrodiacetovanillon, C₁₈H₁₈O₆,

scheidet sich als krystallinische, weisse Masse ab, wenn man die wässerige Lösung des Acetovanillons mit überschüssigem Eisenchlorid erwärmt. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und wird am besten durch Aufnehmen in verdünnter Natronlauge, Kochen dieser Lösung mit Thierkohle und Ausfällen mit Säuren gereinigt. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₈	216	65.45	65.62	
H ₁₈	18	5.46	5.63	
O ₆	96	29.09	—	
	330	100.00.		

Synthese des Acetovanillons aus vanillinsaurem und essigsaurem Calcium.

Wenn man äquimolekulare Mengen von Vanillinsäure und Essigsäure in Wasser löst und mit überschüssigem, gefälltem Calciumcarbonat kocht, die Lösung nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung filtrirt, auf dem Wasserbade eindampft, den lufttrockenen Rückstand fein zerreibt und in Portionen von 15—20 g der trockenen Destillation unterwirft, so destilliren neben Guajacol, Aceton etc. kleine Mengen von Acetovanillon. Dieses wird von den genannten Verunreinigungen durch Destillation im Dampfstrome befreit und durch wiederholtes Ausfällen seiner Auflösung in Benzol mit Ligroin gereinigt.

Das so hergestellte Präparat zeigte alle Eigenschaften des Acetovanillons.