

Als Gasmenge je Tonne Kohle gibt Hr. Schütz 110 cbm an, während wir und viele andere (z. B. F. Förster) immer nur 50—70 cbm je Tonne erhielten. Will man nicht annehmen, daß durch Hereinsaugen von Luft in den Schalker Drehofen das abgezogene Gasvolumen so groß geworden ist, so bleibt nur die Erklärung, daß durch die höhere Temperatur des Ofens sekundäre Wasserstoff-Abspaltung usw. aus den Produkten der Destillation eingetreten ist. Ob auch das von Hrn. Schütz in seinem Drehofen teer isolierte Aceton irgend einer Überhitzung seine Entstehung verdankt, läßt sich einstweilen noch nicht sagen. Daß es aber sowohl in dem bei höherer Temperatur hergestellten gewöhnlichen Steinkohlenteer, als auch in dem im allgemeinen bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Braunkohlenteer enthalten ist, war bereits bekannt. Für den Steinkohlenteer hat es Fr. Heusler⁹⁾ im Benzolvorlauf identifiziert, für den Braunkohlenteer Th. Rosenthal¹⁰⁾ im Schwelwasser. Trotzdem erscheint die Feststellung des Hrn. Schütz, daß in seinem Teer das Aceton in relativ großer Menge vorkommt, als praktisch wichtiger Fortschritt.

Schließlich sei mir noch zu sagen gestattet, daß ich nie die Ansicht vertreten habe, daß die Neutralöle des Urteers im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe bestehen. An den beiden von Hrn. Schütz zitierten Stellen kommt wohl das Wort Paraffin vor, aber wie man sich beim sorgfältigen Lesen überzeugen kann, in ganz anderem Sinne.

Mülheim-Ruhr, den 16. Januar 1923.

85. H. Pauly und K. Wäscher:
Synthese von Cumar- und Coniferaldehyden.

[Aus d. Privatinstitut von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Januar 1923.)

Hinsichtlich der Natur des sog. Lignins hat Klason¹⁾ neuerdings wiederholt die Hypothese aufgestellt, Lignin sei zum Teil polymerisierter Coniferaldehyd. Ohne uns zunächst zu dieser Frage zu richten, möchten wir im Hinblick auf die im vorletzten Heft dieser Zeitschrift erwähnten erfolglosen Versuche Klasons, den Aldehyd durch alkalische Kondensation von Vanillin mit Acetaldehyd aufzubauen, eine Methode mitteilen, nach der man allgemein Phenol-acroleine, also auch Coniferaldehyd, in verhältnismäßig glatter Weise synthetisch erhalten kann.

Es scheint Klason entgangen zu sein, daß schon Ferd. Tiemann²⁾ seinerzeit sich vergeblich bemüht hat, auf dem nämlichen Wege, wie er, Vanillin mit Acetaldehyd zu verketten, und auch eigene Versuche lehrten uns, daß auch auf saurem Wege — wir bedienten uns als Kondensationsmittel der in anderen Fällen mit gutem Erfolge benutzten wasserfreien Ameisensäure³⁾ — nicht mehr zu erreichen war, als auf dem alkalischen. Als Oxy-aldehyd zeigt eben das Vanillin die gleiche Reaktionsverminderung seiner Aldehydgruppe, wie andere Verbindungen seiner Klasse; eine Erscheinung, die Pauly und v. Buttlar⁴⁾ vor mehreren Jahren zum

⁹⁾ B. 28, 495 [1895]. ¹⁰⁾ Z. Ang. 14, 665 [1901].

¹⁾ B. 53, 1864 [1920]; 55, 448 [1922]; 56, 300 [1923]. ²⁾ B. 18, 3487 [1885].
³⁾ z. B. Pauly und Neukam, B. 40, 3493 [1907]. ⁴⁾ A. 388, 230 ff. [1911].

Gegenstände einer breiteren Untersuchung gemacht und auf Änderungen im Molekül, die man als »topodynamische« bezeichnen könnte, zurückgeführt haben unter Benutzung valenz-elektronischer Formelbilder.

Nachdem auch gemäß den früheren Erfahrungen Acylierung der Phenol-Hydroxyle die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe nicht zu heben versprach, war man immer wieder auf ein Schützen — oder in diesem Falle besser gesagt, ein »Zudecken« — der störenden Phenol-Hydroxyle durch ätherartige Anhängsel angewiesen, denn diese heben bekanntlich deren schädlichen Einfluß weitgehend auf.

Zwar war es schon F. Tiemann gelungen, Gluco-vanillin — auch der Glucosidrest befindet sich ja in einer ätherartig zu bezeichnenden Bindung am Phenol-Sauerstoffatom — mit Acetaldehyd auf alkalischem Wege zusammenzuschweißen, und durch nachfolgende Abspaltung des Zuckerrestes mittels Emulsin den schwer zugänglichen Coniferaldehyd (und auch in entsprechender Art den o-Cumaraldehyd) zu gewinnen, indessen bereitete es ihm große Mühe, den gebildeten Gluco-coniferaldehyd von unangegriffenem Gluco-vanillin durch Krystallisation zu trennen, so daß die endliche Ausbeute an reinem Coniferaldehyd eine recht bescheidene war.

Allerdings hat man inzwischen Gluco-vanillin in einfacherer Weise bereiten gelernt, als es Tiemann durch Oxydation des in größerer Menge schwer zu beschaffenden Coniferins zu tun noch gezwungen war, indem die Bildungsweise aus Aceto-bromglucose und Vanillin-natrium nach E. Fischer⁵⁾ immerhin mit 50% Ausbeute der Theorie sich vollzieht. Allein die Schwierigkeit der Trennung des Gluco-coniferaldehyds vom Gluco-vanillin wird dadurch nicht behoben.

Leichter mußte sich die Scheidung flüchtiger Äther des Coniferaldehyds und Vanillins bewerkstelligen lassen, und man konnte dann auch allgemein zu den wegen ihrer Beziehung zu mehreren Naturstoffen wichtigen freien Phenol-acroleinen oder Oxy-zimtaldehyden gelangen, wenn man nur eine Äthergruppe hatte, die sich so leicht wieder abspleißen ließ, daß vor ihrer Entfernung nicht der säure-empfindliche Oxy-aldehyd verharzte. Denn Tiemann war es aus diesem Grunde in keinem Falle möglich gewesen, den Glucosidrest durch Säure-Behandlung zu entfernen; er mußte jedesmal zu der milderen Spaltung mit Emulsin seine Zuflucht nehmen.

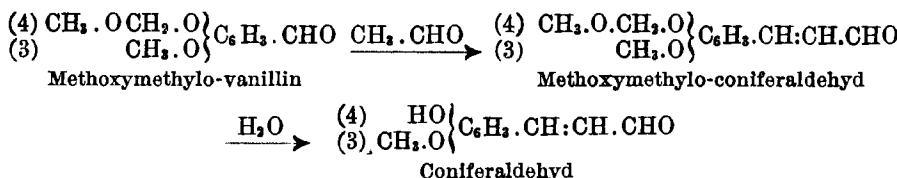
Nun haben vor mehreren Jahren P. Höring und Baum⁶⁾ dargetan, daß die durch Umsetzung von Natriumphenolaten mit Chloralkyläthern erhältlichen Alkoxy-methyl-phenyl-äther, Alk.O.CH₂.O.Ar, sich recht leicht wieder zerlegen lassen in Alkohole, Formaldehyd und Phenole. Und wir haben uns davon überzeugt, daß sie in der Tat sich vortrefflich eignen, ein schädliches Phenol-Hydroxyl vorübergehend »zuzudecken«. Die Äther sind ähnlich den ihnen konstitutionell vergleichbaren glucosidischen Verbindungen recht beständig gegen Alkalien, aber hochempfindlich gegen Säuren. Wir beobachteten mehrfach, daß ein durch Destillation gereinigter Methylenäther — denn es handelt sich doch um die gemischten Äther des Methylenglykols — nach einigen Tagen Stehens an der säure-haltigen Laboratoriumsluft in lebhafte Zersetzung und Entwicklung von Formaldehyd überzugehen begann. Aber gerade diese Eigenschaft macht die Methylenäther besonders geeignet für unsere Zwecke; man muß den Ätherrest

⁵⁾ B. 42, 1475 [1909].

⁶⁾ C. 1909, I 1680.

durch ganz geringe Säure-Konzentrationen und in allerkürzester Zeit wieder zerstören können, denn Emulsin läßt sich hier zur Spaltung nicht verwenden.

Geht man von diesen leichtzerlegbaren Äthern der Phenol-aldehyde aus, so gelingt die Kondensation mit Acetaldehyd noch glatter, als bei den Zucker-Abkömmlingen, weil man die Kondensation viel länger ausdehnen darf, als es Tiemann bei diesen erlaubt schien. Wir gelangten ohne weiteres, ausgehend vom Methoxy-methyläther des Vanillins, zum Methoxy-methyläther des Coniferaldehyds, und es gelang auch die Abspaltung des beweglichen Ätherrestes über Erwarten gut:



Nachdem so eine brauchbare Methode für die Darstellung von Vertretern des noch sehr lückenhaften Gebietes der Phenol-acroleine gefunden war, haben wir die Gelegenheit benutzt, dieses etwas besser auszubauen. Wir stellten zunächst den schon von Tiemann und Kees⁷⁾ beschriebenen *o*-Cumar- oder *o*-Oxy-zimtaldehyd dar, dann die noch unbekannte entsprechende *para*-Verbindung über den Methoxymethylen-äther des *p*-Oxy-benzaldehyds, und endlich das Isomere des Coniferaldehyds, den *o*-Oxy-*m*-methoxy-zimtaldehyd auf dem Wege über den Äther des *o*-Vanillins, des *o*-Oxy-*m*-methoxy-benzaldehyds. Der *o*-Coniferaldehyd-äther bildete sich bei der Aldehyd-Kondensation in der verhältnismäßig hohen Ausbeute von fast 50% der Theorie.

Im Hinblick auf die schon eingangs angezogenen früheren Untersuchungen reaktionschemischer Art an Phenol-aldehyden dürfte noch interessieren, daß der Herantritt der Methoxymethylgruppe an eine zur Aldehydgruppe *ortho*-ständige Phenol-Hydroxylgruppe sich nicht leichter vollzieht, als der eines Methyls; man erhält die *ortho*-Verbindungen in beiden Fällen in sehr mäßiger Ausbeute, in schlechterer jedenfalls, als bei den entsprechenden *para*-Verbindungen. Umgekehrt findet man, daß die Kondensation an der Aldehydgruppe sich wesentlich besser bei den *ortho*- als bei den *para*-Verbindungen vollstreckt. Es deckt sich das vollkommen mit der früher ermittelten Erscheinung, daß »sterische Behinderung durch die Hydroxylgruppen nicht verursacht werde, vielmehr der Umstand, daß die *ortho*-Verbindungen (in der Aldehydgruppe) mit am besten reagieren, darauf hindeutet, daß die Hydroxylgruppen selbst in ihrem reaktionsschädigenden Einfluß durch andere zu ihnen in Nachbarstellung befindliche Substituenten beeinflußt werden«⁸⁾.

⁷⁾ B. 18, 1962 [1885].

⁸⁾ Pauly und v. Buttlar, A. 383, 242 [1911]. Es sind dies übrigens neue Belege dafür, daß die alten, rein räumlich gedachten Vorstellungen von Reaktionserschwerung unzureichend sind.

Beschreibung der Versuche.

Methoxymethyo-*o*-cumaraldehyd,
(2) $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$.

18 g nach Höring und Baum⁹⁾ dargestellten Methoxymethyo-salicylaldehyds, der unter 9 mm Druck bei 128—129° siedete und in einer Ausbeute von 33% aus Chlor-methyläther und Salicylaldehyd-natrium entstand, wurden in wäßrig-alkoholischer Verdünnung bei einer Temperatur von 60° in der Art, wie Tiemann¹⁰⁾ die Kondensation des Gluco-vanilins zu Gluco-coniferaldehyd (Gluco-ferulaaldehyd) beschreibt, während 8 Stdn. mittels vorsichtig zugefügter wäßriger Lösungen einer 5-proz. Kalilauge und 100 g eines 0.7-proz. frisch destillierten Acetaldehyds kondensiert. Die am Schlusse gelbbraun gefärbte Lösung wurde vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert und unter verminderterem Druck von dem größten Teile des Alkohols befreit. Das sich ausscheidende Öl nahm man mit etwas Benzol auf, womit auch das abgessetzte Wasser noch ein paarmal ausgeschüttelt wurde. Nachdem das Benzol durch Absieden entfernt war, wurde der ölige Rückstand zunächst unter 11 mm Druck an der Wasserstrahl-Pumpe fraktioniert destilliert, wobei bis zu ca. 150° etwa 8 g unveränderter Salicylaldehyd-äther zurückgewonnen wurden. Bei der Fortsetzung der Destillation unter einem Druck von 3 mm wurde zuerst ein Vorlauf von 2 g bis 149° und dann die Hauptmenge des Kondensationsproduktes von 158—159° in einer Menge von 8 g aufgefangen. Im Kolben blieben 10 g Harz zurück.

Nach längerem Stehen und Abkühlen in Kältemischung erstarrte das gelbliche Öl und ergab beim Umlösen aus Petroläther hellgelbe Krystalle, die bei 55° schmolzen. Diese sind in Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer löslich in Benzin, unlöslich in Wasser. Ausbeute 37% der Theorie.

0.1604 g Sbst.: 0.4034 g CO_2 , 0.0920 g H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.73, H 6.30.
 Gef. » 68.61, » 6.41.

o-Cumaraldehyd (*o*-Oxy-zimtaldehyd).

4 g des vorigen Äthers wurden mit 24 g einer 0.3% Schwefelsäure enthaltenden 50-proz. Essigsäure im Kohlensäure-Strom 25 Min. gekocht. Die unter verminderterem Drucke abdestillierte Essigsäure war reich an abgespaltenem Formaldehyd, der als Anhydro-formaldehyd-anilin nachgewiesen wurde. Bei der Aufnahme des Rückstandes mit Benzol erhielt man neben viel Harzen nur 0.2 g Krystalle. Offenbar war die Reaktionsdauer schon zu lang gewesen. Es wurde deswegen der Versuch wiederholt, aber nur 5 Min. gekocht. Nun blieb die Lösung, die ebenfalls viel Formaldehyd enthielt, wesentlich heller. Bei der Aufarbeitung hinterblieb beim Einengen der benzolischen Lösung des Spaltungsproduktes ein hellgelber Sirup, der zunächst, in den Vakuum-Exsiccator gestellt, nicht fest werden wollte. Als aber dann 1 ccm Benzol hinzugefügt worden war, schieden sich hellgelbe Krystalle aus, die aus Benzol umgelöst wurden. Sie zeigten genau den von Tiemann angegebenen Schmp. 133° und erwiesen sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen und Reaktionen als genau übereinstimmend mit dem durch Emulsin-Spaltung von Gluco-*o*-cumaraldehyd erhaltenen Körper.

Methoxymethyo-*p*-cumaraldehyd,
(4) $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$.

20 g nach Höring und Baums Angaben dargestellter Methoxymethyo-*p*-oxybenzaldehyd, der nach unserer Feststellung unter 9 mm Druck bei 132—134° siedete und in einer Ausbeute von 45% aus Natrium-*p*-oxy-benzaldehyd und Chlor-methyläther entstand, wurden bei 65—68° in der bei der *ortho*-Verbindung beschriebenen Weise alkalisch kondensiert. Verwandt wurden im ganzen 120 g einer 0.7-proz. Acetaldehyd-Lösung. Der Versuch dauerte 10 Stdn. Nach Entfernung des als Verdünnungsmittel benutzten Alkohols nahm man das Reaktionsprodukt mit Benzol auf, nach dessen Verdampfung ein öliger Körper hinterblieb, der zunächst unter 9 mm Druck destilliert wurde. Hierbei ging bis 141° unveränderter Äther über. Als dann die Destillation unter einem Drucke von 3 mm fortgesetzt wurde, erhielt man die Hauptmenge des Kondensationsproduktes als ein zwischen 158° und 160° siedendes, sehr zähflüssiges Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Erhalten wurden 6 g, entspr. 26% der Theorie. Das Öl mischt sich leicht mit Alkohol und Benzol, ist aber in Benzin schwer löslich.

0.1405 g Sbst.: 0.3542 g CO_2 , 0.0812 g H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.73, H 6.30.
 Gef. » 68.77, » 6.46.

p-Cumaldehyd (*p*-Oxy-zimtaldehyd).

Zur Spaltung des Äthers wurden 4 g mit 24 ccm einer 0.3% Schwefelsäure enthaltenden 50-proz. Essigsäure während 45 Min. im Kohlensäure-Strom gekocht. Nach dem Abdestillieren des Verdünnungsmittels und Verdünnen mit ein wenig Wasser wurde das Spaltprodukt mit Essigäther aufgenommen. Bei dem Abdunsten desselben fielen Krystalle aus. Sie wurden aus heißem Benzol mehrfach umgelöst. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 134°, leicht löslich in Äther und Essigäther, etwas weniger in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Benzol, wenig löslich in Ligroin und Wasser.

0.1119 g Sbst.: 0.2994 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 72.95, H 5.45.
 Gef. » 72.99, » 5.54.

p-Cumaldehyd-semicarbazone: Durch Zusammengieben von Äquimolekularen Mengen Aldehyd und Semicarbazid-Aacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten. Nach wiederholtem Umlösen aus Eisessig wurden Krystalle vom Schmp. 224° erhalten.

7.535 mg Sbst.: 1.44 ccm N (22°, 712 mm).
 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 20.49. Gef. N 20.71.

Methoxymethyo-*o*-vanillin, (2) $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\left\{\begin{array}{l} (2) \\ (3) \end{array}\right\}\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$.

In 100 g Toluol wurden 8 g Natrium fein verteilt, 20 g Alkohol zugegeben und bis zur Äthylat-Bildung erhitzt. Die alsdann zugegebenen 50 g *o*-Vanillin verwandelten sich rasch in die Na-Verbindung, die abgesaugt, fein verrieben und wieder mit dem Toluol angeschlämmt und übergossen wurde. Man ließ, darauf entsprechend der allgemeinen Vorschrift von Höring und Baum unter starker Kühlung allmählich 27 g möglichst von anhaftendem Chlorwasserstoff befreiten Chlor-methyläther einwirken.

Nach 3 Stdn. wurde mit 2-proz. Natronlauge unveränderter Phenol-aldehyd entfernt, und die Toluol-Lösung des Äthers eingeengt. Der zurückgebliebene Äther siedete unter 2 mm Druck bei 128—130°. Die Ausbeute betrug nur 7 g, entspr. 11% der Theorie. Das Destillat erstarre in der Vorlage zu länglichen farblosen Tafeln vom Schmp. 56° (aus Petroläther). Die Krystalle sind in Äther, Benzol, Alkohol leicht, in kaltem Ligroin und Wasser sehr wenig löslich.

0.1300 g Sbst.: 0.2924 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.20, H 6.16.

Gef. » 61.36, » 6.20.

Methoxymethylo-*o*-coniferaldehyd, (2) CH₂.O.CH₂.O}C₆H₅.CH:CH.CHO.
(3) CH₂.O}

Zur Kondensation mit Acetaldehyd wurden 18 g des vorigen Äthers in alkoholisch-wässriger Verdünnung (160 g Wasser und 100 ccm Alkohol) in der von Tiemann beschriebenen Weise kondensiert. Die Temperatur wurde genau auf 65—68° gehalten. Die Dauer des Versuches betrug 10 Stdn. Es wurden verbraucht während dieser Zeit 80 ccm einer 0.6-proz. wässrigen Acetaldehyd-Lösung. Neutralisieren mit Essigsäure, Abdestillieren des Alkohols, Aufnehmen und Ausschütteln des ausfallenden Öles mit Benzol. Nach dessen Abdampfen unter vermindertem Druck Fraktionierung des Rückstandes unter 12 mm Druck:

I. Fraktion von 135—146° 6 g, größtentwils Ausgangskörper,

II. » » 156—163° 10 g, Kondensationsprodukt.

Die zweite Fraktion erstarrt sehr leicht in der Vorlage zu gelben Tafeln. Die Krystalle wurden aus einem Gemisch von gleichen Mengen Benzol und Ligroin mehrfach umgelöst. Hellgelbe, glänzende Plättchen, Schmp. 91°, leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger leicht in Benzol, schwerer löslich in Ligroin, kaum löslich in Wasser. Ausbeute 49.5% der Theorie.

0.1216 g Sbst.: 0.2895 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.84, H 6.35.

Gef. » 64.95, » 6.58.

***o*-Coniferaldehyd (*o*-Oxy-*m*-methoxy-zimtaldehyd).**

Zur Verseifung des Äthers wurden 4 g desselben mit 24 g 50-proz. Essigsäure, die 0.3% Schwefelsäure enthielt, 20 Min. unter Luft-Abschluß gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie bei den vorher beschriebenen Verseifungsversuchen. Es war teilweise Verharzung eingetreten. Das Harz ging anfangs in die Benzol-Lösung mit hinein, fiel aber später wieder aus, und die Lösung wurde heller. Beim Einengen im Vakuum fielen aus der benzolischen Lösung Krystalle aus, die aus Benzol mehrfach umgelöst wurden und dann bei 131° schmolzen. Schöne, blaßgelbe, glitzernde Plättchen, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid-Lösung in wäßrig-alkoholischer Mischung entsteht ein schmutzig-roter Niederschlag.

0.1230 g Sbst.: 0.3036 g CO₂, 0.0635 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.37, H 5.66

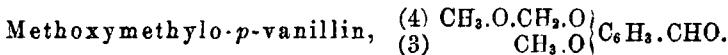
Gef. » 67.34, » 5.78.

***o*-Coniferaldehyd-semicarbazón:** In üblicher Weise bereitet. Es bildete sich eine rote Färbung beim Zusammengießen der Komponenten, worauf sich nach kurzem Stehen rötlich-gelbe Krystalle ausschieden. Nach dem Umlösen aus

Eisessig waren sie kaum noch gefärbt. Sie schmelzen bei 198° unter voraufgehen-
dem Sintern bei 195°.

4.685 mg Sbst.: 0.77 ccm N (19°, 712 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 17.87. Gef. N 18.00.



Aus 33 g Vanillin bereitete trockne Natriumverbindung wurde unter 150 g Toluol mit 18 g Chlor-methyläther unter den von Höring und Baum angegebenen Bedingungen umgesetzt. Zum Schlusse wurde noch etwa 20 Min. auf dem Wasserbade das Gemisch erwärmt. Nach Ausschütteln des unverätherten Vanillins mit 2-proz. Natronlauge und Einengen der Lösung durch Abdestillieren unter niederem Druck wurde der Rückstand bei 4 mm Druck destilliert. Der Äther ging über von 145—149°. Er erstarrte in der Vorlage zu farblosen Nadeln, Schmp. 40°, die sich als leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, als schwer löslich in Ligroin und als unlöslich in Wasser erwiesen. Ausbeute 23.2 g entsprechend 59% der Theorie. Die Verbindung zerfällt durch Säuren sehr leicht in Vanillin, Methylalkohol und Formaldehyd.

0.1704 g Sbst.: 0.3818 g CO_2 , 0.0960 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.20, H 6.16.

Gef. » 61.14, » 6.30.

Methoxymethyo-*p*-coniferaldehyd.

20 g Vanillinäther wurden bei 70° unter Vermeidung einer Überschreitung dieser Temperatur selbst um wenige Grade in der von Tiemann für die Kondensation von Gluco-vanillin empfohlenen Weise in alkoholisch-wässriger Verdünnung mit Acetaldehyd kondensiert. Versuchsdauer 42 Stdn. Angewandt 86 ccm einer 0.6-proz. Acetaldehyd-Lösung, Kondensationsmittel 5-proz. Kalilauge. Die Aufarbeitung geschah, wie bei den früheren Versuchen, indem nach dem Abdunsten des Alkohols das ausfallende Öl mit Benzol ausgeschüttelt, und nach dessen Entfernung der Rückstand fraktioniert wurde. Unter einem Druck von 4 mm ergaben sich folgende Fraktionen:

- I. 148—149° 8 g, unverändertes Ausgangsmaterial,
- II. 155—158° 0.7 g, Zwischenlauf,
- III. 165—167° 6.5 g, Hauptfraktion.

Letztere ging mit gelblichem Dampf über und bildete in der Vorlage alsbald eine gelblich gefärbte Krystallmasse. Nach mehrmaligem Umlösen aus etwa der doppelten Gewichtsmenge heißen Petroläthers erhielt man 4 g blaßgelber Nadeln, die bei 77—78° schmolzen. Die Ausbeute betrug 17.7% der Theorie. Die Substanz zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie Methoxymethyo-vanillin, ist aber im allgemeinen etwas schwerer löslich in den dort angeführten Lösungsmitteln.

0.1504 g Sbst.: 0.3572 g CO_2 , 0.0843 g H_2O . — 0.1808 g Sbst.: 0.4308 g CO_2 , 0.1021 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.84, H 6.35.

Gef. » 64.79, 65.00, » 6.27, 6.32.

Bei einem andern Versuche, der nur 17 Stdn. dauerte, wurde eine Ausbeute an Kondensationsprodukt von annähernd 26% erhalten.

p-Coniferaldehyd (Ferula-aldehyd).

Die Spaltung des Äthers zum freien Phenol-acrolein wurde, wie in den anderen vorbeschriebenen Fällen, wieder mit einer 0.3% Schwefelsäure enthaltenden 50-proz. Essigsäure vorgenommen, und zwar wurden z. B. 2 g des Äthers mit 12 ccm der Säure-Mischung 1 Stde. unter Durchleiten von Kohlensäure gekocht. Nach der üblichen Entfernung des Lösungsmittels und Aufnehmen mit Benzol ergab sich beim Einengen der Lösung unter geringem Druck eine Krystallisation hellgelber Nadeln, die wiederholt aus Benzol umgeöst bei 82.5° schmolzen (Tiemann gibt den Schmp. mit 84° an). Die Krystalle stimmten im übrigen vollkommen mit der Beschreibung, die Tiemann von dem Coniferaldehyd gibt, überein. Sie besaßen den eigentümlichen, ganz schwach aromatischen, aber nicht vanillin-artigen Geruch; beim Kochen mit Eisenchlorid trat aber infolge von Oxydation deutlicher Vanillin-Geruch auf. Coniferaldehyd ist auch im Gegensatz zu Vanillin deutlich blaßgelb, wir konnten ihn auch durch häufiges Umlösen nicht rein weiß erhalten.

0.1367 g Sbst.: 0.3388 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.0727 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.37, H 5.66.
Gef. » 67.61, 67.32, » 5.68, 5.57.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt Coniferaldehyd allmählich Vanillin-Geruch an; er wird durch den Luft-Sauerstoff langsam oxydiert. Mit konz. Bisulfit-Lösung entstand die im Gegensatz zur entsprechenden Vanillin-Verbindung in überschüssigem Bisulfit unlösliche Bisulfit-Verbindung, während z. B., wie wir feststellten, 0.35 g Vanillin in 4 ccm einer 37-proz. Natriumbisulfit-Lösung dauernd gelöst bleiben; die Doppelverbindung kommt nicht heraus. Mit Anilin gibt Coniferaldehyd im Gegensatz zu Vanillin, das eine blaßgelbe Anilverbinding hat, rotgelbe Krystalle, deren nähere Untersuchung wir uns vorbehalten, ebenso, wie der Coniferaldehyd selbst noch weiter untersucht werden soll.

p-Coniferaldehyd-semicarbazone: Aus Coniferaldehyd und Semicarbazid-Acetat in wäßrig-alkoholischer Lösung. Beim Zusammengeben der Komponenten tritt eine rote Färbung auf, dann fallen Krystalle, die nach mehrmaligem Umlösen aus Eisessig nur noch blaßgelb gefärbt sind. Sie sind schwerer löslich in Eisessig als Vanillin-semicarbazone, schmelzen bei 218° und bewirken, zu gleichen Mengen mit Vanillin-semicarbazone (dessen Schmp. bei 229° liegt) gemischt, eine Schmelzpunktsdepression bis auf 204°. Die Schmelze des Coniferaldehyd-semicarbazons ist rot, die des Vanillin-semicarbazons citronengelb.

0.1218 g Sbst.: 18.1 ccm N (10.3°, 757 mm).
C₁₁H₁₈O₃N₂. Ber. N 17.87. Gef. N 17.84.