

## 37. H. Pauly und K. Feuerstein:

**Hadromal, Lignin und Coniferylaldehyd; dessen Darstellung und Nachweis. Höhere Alkali-Kondensate des Acetaldehyds.**

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

(Eingegangen am 13. Dezember 1928.)

In der Chemie des Lignins spielt in der neuesten Zeit der Coniferylaldehyd eine besondere Rolle. C. Hoffmeister<sup>1)</sup> will das von Czapek<sup>2)</sup> zuerst gewonnene und so benannte „Hadromal“ als Coniferylaldehyd erkannt haben; P. Klason<sup>3)</sup> glaubt bewiesen zu haben, daß die von ihm aus Sulfit-Ablauge abgeschiedene „ $\alpha$ -Lignohydrosulfonsäure“ als eine Sulfonsäure des „Coniferylparaldehyds“ anzusehen sei. Sein Beweis stützt sich, ebenso wie der von Hoffmeister, auf vermeintliche Synthesen der fraglichen Verbindungen.

Der Coniferylaldehyd,  $C_6H_5(CH:CH.CHO)^1(OCH)^3(OH)^4$ , den zuerst Ferd. Tiemann<sup>4)</sup> auf einem umständlichen und mühseligen Wege, vom Coniferin ausgehend, dargestellt hat, ist durch eine vor einigen Jahren von Pauly und Wäscher<sup>5)</sup> ausgeführte Darstellungsweise eine etwas leichter zugängliche Verbindung geworden, so daß wir für die von uns vor kurzem mitgeteilte Synthese des Coniferins<sup>6)</sup> davon die erforderliche Menge herstellen konnten. Aber trotzdem ist die Bereitung dieses Aldehyds an die peinliche Einhaltung bestimmter Bedingungen geknüpft, die weiter unten genau beschrieben werden sollen. Auf alle Fälle sind wir durch langjährige Beschäftigung mit dem Coniferylaldehyd über seine Bildungs-Möglichkeiten und Eigenschaften so vollständig unterrichtet, daß wir mit aller Sicherheit vertreten können: Weder Hoffmeister, noch Klason haben bei ihren angeblichen Synthesen auch nur die allergeringste Spur Coniferylaldehyd in irgend einer Form unter den Händen gehabt.

Damit fallen natürlich ihre Beweisführungen für die Natur des Lignins und des Hadromals in sich zusammen, und es ist die Frage, ob der Coniferylaldehyd bei dem Aufbau des Lignins eine Rolle spielt oder darin vorkommt, durch keine der beiden Arbeiten auch nur um einen Schritt gefördert.

<sup>1)</sup> B. 60, 2062 [1927].

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 27, 156 [1899].

<sup>3)</sup> B. 61, 171 [1928].

<sup>4)</sup> B. 18, 3481 [1885].

<sup>5)</sup> B. 56, 603 [1923].

<sup>6)</sup> B. 60, 1031 [1927].

1. Die Arbeit von Hoffmeister. Hierzu ist im einzelnen zu bemerken, daß wir uns nicht damit begnügt haben, seine „Synthese“ nachzuprüfen, sondern es nun auch für notwendig gehalten haben, das „Hadromal“ uns näher anzusehen. Unsere Untersuchung ergab, daß dieses in keiner Weise mit dem Coniferylaldehyd sich deckt, ihn selbst spurenweise nicht enthält, sondern daß es in restloser Übereinstimmung mit den gründlichen und von anderer Seite mehrfach bestätigten Untersuchungen Grawes<sup>7)</sup> neben viel Holzgummi, Tannin (Eichenholz), Brenzcatechin (Fichtenholz) und geringfügigen Mengen sonstiger phenol-artiger Substanzen in der Hauptsache Vanillin in Ausbeuten von 0.04% (Fichte) und 0.05% (Eiche) Reinsubstanz enthält<sup>8)</sup>. Bei den Schmelz-Mischproben mit der gleichen Menge Vanillin ergab sich dessen unveränderter Schmelzpunkt von 82°, dagegen bei denen mit der gleichen Menge Coniferylaldehyd Depressionen von 20° und 24°.

Hoffmeister sucht seinen abweichenden Standpunkt damit zu begründen, daß er Grawe vorhält, er habe gegenüber der „großen Empfindlichkeit“ des Hadromals „zu grob“ gearbeitet<sup>9)</sup>. Nun hat uns aber gerade das von ihm selbst zur Darstellung größerer Mengen benutzte und abgeänderte Verfahren nach Combes<sup>10)</sup> wiederum das gleiche Ergebnis<sup>11)</sup> geliefert wie Grawe.

Mit der von ihm selbst auf die Tagesordnung gesetzten Streitfrage: Vanillin oder Coniferylaldehyd, wird Hoffmeister leicht fertig. Gerade hier wäre aber verdoppelte Vorsicht am Platze gewesen, nachdem schon Tiemann anfangs im Zweifel gewesen war, ob sein neu dargestellter Coniferylaldehyd nicht doch nur unverändertes Vanillin sei, weil die Schmelzpunkte sehr nahe beieinander lagen, und erst dann sich zu ihm bekannte, als er festgestellt hatte, daß er eigene funktionelle Verbindungen gebe und einen besonderen Krystall-Habitus besitze. Von einem Material, von dem er sagt: „Der Schmelzpunkt wurde zu 86° ermittelt<sup>12)</sup>, doch dürfte diese Zahl, da die Substanz sich hierbei gelb färbt, nicht als vollkommen genau anzusehen sein“, macht Hoffmeister eine Elementaranalyse und eine auf das Molekulargewicht 184 lautende Molekulargewichts-Bestimmung, die zur Not auch auf Vanillin (152) passen kann. Hierzu ist zu bemerken, daß der Schmelzpunkt allerreinsten Coniferylaldehyds nach unseren Befunden zufällig genau bei der nämlichen Temperatur liegt, wie der von reinstem Vanillin, nämlich bei 82.5°. Beider Schmelzpunkte liegen also unterhalb der von Hoffmeister angegebenen Zahl. Eine

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. **25**, 987 [1904].

<sup>8)</sup> Grawe erhält eine Rohausbeute an Hadromal von 0.07%.

<sup>9)</sup> Die Verfeinerung der Methode Hoffmeisters besteht unter anderem darin, daß er Benzol, worin sein Hadromal gelöst ist, beim Vakuum des Kathodenlichtes (!) und in Wasserstoff-Atmosphäre abdestilliert, während er vorher unbedenklich das Hadromal eine Zeitlang an der Luft mit kochendem Benzol behandelt hatte!

<sup>10)</sup> Bull. Sciences pharmacol. **13**, 470 [1906]; C. **1907**, I 132.

<sup>11)</sup> Von einer Nacharbeitung des  $\text{SnCl}_4$  verwendenden Verfahrens nach Czapek-Hoffmeister glaubten wir abschneiden zu dürfen, nachdem dasselbe nach des letzteren Angabe zur Herstellung größerer Mengen ungeeignet ist und im übrigen dasselbe Produkt liefert wie das nach Combes.

<sup>12)</sup> Nach einer späteren Angabe soll bei 86° das Schmelzen erst beginnen und dann Verkohlung eintreten

sichere Unterscheidung von Vanillin und Coniferylaldehyd kann man eben nur unter Zuhilfenahme der Schmelz-Mischprobe erreichen (Näheres im Versuchsteil).

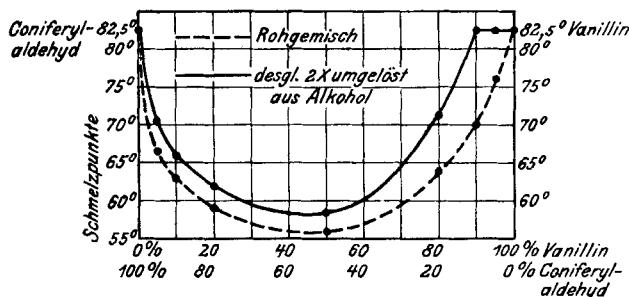
Für wichtig hält es Hoffmeister, die in seinem vermeintlichen Coniferylaldehyd vorhandene Doppelbindung nachzuweisen. Er findet, daß sein „Hadromal“ zwei Atome Jod addiert. Auch hierdurch wird das Vorliegen von Coniferylaldehyd widerlegt, weil dieser auch unter den von Hoffmeister eingehaltenen Bedingungen in Wirklichkeit (gleich seiner Stammverbindung Zimtaldehyd) unfähig ist, Jod anzulagern. Hoffmeister beweist also durch seine eigene Angabe, daß er den Coniferylaldehyd überhaupt nicht gekannt, geschweige denn ein Vergleichspräparat davon besessen hat, was bei einer so wichtigen Entscheidung doch wohl notwendig gewesen wäre. Ferner behauptet er, bei vorsichtiger Oxydation Ferulasäure aus dem Hadromal gewonnen zu haben. Angesichts der sonstigen, zutage getretenen Widersprüche müssen wir leider bemerken, daß uns die bloße Schmelzpunktsangabe ohne sonstige Identifizierung in vorliegendem Falle für seine Annahme nicht ausreichend erscheint.

Auch im übrigen passen die angegebenen Eigenschaften seines Hadromals keineswegs auf Coniferylaldehyd, so, daß es „fast weiß“ sein soll, während die Krystalle des letzteren (auch nach Tiemann) in Wirklichkeit schwefelgelb sind (die wäßrige Lösung ist citronengelb), daß es mit Phloroglucin-Salzsäure einen rotvioletten Niederschlag gebe, während der des Coniferylaldehyds bordeauxrot ist; daß beim Stehen mit Wasser eine brenzcatechin-ähnliche Substanz auftrete, was nicht der Fall ist, usw.

Die gleiche Unbesorgtheit, wie bei der Untersuchung des Naturprodukts, tritt uns auch bei der angeblichen Synthese des Coniferylaldehyds entgegen. Davon, daß ein so geschickter Experimentator wie Ferd. Tiemann ausdrücklich bemerkt, man könne Vanillin und Acetaldehyd nicht miteinander kondensieren, scheint Hoffmeister ebensowenig zu wissen, wie daß die Synthese nur möglich ist, wenn das störende Phenol-Hydroxyl des Vanillins durch den Glucoserest oder ein anderes Anhängsel unter äther-artiger Verkettung zugedeckt ist. Er erwähnt weder Tiemanns Synthese, noch die von Pauly und Wäscher. Ihm scheint es selbstverständlich zu sein, daß Vanillin mit Acetaldehyd sich mit der gleichen Leichtigkeit zusammenschweißen lasse, wie jeder beliebige andere aromatische Aldehyd, wozu er „mit Vorteil“ die Methode von Miller-Kinkelin<sup>13)</sup> benutzt. Das Produkt seiner Maßnahme ist ein „gelblich-weißer“ Rückstand, der nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol „sehr feine, stark verfilzte Nadeln“ vom Schmp. 85° unter Gelbfärbung bildet, „so daß diese Zahl gleichfalls nur als angenähert richtig angesehen werden kann.“ Er findet dann „gleiche Löslichkeit und Geruch wie beim Hadromal, auch die Farbe der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion ist mit der des Holzes bzw. Hadromals vollkommen identisch, so daß man diese beiden Körper wohl als gleich ansehen darf.“ Eine Analyse ohne Substanzangabe stimmt auf Coniferylaldehyd. Nähere Identifizierungsprüfungen fehlen, namentlich wieder Schmelz-Mischproben. Also auch hier genügen Schmelzpunkt, Löslichkeit, Geruch und Farbenreaktionen!

<sup>13)</sup> B. 19, 525 [1886]. Bei dieser Vorschrift handelt es sich um die Kondensation der bekanntlich sich besonders leicht mit Acetaldehyd zu Nitro-zimtaldehyden kondensierenden Nitro-benzaldehyde durch verd. Natronlauge unter den gebräuchlichen Bedingungen.

Unsere wiederholte Nachprüfung des erwähnten Kondensations-Verfahrens hat uns, wie wir nach den älteren Erfahrungen nicht anders erwarten durften, dessen völlig negativen Verlauf ergeben. Wir erhielten das angewandte Vanillin unangegriffen in einer Ausbeute von mindestens 97% in einheitlicher Substanz zurück. Coniferylaldehyd war selbst in äußerst geringen Spuren nicht entstanden, wie wir mit Hilfe eines später zu beschreibenden Reagens nachweisen konnten, das den Aldehyd gravimetrisch bei Verdünnungen bis zu 0.06% und colorimetrisch bei solchen bis 1:40000 zuverlässig zu bestimmen und vom Vanillin zu unterscheiden und zu scheiden erlaubt. Beweist das nicht nach dem Vorhergehenden, daß auch Hoffmeister es überall nur mit Vanillin zu tun gehabt hat, trotz der höher angegebenen Schmelzpunkte? Denn auch bei ihm hat die Reaktion keinen anderen Verlauf genommen. Wir können das aus dem Umstand erssehen, daß der von ihm erhaltene Körper nach 2-3-maligem Umlösen aus Alkohol schon den Schmp. 85° zeigt. Aus nachstehendem, von uns aufgestelltem Schmelz-

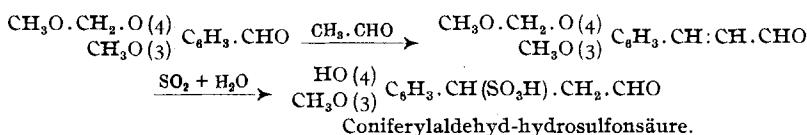


punkt-Diagramm Vanillin-Coniferylaldehyd geht zweifelsfrei hervor, daß man Coniferylaldehyd, wenn er bereits mehr als 3% Vanillin enthält, nach 2-3-maligem Umlösen aus Alkohol nicht auf einen Schmelzpunkt von 80° bringen kann, weil, wie das Diagramm lehrt, zwar die Trennung des Vanillins von kleinen Mengen Coniferylaldehyd sehr rasch, aber umgekehrt die des Coniferylaldehyds von wenig Vanillin nur schwierig sich vollzieht. Würde aber Hoffmeister auf Grund der aufgeführten Analyse darauf bestehen, dennoch Coniferylaldehyd gehabt zu haben, so würde das die für den Kenner undenkbare Folgerung nach sich ziehen, seine Kondensation sei mit mindestens 97% Ausbeute positiv verlaufen. Bei beispielsweise nur 50-proz. Ausbeute hätte die Scheidung des Coniferylaldehyds vom Vanillin eine sehr umständliche fraktionierte Krystallisation erfordert, ehe ein Schmelzpunkt von über 80° erreicht worden wäre.

Endlich fällt auf, daß Hoffmeister nicht die von Pauly und Wäscher betonte Schwerlöslichkeit der Bisulfit-Verbindung des Coniferylaldehyds in überschüssigem Bisulfit beobachtet hat, sondern nur von der Zerlegung einer Bisulfit-Lösung seines Aldehyds spricht. Auch dies beweist das Vorliegen von unverändertem Vanillin, von dem, wie Pauly und Wäscher festgestellt haben, 0,35 g schon in 4 ccm einer 37-proz. Natriumbisulfit-Lösung dauernd gelöst bleiben.

2. Die Arbeit von Klason. Im Gegensatz zu Hoffmeister hat Klason Tiemanns und unsere Erfahrungen bestätigt gefunden<sup>14)</sup>, daß freies Vanillin mit Acetaldehyd nicht vereinigt werden kann. Aber er verzeichnet auch einen Mißerfolg bei den Nacharbeiten der Vorschrift von Pauly und Wäscher, auf den wir sogleich zurückkommen. Nun ändert er sein Verfahren zwecks der geplanten synthetischen Gewinnung der „ $\alpha$ -Lignohydrosulfonsäure“ und weicht von den erprobten Versuchsbedingungen ab, nach denen bei einer dicht unter  $70^{\circ}$  liegenden Temperatur und unter regelmäßiger Zugabe kleiner Mengen Alkali gearbeitet werden soll.

Er verkürzt den Weg und sagt darüber: „Anfangs folgte ich genau Paulys Angaben. Das Resultat war aber wenig befriedigend; da es für meine Zwecke jedoch nicht nötig war, den Coniferylaldehyd selbst darzustellen, habe ich die Abspaltung der Methoxymethylgruppe gleich in derselben Operation vorgenommen.“ Dieser Vorgang war, wie folgt gedacht:



Klason geht nun von einem, wie er selbst angibt, 15% freies Vanillin enthaltenden Methoxymethyläther desselben aus, löst diesen in einem Gemisch von je 200 ccm Wasser und Methylalkohol, leitet 15 g Aldehydgas ein, gibt Kalilauge zu, bis das Ganze etwa  $1/100$ -normal ist, und erwärmt 4 Tage auf etwa  $40^{\circ}$ . Dann wird das Produkt mit Benzol ausgezogen, dieses entfernt, das Reaktionsgemisch mit schwefliger Säure umgesetzt und von unangegriffenem Vanillin befreit. Aus der Lösung wird dann die erwartete „synthetische  $\alpha$ -Lignohydrosulfonsäure“ in Form eines amorphen Naphthylamin-Salzes niedergeschlagen.

„Im äußeren Aussehen gleicht es vollständig dem Naphthylamin-Salz der  $\alpha$ -Lignohydrosulfonsäure. In feuchtem Zustande wird es lange vor  $100^{\circ}$  zu einem halbfüssigen Pech, das, mit kaltem Wasser übergossen, zu einem spröden Harz erhärtet.“ Die Analyse ergibt die erwartete Zusammensetzung; auch wird ein entsprechendes Bariumsalz beschrieben.

Unsere Nachprüfung hat gezeigt, daß in Wirklichkeit unter den Klasonschen Versuchsbedingungen auch das Methoxymethyl-vanillin quantitativ nicht in Reaktion mit dem Acetaldehyd tritt. Dennoch erhält man merkwürdigerweise tatsächlich ein Produkt von den beschriebenen Eigenschaften und auch von der annähernden analytischen Zusammensetzung des Naphthylamin-Salzes der  $\alpha$ -Lignohydrosulfonsäure. Dieses leitet sich aber, wie wir durch einen Blindversuch nachweisen konnten, nicht von einem zwischen-durch synthetisierten Coniferylaldehyd, sondern von einem Gemisch ab, das hauptsächlich aus zwei bisher unbekannten, als Nebenprodukte der Reaktion durch Selbstkondensation des Acetaldehyds auftretenden, ungesättigten Aldehyden  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  besteht. Aus reinem, in wäßriger schwefliger Säure gelöstem Coniferylaldehyd kann man die Klasonsche Verbindung nicht erhalten. Wohl aber aus den Lösungen der beiden höheren Selbstkondensate des Acetaldehyds in wäßriger schwefliger Säure durch Fällen mit Naphthylamin-Chlorhydrat.

<sup>14)</sup> B. 56, 303 [1923].

Wir nehmen an, daß Klason nunmehr keinen Wert mehr darauf legt, die Übereinstimmung dieses Gemisches mit dem Salz der  $\alpha$ -Lignohydrosulfonsäure weiter zu vertreten, denn das bisher über diese beiden Aldehyde Bekannte stimmt recht wenig zu der Vorstellung, die er sich über die Natur der das Lignin aufbauenden Teile macht.

Über die Frage, was denn Lignohydrosulfonsäure sei, haben wir selbst keine weitere Untersuchung angestellt, ebensowenig wie über die des Da-seins eines „Coniferylaldehyds“, den Klason für die Stammsubstanz des  $\alpha$ -Lignins erklärt. Einer solchen Verbindung sind wir bisher nicht begegnet. Nach unseren Erfahrungen polymerisiert sich der Coniferylaldehyd nicht leicht von selbst, wenigstens nicht, wenn man ihn zwei Jahre lang für sich aufbewahrt. Allerdings geht infolge allmählichen Freiwerdens kleiner Mengen Vanillin sein Schmelzpunkt langsam herunter.

Die Ursache der Erfolglosigkeit der Kondensationsversuche Klasons ist darin zu suchen, daß er von einem unreinen, freies Vanillin enthaltenden Methoxymethyläther desselben ausgegangen ist, den er als ein „schwach gelbes, zuweilen leicht krystallisierendes Öl“ schildert, während Pauly und Wäscher von farblosen, bei 40° schmelzenden Nadeln gesprochen hatten. Sorgt man für völlige Reinheit der Ausgangsmaterialien und tut dies, wie bei Zimtaldehyd-Synthesen allgemein üblich, unmittelbar vor der vorzunehmenden Kondensation, so ist die Ausbeute mit einiger Übung leicht auf 45% d. Th. zu bringen, was in Anbetracht der immerhin besondere Aufmerksamkeit erfordernden Methode als nicht ungünstig zu bezeichnen ist.

Die Ansicht Klasons, das Gleichgewicht  $\text{Ar}.\text{CHO} + \text{CH}_3\text{.CHO} \rightleftharpoons \text{Ar}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$  liege ungünstig für die rechte Seite, kann also nicht als wesentlicher Grund für den schlechten Reaktionsverlauf gelten. Vielmehr ist es die Gegenwart der freien Phenol-Hydroxyle in den Phenol-aldehyden, die sich gegenüber der Wirkung des bei deren Kondensation mit Acetaldehyd notwendigerweise und dazu bei höherer Temperatur anzuwendenden, sehr verdünnten Alkalis<sup>15)</sup> schon in kleinen Mengen antikatalytisch betätigen. Diese reaktionsverzögernde Wirkung ist, wie nicht anders zu erwarten, bei Anwendung ungedeckten Vanillins so stark, daß überhaupt keine Kondensation vor sich geht. Wenn Klason also meint, der Sachverhalt werde einfacher durch die Vorstellung der Verschiebung der Gleichgewichtslage erklärt als durch die beeinträchtigende Wirkung induzierter alternierender Polarität, die Pauly und v. Buttlar<sup>16)</sup> seinerzeit für die Verminderung der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in Phenol-aldehyden verantwortlich gemacht hatten, so verkennt er damit unseres Erachtens das Wesen der Erscheinung.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Coniferylaldehyds.

Die eigentliche Schwierigkeit der präparativen Bereitung dieses Aldehyds nach der Vorschrift von Pauly und Wäscher liegt, wie erwähnt, bei der Kondensation des Methoxymethylo-vanillins mit Acetaldehyd zu Methoxymethylo-coniferylaldehyd. Die hierfür gegebene Versuchs-

<sup>15)</sup> Bei Anwendung starken (20-proz.) Alkalis, wie es z. B. bei der Kondensation von Vanillin mit Aceton angewandt werden darf, beobachtet man bekanntlich eine solche Störung nicht mehr.

<sup>16)</sup> A. 383, 254 [1911].

beschreibung war zwar nicht ungenügend, aber vielleicht zu knapp gehalten. Da aber außer von Klason auch von anderer Seite über Mißerfolg beim Nacharbeiten geklagt worden ist, so bringen wir eine ausführlichere und zugleich verbesserte Vorschrift.

20 g reines Methoxymethyo-vanillin<sup>17)</sup> werden in einem 1-Liter-Rundkolben, dessen Kork Rückflußkühler, Thermometer und ein verschließbares, zur Entnahme von Alkalitätsproben bestimmtes Glasrörchen trägt, in 110 ccm Methanol und 170 ccm Wasser von 70° gelöst. Dann werden sofort 8 Tropfen einer 5-proz. Kalilauge hinzugegeben, und die Lösung im Wasserbade von 70° ständig auf einer Innentemperatur von 66—68° gehalten. Es ist wichtig, daß das Gemisch so stark alkalisch reagiert, daß es Lackmus-papier rein blau färbt (nicht blauviolett), doch ist andererseits jedes unnötige Mehr an Alkali sorgfältig zu vermeiden. Dieser Zustand muß während der ganzen Reaktionsdauer beibehalten werden, indem während der Kondensation allmählich etwas Alkali verschwindet. Es genügt aber meist, etwa stündlich 4—5 Tropfen Alkalilösung nachzugeben. Es werden dann unter dauerndem Umschütteln alle 15—20 Min. je 5, später je 3 ccm einer wäßrigen 6-proz. Acetaldehyd-Lösung<sup>18)</sup> zugefügt, die unmittelbar vor dem Versuch hergestellt wird. Ein sicheres Anzeichen einer gut verlaufenden Kondensation ist, wenn die Flüssigkeit anfangs eine goldgelbe, später orangefarbene Farbe zeigt, ohne in einen bräunlichen Ton zu verfallen. Gesamtverbrauch an Acetaldehyd-Lösung durchschnittlich 120 ccm, von der Kalilauge 40 Tropfen. Nach Verlauf von 10 Stdn. wird die Flüssigkeit abgekühlt, das Alkali genau mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisiert und die Lösung mit 100, dann noch 2-mal mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und das zurückbleibende gelbrote Öl im Hochvakuum fraktioniert. Bei 3.8 mm Druck gehen z. B. über:

Fraktion I 136—148°, 8 g unveränderter Vanillin-äther,  
 „ II 148—180°, 1.2 g Zwischenlauf,  
 „ III 180—190°, 12 g Hauptfraktion.

Die Hauptfraktion destilliert mit gelbem Dampf und bildet in der Vorlage ein gelbes Öl, das bald mehr oder weniger vollständig erstarrt. Die diesem Öl noch beigemischten, später zu beschreibenden Selbstkondensate

<sup>17)</sup> Klason sieht sich veranlaßt, die früher angegebene Darstellungsmethode für diese Verbindung abzuändern, indem er die Einwirkung zwischen Chlormethyläther und Vanillin-natrium bei 60° während 4 Tagen vornimmt. Es genügt, wenn man die Ingredienzien 5 Stdn. ohne Erwärmen in Toluol-Lösung zusammenläßt. Für eine erfolgreiche Kondensation muß auf die Befreiung des erhaltenen Vanillin-äthers von unangegriffenem Vanillin die höchste Sorgfalt verwendet werden. Wir schütteln die Toluol-Lösung des Reaktionsgemisches wiederholt mit 2-proz. Natronlauge so lange aus, bis letztere keine Färbung mehr annimmt. Nach Entfernen des Toluols wird danu im Hochvakuum destilliert (Sdp., 136°, Schmp. 40°, Ausbeute 62%). Diese Reinigung wird unmittelbar vor der Kondensation vorgenommen, weil selbst reinstes Methoxymethyo-vanillin beim Aufbewahren leicht wieder etwas Vanillin abspaltet, wodurch der Kondensationsverlauf beeinträchtigt wird.

<sup>18)</sup> In der Vorschrift von Pauly und Wäscher findet sich wiederholt die versehentliche Angabe 0.6 % statt 6 %. Den Acetaldehyd entwickeln wir aus Paraldehyd mittels einiger Tropfen Schwefelsäure in bekannter Weise frisch und leiten ihn gasförmig ins Wasser.

des Acetaldehyds werden durch Behandeln mit wenig Äther herausgenommen. Nach nochmaligem Waschen mit Äther siedet die Verbindung unter 3 mm Druck bei 182–184°. Ausbeute an reinem Äther 10.1 g = 45 % der Theorie.

Die Umwandlung des Äthers zum freien Coniferylaldehyd durch Kochen mit 0.3 % Schwefelsäure enthaltender 50-proz. Essigsäure geschieht nach der alten Vorschrift, doch fanden wir ein  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen bereits als genügend. Die Ausbeute an Phenol-aldehyd betrug 14 g aus 20 g Äther = 87 % der Theorie.

### Eigenschaften und Nachweis des Coniferylaldehyds.

Im Gegensatz zu Tiemann, der den Schmelzpunkt des Coniferylaldehyds mit 84° angibt, hatten Pauly und Wäscher gefunden, daß dieser bei 82.5° liegt. Es erschien notwendig, in Anbetracht des Umstandes, daß auch reinstes Vanillin bei dieser Temperatur schmilzt, an einem mit besonderer Sorgfalt gereinigten Material den Wert nochmals scharf nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke wurde analysenreiner Coniferylaldehyd vom Schmp. 82.5° noch 2-mal aus Benzol umgelöst, dann einer Hochvakuum-Destillation unterworfen, wobei er konstant bei 157° unter 2.5 mm Druck überging, und dann wiederum 2-mal aus Benzol umkristallisiert. Die Probe schmolz an einem  $\frac{1}{10}$ °-Normalthermometer nach Anschütz wiederum glatt bei 82.5° zu einer citronengelben Flüssigkeit. Auf dem Spatel höher erhitzt, dunkelt die Schmelze und verdampft größtenteils unter Zersetzung.

Im Gegensatz zum Schmelzpunkt unterscheidet sich der Coniferylaldehyd durch alle sonstigen Eigenschaften scharf vom Vanillin. Schon Tiemann weist auf die hellgelbe, von Pauly und Wäscher und auch von uns von neuem bestätigte Eigenfarbe hin, ferner auf die Schwerlöslichkeit seiner Bisulfit-Verbindung in konz. Bisulfit-Lösung, die auch von den eben Genannten hervorgehoben wird, auf die vom Vanillin verschiedene Krystallform und das Abweichen der Derivate mit Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin, die jedoch von ihm nicht näher beschrieben sind. Pauly und Wäscher haben das Semicarbazone dargestellt, dessen von der Vanillin-Verbindung abweichendes Verhalten beim Schmelzen betont und die rotgelben Krystalle der Anil-Verbindung erwähnt.

Diese Angaben ergänzen wir durch die folgenden eigenen Beobachtungen: Unter gleichen niederen Drucken liegt der Siedepunkt des Coniferylaldehyds um etwa 28° über dem des Vanillins. Die Alkalalisalze sind eigelb und färben die Haut intensiv braungelb<sup>19)</sup>. Konz. Schwefelsäure löst im Gegensatz zu Vanillin Coniferylaldehyd orange (nicht citronengelb), bei Wasser-Zusatz fallen blaue Flocken. Die Angabe Tiemanns, Coniferylaldehyd färbe sich mit Eisenchlorid blaugrün, fanden wir für reinsten Coniferylaldehyd und für Zimmer-Temperatur nicht bestätigt, nur beim Erwärmen tritt sie ein. Wir schließen daraus, daß Tiemanns Coniferylaldehyd vielleicht nicht vollkommen frei war von letzten Beimengungen Vanillins, das bekanntlich diese Färbung gibt und beim Erwärmen von Coniferylaldehyd mit Eisenchlorid auftritt.

Von besonderer Bedeutung ist die Bestimmung der Refraktion von Vanillin und Coniferylaldehyd, für deren Ausführung wir Hrn. Geh. Rat

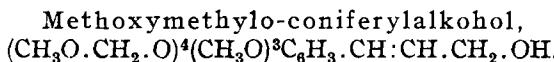
<sup>19)</sup> B. 60, 2064 [1927].

v. Auwers in Marburg zu bestem Dank verpflichtet sind. Dieser schreibt uns darüber:

„Die spektrochemischen Daten stimmen gut zur Konstitution der Körper und zu den bekannten Regeln, denn *para*-ständiges Hydroxyl muß die Exaltationen der Stammsubstanzen Benzaldehyd und Zimtaldehyd stark erhöhen. Daß die Werte für den Coniferylaldehyd nicht absolut sicher sind, schrieb ich Ihnen bereits, die rasch eintretende Verfärbung verhinderte leider die (nur in der Wärme ausführbare) Bestimmung der Dispersion.“

Von Derivaten zeigen verschiedene Schmelzpunkte, Färbungen und Löslichkeit die Schiffsschen Verbindungen, besonders die mit Benzidin.

Als wertvolle Eigenschaft des Coniferylaldehyds und seiner äther-artigen Verbindungen<sup>20)</sup> ist endlich hervorzuheben, daß sie leicht durch Hefegärung zu dem für die Holz- und Harz-Chemie wichtigen Coniferalkohol bzw. dessen Derivaten reduziert werden können. Vielleicht ist dies der einzige gangbare Weg, zu dieser „unendlich subtilen Substanz“ (Tiemann) synthetisch zu gelangen.



Wir haben 9 g Methoxymethyo-coniferylaldehyd, gelöst in 10 ccm Alkohol, durch eine entsprechende Gärösung (3 l Wasser, 60 g Zucker, 1.5 g Ammoniumphosphat, 7 g Preßhefe, Temperatur 36°, Versuchsdauer 6 Tage) reduziert. Das Hefe-Filtrat (Klärung durch wenig Kieselgur) wurde eingengt und gleich dem Rückstand ausgeäthert. Beim Einengen hinterblieb ein dickflüssiges Öl, das unter 2.5 mm Druck konstant bei 166—168° siedete. Zur Krystallisation konnte es nicht gebracht werden.

0.2661 g Sbst.: 0.6262 g CO<sub>2</sub>, 0.1720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.26, H 7.19. Gef. C 64.18, H 7.23.

**Phenyl-urethan:** Mit Phenylisocyanat in Benzol-Lösung nach 14-täigem Stehen erhalten. Aus Benzol-Petroläther feine, weiße Nadeln, Schmp. 86°.

0.1382 g Sbst.: 5.18 ccm N (17°, 751 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. N 4.08. Gef. N 4.36.



wurde mit einem dem vorigen entsprechenden Gäransatz und Aufarbeitungs-Verfahren aus 4 g Coniferylaldehyd als dickes Öl (3 g) gewonnen. Er kann durch Hochvakuum-Destillation nicht gereinigt werden, weil er sich hierbei zersetzt. Das Öl gibt beim Übergießen mit konz. wäßrigem Ammoniak das von Tiemann<sup>21)</sup> beschriebene feste Ammoniaksalz, aus dessen wäßriger Lösung unter Verflüchtigen des Ammoniaks der Alkohol sich in weißen Flocken abscheidet<sup>22)</sup>.

Sein Phenyl-urethan, aus Benzol-Lösung mit Phenylisocyanat nach 14-tägiger Einwirkung gewonnen und aus Benzol-Petroläther umgelöst, schmilzt bei 108°.

<sup>20)</sup> vergl. auch B. 60, 1033 [1927]. Der Coniferylaldehyd ist trotz seiner Phenol-Natur in entsprechender Verdünnung entschieden leichter durch Hefe zu reduzieren, als seine Stammverbindung, der Zimtaldehyd, der nach unseren Erfahrungen eine ziemlich lähmende Wirkung auf das Wachstum der Hefe ausübt. Deshalb mußte auch E. Róna, Biochem. Ztschr. 67, 137 [1914], bei letzterem eine weit größere (65-fache) Hefemenge verwenden, als wir sie bei dem Coniferylaldehyd und seinen Verbindungen benötigen. <sup>21)</sup> B. 8, 1132 [1875].

<sup>22)</sup> Der Coniferylalkohol krystallisiert nur äußerst schwierig (Tiemann).

0.1714 g Sbst.: 6.90 ccm N (10°, 755 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$ . Ber. N 4.68. Gef. N 4.82.

### Coniferal-diphloroglucin.

Bekanntlich wird in der Holz-Chemie Phloroglucin-Salzsäure als Reagens auf Lignin benutzt (Wiesner), wobei man neuerdings Vanillin und Coniferin wohl mit einem gewissen Recht für die auftretende Farbenreaktion verantwortlich macht. Wenn dessenungeachtet auch der Coniferylaldehyd das hier beschriebene, stark farbige Phloroglucid bildet, so braucht das nicht dahin gedeutet zu werden, daß Coniferylaldehyd im Holze vorkommt. Wir haben die Verbindung zunächst nur zum Zwecke des Vergleichs mit der des Vanillins<sup>23)</sup> bereitet.

Zu 0.17 g in 10 ccm warmen Wassers gelöstem Coniferylaldehyd wurde eine Lösung von 0.336 g Phloroglucin in 20 ccm 5-n. Salzsäure gegeben, wobei starke Rotfärbung auftrat. Der nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade erhaltene Niederschlag stellte nach dem Trocknen ein dunkelcarmine-rotes Pulver dar, das 2-mal aus verd. Salzsäure umgelöst wurde. Schmelzpunkt über 300°, nicht deutlich erkennbar. In Alkalien mit prachtvoller Purpurfarbe löslich.

0.1080 g Sbst.: 0.2529 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O.

$C_{22}H_{20}O_8$ . Ber. C 64.06, H 4.89. Gef. C 63.86, H 4.98.

### Di-coniferal-benzidid,

$[-C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)^3(OH)^4]_2$ .

Lösungen von 0.356 g Coniferylaldehyd (2 Mol.) und von 0.184 g Benzidin (1 Mol.) in je 5 ccm Methanol wurden zusammen auf dem Wasserbade erwärmt, wobei aus der blutroten Lösung ein braunroter Niederschlag sich absetzte. Nach 2-maligem Umlösen aus heißem Äthylenbromid wurde ein braunrotes, feinkristallines Pulver vom Schmp. 216° erhalten. Kaum löslich in Alkohol, Benzol, Toluol.

0.1021 g Sbst.: 4.95 ccm N (13°, 748 mm).

$C_{32}H_{28}O_4N_2$ . Ber. N 5.55. Gef. N 5.69.

Hydrochlorid: Wurde in eine klare, blutrote, siedende Lösung von 0.356 g Coniferylaldehyd und 0.184 g Benzidin in 20 ccm Methanol auf dem Wasserbade (Rückflußkühler) Chlorwasserstoff eingeleitet, so fiel sofort ein dicker, rotbrauner Niederschlag aus, der, nach 12-stdg. Stehen abgesaugt und mit warmem Methanol gewaschen, ein rotbraunes Pulver bildete, das sich bei höherer Temperatur zersetzte. Es dissozierte mit siedendem Wasser vollkommen und ist unlöslich in Alkohol und Äthylenbromid.

0.1150 g Sbst.: 4.75 ccm N (3°, 753 mm). -- 0.2150 g Sbst.: 0.1114 g AgCl.

$C_{32}H_{28}O_4N_2$ , 2HCl. Ber. N 4.85, Cl 12.63. Gef. N 5.06, Cl 12.82.

### Di-vanilla1-benzidid,

$[-C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)^3(OH)^4]_2$ <sup>24)</sup>.

3.1 g Vanillin und 1.8 g Benzidin wurden in je 10 ccm Methylalkohol gelöst und zusammen auf dem Wasserbade erwärmt. Die rotorangefarbige Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem dicken, gelben Brei, der nach dem Trocknen und 2-maligem Umlösen aus Toluol gelbe Nadeln vom

<sup>23)</sup> Wenzel, Monatsh. Chem. 34, 1915 [1913].

<sup>24)</sup> Ein Mono-vanilla1-benzidid ist von Scier und Forster, Journ. chem. Soc. London 107, 452 [1915] (C. 1915, II 128) beschrieben worden.

Schmp. 225.5° lieferte. unlöslich in Wasser und Äther, gut löslich in Aceton, heißem Benzol und Toluol.

0.1589 g Sbst.: 8.55 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1550 g Sbst.: 8.25 ccm N (16°, 751 mm).  
 $C_{28}H_{24}O_4N_2$ . Ber. N 6.19. Gef. N 6.27, 6.21.

Hydrochlorid: Entsprechend dem Di-coniferal-benzidid hergestellt, bildet es ein bei höherer Temperatur sich zersetzendes zinnoberrotes Pulver ohne Schmelzpunkt. unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol; beim Kochen mit Wasser erfolgt Dissoziation (Farbumschlag nach gelb).

0.1673 g Sbst.: 7.50 ccm N (9°, 749 mm). — 0.1830 g Sbst.: 0.1010 g AgCl.  
 $C_{28}H_{24}O_4N_2 \cdot 2HCl$ . Ber. N 5.33, Cl 13.50. Gef. N 5.35, Cl 13.65.

Die

Unterscheidungsmerkmale zwischen Vanillin und Coniferylaldehyd

sind in der folgenden Tabelle einander gegenübergestellt.

|                                   | Vanillin  | Coniferylaldehyd   |
|-----------------------------------|---|--|
| Schmelzpunkt                      | 82.5°, Schmelze farblos   | 82.5°, Schmelze gelb   |
| Siedepunkt                        | 2.7 mm 131°<br>2.8 „ 132°, Dampf farblos  | 2.5 mm 157°<br>2.6 „ 158°<br>2.8 „ 160°<br>Dampf hellgelb  |
| Krystallform                      | monoklin (Shadwell)<br>a:b:c = 1.7942:1:3.9463<br>$\beta = 60^\circ 33'$  | monoklin (Fock) <sup>25)</sup><br>a:b:c = 3.0140:1:x<br>$\beta = 99^\circ 50'$   |
| Farbe                             | farblos   | schwefelgelb <sup>25)</sup>  |
| Refraktion<br>(v. Auwers)         | $d_4^{100.1} = 1.1772$<br>$n_\alpha = 1.56398$ , $n_{He} = 1.57294$ ,<br>$n_\beta = 1.59748$<br>$m_a$ $m_D$ $m_{\beta-\alpha}$<br>ber. 38.45    38.72    0.87<br>gef. 42.01    42.56    2.03<br>EM +3.56    +3.84    +1.16<br>E    +2.34    +2.53    +133 % | $d_4^{101.5} = 1.1562$<br>$n_\alpha = 1.63973$ , $n_{He} = 1.65635$<br>$m_a$ $m_D$<br>ber. 47.15    47.49<br>gef. 55.47    56.61<br>EM +8.32    +9.12<br>E    +4.67    +5.12 |
| Konz. Schwefelsäure               | löst gelb, bei Wasser-Zusatz<br>farblos   | färbt rot und löst orange. Bei<br>Wasser-Zusatz indigblau, dann<br>blaue Flocken   |
| Eisenchlorid <sup>26)</sup>       | blaugrün  | kalt: keine Färbung, beim Erwärmen: blaugrün   |
| Alkalosalze <sup>27)</sup>        | schwach gelblich, fast farblos  | eigelb, färben in wässr. Lösung<br>die Haut braungelb  |
| Anilin <sup>26)</sup>             | blaßgelb  | rotgelb  |
| $\beta$ -Naphthylamin-Chlorhydrat | citronengelb  | ziegelrot  |

<sup>25)</sup> Tiemann, B. 18, 1597, 3482 [1885].

<sup>26)</sup> Pauly und Wäscher, B. 56, 610 [1923].

<sup>27)</sup> Pauly und Feuerstein, B. 60, 1033 [1927].

(Fortsetzung der Tabelle von S. 307).

|  | Vanillin   | Coniferylaldehyd   |
|--|--|--|
| Lösung von 2 % Benzidin in 50-proz. Essigsäure | orange, bei Zusatz von Eisessig gelb   | blutrot, bleibt bei Zusatz von Eisessig rot. In Verdünnung von:<br>1:40000 noch blutrot<br>1:80000 rotorange<br>1:100000 orange  |
| Verhalten gegen 37-proz. Bisulfit-Lösung       | im Überschuß löslich (0.35 g bleiben in 4 ccm gelöst) <sup>25)</sup>   | im Überschuß schwer löslich  |
| Methoxymethyl-äther                            | farblose Nadeln, Schmp. 40°, Sdp. 136° bei 3 mm  | hellgelbe Nadeln, Schmp. 78°, Sdp. 182—184° bei 3 mm, Dampf blaßgelb   |
| Gluco-Verbindung                               | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> + 2H <sub>2</sub> O<br>Schmp. 192 <sup>0</sup> <sup>27)</sup><br>Schmp. 188—189 <sup>0</sup> <sup>28)</sup> | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> + 2H <sub>2</sub> O<br>Schmp. 206 <sup>0</sup> <sup>27)</sup><br>Schmp. 200—202 <sup>0</sup> <sup>25)</sup><br>Oxim: Schmp. 163,5 <sup>0</sup> <sup>27)</sup> , 163 <sup>0</sup> <sup>25)</sup> |
| Semicarbazone <sup>26)</sup>                   | farblos, Schmp. 229°, Schmelze citronengelb  | blaßgelb, Schmp. 218°, Schmelze rot  |
| Benzidid                                       | C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> . Gelbe Nadeln, Schmp. 225,5°<br>Löslichkeit in Benzol:<br>1:37,5                            | C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> . Braunrot, feinkristallin, Schmp. 216°<br>Löslichkeit in Benzol:<br>1:1570,0  |
| Benzidid-Hydrochlorid                          | zinnoberrot,<br>Schmp.: zersetzt sich  | rotbraun,<br>Schmp.: zersetzt sich   |
| Phloroglucid                                   | hell fleischfarben,<br>verkohlt oberhalb 300°  | dunkel carminrot,<br>zersetzt sich oberhalb 300°   |

#### Nachweis des Coniferylaldehyds neben Vanillin mittels der Benzidide.

Die Methode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Benzidide in Benzol, indem von 100 g siedendem Benzol 2,67 g Di-vanillal-benzidid, dagegen nur 0,064 g Di-coniferal-benzidid gelöst werden. Man kann also Coniferylaldehyd bei der Frage seines Vorhandenseins neben mehr oder weniger großen Mengen Vanillin bis auf die kleine Ungenauigkeit von 0,06% erfassen, sofern man mit begrenzten Mengen Benzol auszieht.

Das Verfahren hat uns bei der Nachprüfung der Kondensationsversuche Hoffmeisters und Klasons zur Erkennung gedient, daß auf dem von ihnen eingeschlagenen Wege Coniferylaldehyd in nachweisbarer Menge nicht entstanden war. Wir verfuhrn derart, daß wir zunächst aus den Rohlösungen der Kondensationsprodukte in Äther bzw. Benzol mit der erforderlichen Menge einer Lösung von Natrium in Methanol die Natriumsalze der vorhandenen Phenol-aldehyde ausfällten. Diese wurden dann durch Säure wieder zerlegt, worauf wir die freien Aldehyde in Äther aufnahmen und mit einer alkohol. Benzidin-Lösung in die Benzidin-Verbindungen überführten.

<sup>28)</sup> E. Fischer, B. 42, 1475 [1909].

Beim wiederholten Auskochen des Benzidid-Gemisches mit beschränkten Mengen Benzol blieb bei der Nacharbeitung des Hoffmeisterschen Versuches überhaupt nichts, bei der des Klasonschen nur eine Spur (0.2 mg) eines unlöslichen braunen Rückstandes zurück. Doch war dieser zufolge seiner völligen Unlöslichkeit in siedendem Äthylenbromid, woraus, wie oben angegeben, das Di-coniferal-benzidid umkrystallisiert werden kann, jedenfalls keine Verbindung des Coniferylaldehyds. Dies ergab sich auch aus einer Schmelz-Mischprobe mit reinem Di-coniferal-benzidid.

Auch die Farbenprüfung mit einer Benzidin-Eisessig-Lösung fiel in beiden Fällen durchaus negativ aus. Die für Coniferylaldehyd charakteristische blutrote Färbung zeigte sich nirgends; es trat nur die orange Färbung des Vanillins und der unten beschriebenen Aldehyde auf.

#### Die Aldehyde $C_8H_{12}O_2$ und $C_{10}H_{14}O_2$ , neue Alkali-Kondensate des Acetaldehyds.

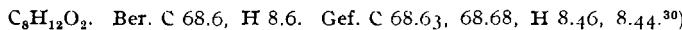
Bisher hat man bei der Einwirkung von Alkali auf Acetaldehyd kein anderes Kondensationsprodukt beobachten können als das sog. „Aldehydharz“. Sehr verdünnte, bei gewöhnlicher Temperatur angewandte Alkalien (von höchstens 0.1 %) schienen nach den bisherigen Erfahrungen keine besonderen Kondensationswirkungen auszuüben<sup>29)</sup>. Dagegen erhält man sowohl bei den von Kłason als auch von uns selbst gewählten Kondensationsbedingungen für die Zusammenschweißung von Methoxymethyo-vanillin mit Acetaldehyd, d. h. bei den Temperaturen von 40° bzw. 70°, außer Aldehydharz mehrere destillierbare Kondensationsprodukte, von denen wir die anscheinend ungesättigten Aldehyde  $C_8H_{12}O_2$  und  $C_{10}H_{14}O_2$  isoliert haben, als Nebenprodukte. Für ihre nähere Untersuchung ließen wir natürlich schwache Alkalilösungen auf Acetaldehyd allein einwirken.

Zu 1.5 l 6-proz. Acetaldehyd-Lösung, die in einem Wasserbade von 70° sich befanden, wurden 40 ccm Kalilauge von 5 % unter öfterem Umschütteln gegeben und das Gemisch 6 Stdn. auf einer Innentemperatur von 66–68° gehalten. Nach jeweiligem Verschwinden der alkalischen Reaktion während dieser Zeit wurden weitere je 5 ccm der gleichen Alkalilösung hinzugegeben. Gesamtverbrauch daran 65 ccm. Das nach dem Abkühlen der Flüssigkeit, Abstumpfen des Alkalis mit Essigsäure und Sättigen der Lösung mit Kochsalz abgeschiedene, gelbrote Öl wurde mehrfach ausbenzolzt. Der mit Chlorcalcium getrocknete, benzolische Auszug wurde im Vakuum eingeengt. Der Rückstand lieferte bei der Destillation 12 g Destillat vom Sdp. 70–150° unter 16 mm Druck. Im Kolben verblieben 26 g Aldehydharz. Eine fraktionierte Destillation des Übergegangenen ergab bei einem Druck von 15 mm folgende Abschnitte: I. 65–80° 3.8 g; II. 105–150° 4.0 g; Rückstand 3 g.

Fraktion I lieferte dann eine reine Fraktion von 72–74° bei 14 mm, die unter Luftdruck bei 176–178° unzersetzt mit blaßgelbem Dampf siedete. Hellgelbes, lichtbrechendes Öl von stechendem, zugleich süßlichem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Der Körper ist nicht mischbar mit Wasser, reduziert ammoniakalische Silber-Lösung und reagiert mit Semi-carbazid.

<sup>29)</sup> Mc Leod, Amer. chem. Journ. 37, 27 [1907].

0.2058 g Sbst.: 0.5179 g CO<sub>2</sub>, 0.1556 g H<sub>2</sub>O. — 0.2046 g Sbst.: 0.5150 g CO<sub>2</sub>, 0.1542 g H<sub>2</sub>O.



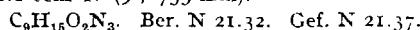
Wir verdanken auch hier Hrn. Geh. Rat v. Auwers eine Feststellung der Refraktionswerte, die in Verbindung mit dem Ergebnis der Elementaranalyse den ungesättigten Charakter des Aldehyds erkennen lassen.

$$d_4^{20-3} = 0.9767, \quad n^{20} = 1.4909, \quad n_{\text{He}}^{20} = 1.4967;$$

$$M_a = 41.53, \quad M_D = 41.94, \quad M_{\beta-a} = 1.49.$$

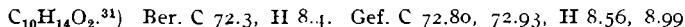
Das Semicarbazon, aus Methanol-Lösung gefällt und aus Wasser umgelöst, bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 195°.

0.1755 g Sbst.: 31.2 ccm N (9°, 755 mm).



Fraktion II liefert bei wiederholter Destillation eine Verbindung vom Sdp<sub>12</sub>: 116—120°. Stark lichtbrechendes, dickes, gelbes, mit gelbem Dampf destillierendes Öl von Aldehyd-Natur (Silberspiegel, Semicarbazon).

0.1912 g Sbst.: 0.5113 g CO<sub>2</sub>, 0.1536 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 0.4356 g CO<sub>2</sub>, 0.1249 g H<sub>2</sub>O.



Die Refraktionsbestimmung (v. Auwers) weist auch hier auf die ungesättigte Natur hin.

$$d_4^{20} = 1.035, \quad n^{20} = 1.5370, \quad n_{\text{He}}^{20} = 1.5447;$$

$$M_a = 50.15, \quad M_D = 50.75, \quad M_{\beta-a} = 2.20.$$

Das Semicarbazon bildet aus Wasser feine Nadeln vom Schmp. 133°.

0.1031 g Sbst.: 17.0 ccm N (12°, 734 mm).



Beide Aldehyde geben mit Phloroglucin-Salzsäure tiefrote Färbungen und Niederschläge, mit Benzidin-Eisessig-Lösung orangefarbige Tönungen, ähnlich der des Vanillins. An der Luft aufbewahrt, neigen sie zum Dunkeln und Verharzen, namentlich der höher siedende.

#### Nachprüfung der Klasonschen „Synthese“ der $\alpha$ -Lignohydro-sulfonsäure (Blindversuch ohne Vanillin-äther).

Es wurde genau nach Klasons Vorschrift (vergl. oben) mit 15 g Acetaldehyd, gelöst in 200 ccm Methanol und 200 ccm Wasser, ein Kondensationsversuch angesetzt, jedoch unter Weglassung des Methoxymethylovanillins, und das Reaktionsgenüsch 4 Tage unter Zusatz von soviel Alkali, daß eine  $n_{100}$ -Lösung vorlag, auf 40° erwärmt. Nach Aufnehmen mit Benzol und Entfernen des Lösungsmittels wurde das hinterbleibende rotgelbe Öl in einer Druckflasche mit 150 ccm einer kaltgesättigten, wäßrigen schwefeligen Säure 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Die von geringen Mengen ungelöst gebliebenen Harzes befreite wäßrige Lösung wurde im Vakuum eingeengt und mit einer Auflösung von  $\beta$ -Naphthylamin-Chlorhydrat in heißem Wasser

<sup>30)</sup> M. Delépine, C. 1909, I 437, 833, 1910, I 1335, 1495, beschreibt einen bei der Einwirkung von Salzsäure auf Crotonaldehyd entstehenden Aldehyd  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Dessen Werte für Molekularrefraktion und Dichte weichen jedoch von denen unseres Aldehyds deutlich ab. Es ist daher fraglich, ob es sich hier um dieselbe Verbindung handelt.

<sup>31)</sup> vergl. hierzu Zeisel, C. 1908, II 1017, 1924, I 158. — Die angenommenen Molgrößen beider Aldehyde stimmen zu der Lage der Sicdepunkte.

versetzt. Dabei schied sich eine braune, plastische Masse ab, die beim Behandeln mit kaltem Wasser fest wurde. Sie wurde gepulvert und zur Reinigung mit Wasser und darnach mit Benzol und Äther digeriert. Das braune Pulver erweichte, genau wie das von Klason beschriebene, künstlich dargestellte Naphthylamin-Salz, in feuchtem Zustande unter 100° zu einer pechartigen Masse. Völlig lufttrocken schmolz es erst bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Es wurde durch Kalilauge gelöst.

0.1610 g Sbst.: 0.3526 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O. — 0.2253 g Sbst.: 0.1409 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1673 g Sbst.: 5.30 ccm N (9°, 749 mm).

| Gef. | Von Klason<br>gefunden: | Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> |                                    | Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> |                                    | Ber. für<br>Coniferyl-<br>aldehyd<br>+ H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub><br>+ C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N |
|------|-------------------------|--|------------------------------------|---|------------------------------------|---|
|      |                         | + H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                       | + C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N | + H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                        | + C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N |   |
|      |                         | C  | 59.42                              | 59.31   | 61.51                              | 59.55   |
| H    | 6.12                    |  | 5.50                               | 6.09  | 6.19                               | 5.21  |
| S    | 8.59                    |  | 8.12                               | 8.79  | 8.21                               | 7.94  |
| N    | 3.78                    | —  |                                    | 3.84  | 3.59                               | 3.47  |

Man sieht, daß die theoretischen Zahlen der Naphthylamin-Salze der aus den Aldehyden C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> und C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, sowie ihren Mischungen gebildeten Sulfonsäuren sämtlich in nächster Nähe der entsprechenden Werte des coniferylaldehyd-hydrosulfonsauren Naphthylamins liegen. Auch unsere Analysen decken sich ziemlich genau mit den Ergebnissen Klasons und den theoretisch sich berechnenden Zahlen. Nimmt man hinzu, daß es sich bei den analysierten Substanzen um nicht zu reinigende, amorphe Fällungen handelt, so wird man die geringen Unterschiede zwischen Klasons und unseren Analysenwerten für völlig belanglos erachten und folgern, daß es sich in beiden Fällen um das gleiche Präparat handelt.

### 38. Max Bergmann und F. K. V. Koch: Notiz über Gewinnung gemischt-acylierter Zucker.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung, Dresden.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1928.)

Bei der Behandlung von Triacetyl-laevoglucosan mit Bromwasserstoff in Eisessig entsteht eine Aceto-bromglucose (Tetracetyl-glucose-bromhydrin), die mit Methylalkohol in Gegenwart von Silbercarbonat das bekannte Tetracetyl-β-methyl-glucosid lieferte<sup>1)</sup>. In ganz analoger Weise bildet Tribenzoyl-laevoglucosan ein Acetyl-tribenzoyl-glucose-bromhydrin. Wir haben es nicht isoliert, sondern daraus mit Methylalkohol und Silbercarbonat ein Acetyl-tribenzoyl-methyl-glucosid bereitet, für welches wir die Formel Ia annehmen. Andererseits erhielten wir aus dem Bromhydrin mit Silberacetat eine Di-acetyl-tribenzoyl-glucose, welche wir nach Ib formulieren. Für das Bromhydrin wählen wir Formel Ic. Eine Stütze für Formel Ia und ins-

<sup>1)</sup> H. Ohle und K. Spencker, B. 59, 1836 [1926].