

Molekulargrösse der zuletzt genannten Verbindungen hat jetzt ein erhöhtes Interesse. Ich will versuchen, diese Verhältnisse auf experimentellem Wege weiter aufzuklären.

Bei der Anstellung der in dieser Mittheilung angeführten quantitativen Bestimmungen bin ich von den HHrn. DDrn. Paul Krüger, Georg Lemme und Ferd. Sembritzki unterstützt worden, denen ich dafür auch an dieser Stelle verbindlich danke.

467. Ferd. Tiemann: Ueber Vanilloylcarbonsäure
(*p*-Oxy-*m*-methoxybenzoylcarbonsäure).

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser].

G. Ciamician und P. Silber haben ¹⁾ durch Oxydation von Methylisoeugenol $C_6H_3(CH_2\overset{1}{CH}CH_3)(O\overset{3}{CH_3})(O\overset{4}{CH_3})$ mit Chamäleonlösung neben Veratrumsäure eine *m*-*p*-dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure, bezw. Phenylglyoxylsäure $C_6H_3(CO\overset{1}{CH_2}O_2H)(O\overset{3}{CH_3})(O\overset{4}{CH_3})$ erhalten, welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie gelb gefärbte wässerige Lösungen giebt. Die genannten Forscher haben übersehen, dass diese Säure von K. U. Matsumoto und mir durch Oxydation von Methyleugenol $C_6H_3(CH_2\overset{1}{.}CH_2)(O\overset{3}{CH_3})(O\overset{4}{CH_3})$ bereits dargestellt und unter dem Namen Veratroylcarbonsäure ²⁾ vor einer Reihe von Jahren beschrieben worden ist.

Die Bildung derselben Säure sowohl aus Methyleugenol wie auch aus Methylisoeugenol hat nichts Auffälliges. Ich habe mehrfach darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Aboxydation aromatischer Substanzen mit einer doppelten Kohlenstoffbindung in der Seitenkette bei einigen der gleichzeitig eintretenden verschiedenen Reactionen in einer ersten Phase die Auflösung der doppelten Bindung durch Herantreten der Elemente des Wassers an das doppelt gebundene Kohlenstoffpaar anzunehmen ist. Sowohl Methyleugenol als auch Methylisoeugenol können auf diese Weise in eine Verbindung von der Formel $C_6H_3(CH_2\overset{1}{.}CH_2OH)(O\overset{3}{CH_3})(O\overset{4}{CH_3})$ umgewandelt

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1166.

²⁾ Diese Berichte XI, 142 und siehe auch Beilstein 2. Auflage, Bd. II, S. 1233.

werden. Wird dieselbe alsbald am β - und γ -Kohlenstoffatom der Seitenkette weiter oxydiert, so muss Veratroylcabronsäure entstehen.

Ich habe in der Mittheilung über Acetovanillon darauf hingewiesen, dass die Bildung der letzteren Verbindung aus Acetogenol zur Zeit am einfachsten durch die Annahme zu deuten ist, dass eine daraus durch Wasseraddition entstandene Verbindung:



am ω - und β -Kohlenstoffatom der Seitenkette oxydiert wird.

Lange Zeit habe ich mich vergeblich bemüht, die der Veratroylcabronsäure entsprechende Ketonsäure der Vanillinreihe $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3\text{O}_2\text{H})(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ aufzufinden und diese Ketonsäure schliesslich in einigen Vanillinpräparaten entdeckt, welche aus Acetogenol und Acetisoengenol durch Oxydation mit Chamäleonlösung dargestellt worden waren und durch die gelbe Farbe ihrer wässerigen Lösungen auffielen. Die Vanillylcabronsäure wird von einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium ebenso leicht wie das Vanillin aufgenommen; dieser Umstand hat die Isolirung der Vanillylcabronsäure bislang verhindert.

Vanillylcabronsäure
(*p*-Oxy-*m*-methoxybenzoylcabronsäure)
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3\text{O}_2\text{H})(\text{OCH}_3)(\text{OH})$

Das Vanillin lässt sich von der Vanillylcabronsäure trennen, indem man die ätherische Lösung beider Verbindungen mit Wasser schüttelt, in welchem Magnesiumcarbonat vertheilt ist. Die Vanillylcabronsäure geht dabei als Magnesiumsalz in die wässerige Lösung über. Man setzt sie durch Schwefelsäure in Freiheit, schüttelt mit Aether aus und erhitzt den Aetherrückstand einige Zeit im luftverdünnten Raume auf 50—60°, um daraus Wasser und Aether möglichst zu verjagen.

Die so behandelte Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Benzol in wasserhellen Prismen gewonnen, welche Krystallbenzol enthalten. Die Prismen verwittern schnell beim Liegen an der Luft, indem das Benzol sich daraus verflüchtet. Die bei 100° getrocknete Vanillylcabronsäure schmilzt bei 133—134°. Sie löst sich unschwer und zwar mit gelber Farbe in Wasser, leicht auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. Sie ist als α -Ketonsäure gegen Wasser, Alkalien und Säuren ziemlich beständig, zerfällt aber bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und Vanillin.

Die Doppelverbindung der Vanillylcabronsäure mit saurem, schwefligsaurem Natrium ist in Wasser leicht, in Alkohol aber

schwerer löslich als die entsprechende Doppelverbindung des Vanillins. Vanillin und Vanilloylcarbonsäure können daher auch durch eine methodische fractionirte Fällung wässriger Lösungen ihrer Bisulfitverbindungen durch Alkohol von einander getrennt werden.

Elementaranalyse:

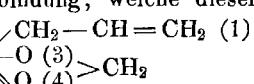
	Theorie	Versuch
C ₉	108	55.10
H ₈	8	4.45
O ₅	80	40.82
	196	100.00

468. Ferd. Tiemann: Ueber Oxydationsproducte des Safrols.

[Aus dem Berl. Univ.-Labor. No. DCCCXXXXIII; eingegangen am 1. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Das Aceteugenol und das monomolekulare Acetisoeugenol sind leicht zersetzbare Verbindungen. Bei Aboxydation derselben verlaufen, wie erläutert, immer mehrere Prozesse neben einander, und das Festhalten und sichere Erkennen einzelner Phasen dieser Prozesse wird in diesen Fällen noch durch unvermeidliche Neben-reactionen erschwert, bei denen der Benzolkern der genannten Substanzen angegriffen und das Molekül der einen wie der anderen weitgehend zertrümmert wird.

Es erschien mir daher wünschenswerth, die Richtigkeit der Folgerungen, welche ich auf den Verlauf der einzelnen Prozesse aus den bei der Aboxydation des Aceteugenols und Acetisoeugenols gemachten Beobachtungen gezogen habe, an einem Phenylallylenderivat zu controliren, bei welchem man hoffen durfte, die Oxydation wesentlich auf die Kohlenstoffseitenkette zu beschränken.

Eine Verbindung, welche dieser Anforderung entspricht, ist das Safrol, C₆H₃— (1), dessen chemische Constitution

J. F. Eykemann und Th. Poleck¹⁾ erschlossen haben, und welches durch eine sorgfältige Untersuchung seiner optischen Eigen-

¹⁾ J. F. Eykemann, Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas IV, 32 und Th. Poleck, diese Berichte XVII, 1940 und XIX, 1094.