

Deutsche Industrieweltung. No. 16.  
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 6.  
 Mittheilungen der naturforsch. Gesellsch. Bern. No. 812—827 (1878).  
 Revue scientifique. No. 42, 43.  
 Revue hebdomadaire de Chimie. No. 14, 15.  
 Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 8.  
 Moniteur scientifique. Mars, Avril 1874.  
 Archives des sciences phys. et nat. No. 194. (Mars 1874.)  
 Journal of the Chemical society. March 1874.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. 212. Heft 1.

## Mittheilungen.

181. Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann: Ueber das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille. (Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCIV; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Hrn. Tiemann.)

Unter den zahlreichen Glucosiden, welche im Verlauf des Lebensprocesses der verschiedensten Pflanzen gebildet werden ist eines der Aufmerksamkeit der Chemiker und Pflanzenphysiologen lange Zeit entgangen, obgleich es sich in sehr wahrnehmbarer Menge in einer weit verbreiteten Pflanzenfamilie findet; es ist dies das Glucosid der Coniferen, das Coniferin. Dasselbe wurde zuerst von Th. Hartig<sup>1)</sup> in dem Cambialsafte von *Larix europaea* aufgefunden worden und erhielt nach dieser Pflanze damals den Namen Laricin. Später wurde die nämliche Substanz in dem Cambialsafte aller Zapfenbäume beobachtet und Abietin genannt und schliesslich zeigte es sich, dass alle Nadelhölzer denselben Körper enthalten, wesshalb W. Kubel<sup>2)</sup>, der ihn zuerst chemisch untersuchte, den Namen Abietin im Einverständniss mit Th. Hartig in Coniferin abänderte.

Kubel stellte das Coniferin zuerst in chemisch reinem Zustande dar und characterisirte dasselbe als Glucosid. Er spaltete daraus durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker ab, erhielt aber als zweites Product nur eine harzige Substanz, welche in keinen für die Analyse passenden Zustand gebracht werden konnte. Als eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Coniferins betonte Kubel das Auftreten eines eigenthümlichen Vanillegeruches beim Kochen dieser Substanz mit verdünnten Säuren.

Bereits vor mehreren Jahren haben wir die von Kubel nicht weiter fortgesetzte chemische Untersuchung des Coniferins gemein-

<sup>1)</sup> Hartig, Jahrbuch für Förster 1861, Bd. I (Pflanzenphysiologie), 268.

<sup>2)</sup> Kubel, Journ. f. pr. Chemie XCVII, 243; Zeitschr. f. Chemie 1866, 889.

schaftlich wieder aufgenommen und sind in unseren Bestrebungen von Hrn. Kubel dadurch, dass derselbe uns das von ihm gesammelte Material für unsere Versuche bereitwillig zur Verfügung stellte, zunächst wesentlich unterstützt worden. Schon damals konnten wir nachweisen, dass bei Einwirkung von Emulsin auf Coniferin ausser Traubenzucker ein gut krystallisirendes Spaltungsproduct erhalten werde; alle Versuche jedoch, den letzteren Körper näher zu characterisiren, scheiterten an der geringen Menge, welche wir von demselben erhalten hatten und vorläufig überhaupt erhalten konnten. Wohl aber hatten die gemachten Erfahrungen uns zu der Erkenntnis geführt, dass wir nur bei Inangriffnahme einer grösseren Menge von Coniferin darauf rechnen dürfen, die chemische Natur desselben vollständig aufzuklären.

Es gelang uns, im Frühjahr und Sommer 1878 etwa  $2\frac{1}{2}$  Kilo dieser Substanz in fast reinem Zustande zu gewinnen, wodurch wir in den Stand gesetzt waren, die Versuche anzustellen, deren Resultate wir die Ehre haben, heute der Gesellschaft vorzulegen.

Hr. Prof. A. W. Hofmann hat an unserer Arbeit den lebhaftesten Antheil nehmen wollen und sind wir demselben für die uns gewährte Unterstützung zu höchstem Danke verpflichtet.

#### Coniferin.

Die Darstellung des Coniferins geschieht in folgender Weise:

Zur Zeit der Holzbildung, im Frühjahr und im Anfang des Sommers, werden frisch gefällte Stämme von Nadelhölzern, z. B. von *Abies excelsa* und *pectinata*, von *Pinus Strobus* und *Cembra*, von *Larix europaea* u. s. w., in Stücke zersägt und die einzelnen Theile von der Rinde befreit. Darauf sammelt man den Cambialsaft durch Abschaben mittelst eines scharfen Instrumentes, practisch eines Glasscherbens, in einem untergestellten Gefässe, befreit den gewonnenen Saft durch Aufkochen und Filtriren von dem darin gelösten Eiweiss und dampft das Filtrat auf etwa ein Fünftel seines ursprünglichen Volums ein. Die aus der concentrirten Flüssigkeit nach kurzer Zeit anschliessenden, noch braun gefärbten Krystalle werden durch Abpressen von dem anhaftenden, eine eigenthümliche Zuckerart, Pinin, enthaltenden Syrup möglichst getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Anwendung von Thierkohle bei der letzten Operation beschleunigt die Entfärbung.

Die verunreinigenden Substanzen lassen sich zum grösseren Theil auch dadurch fortschaffen, dass man die braun gefärbten heissen Coniferinlösungen mit geringen Mengen von Bleiacetat und Ammoniak versetzt; harzartige Körper und färbende Materien werden dadurch gefällt, während Coniferin in Lösung bleibt. Etwas überschüssig hinzu-

gesetztes Bleiacetat kann durch Einleiten von Kohlensäure als unlösliches Bleicarbonat leicht entfernt werden.

Das Coniferin ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. Aus den genannten Lösungsmitteln krystallisirt es beim Erkalten in atlasglänzenden, weissen, scharf zugespitzten, oft sternförmig oder rosettenartig gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 185° C. (uncorr.) liegt.

Die weissen, durchscheinenden Krystalle verlieren bei längerem Liegen an der Luft ihren Glanz und nehmen gleichzeitig an Gewicht ab. Die Gewichtsabnahme rührt von verflüchtigtem Krystallwasser her, welches schneller und vollständig bei 100° C. ausgetrieben wird.

Die wässrige Lösung des Coniferins hat einen schwach bitteren Geschmack und dreht die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links. Fehling'sche Lösung wird dadurch selbst nach anhaltendem Kochen nicht reducirt. Verdünnte Säuren bewirken in der Kälte keine Veränderung, erhitzt man aber wässrige Coniferinlösungen mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich ein weisses, beim Trocknen meist gelb oder rothgelb werdendes Harz ab und in Lösung befindet sich Traubenzucker.

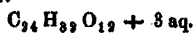
Durch concentrirte Schwefelsäure wird Coniferin zunächst dunkelviolett gefärbt und geht darauf mit rother Farbe in Lösung; aus letzterer scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein indigblaues Harz ab. Versetzt man eine wässrige Lösung von Coniferin nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt zunächst, sobald die Temperatur steigt, Ausscheidung des schon erwähnten weissen Harzes ein, später erscheint die Flüssigkeit trübe violett und endlich bei dem Hinzufügen von noch mehr Schwefelsäure resultirt, wie oben, eine klare, tiefrothe Lösung.

Mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet, nimmt Coniferin nach kurzer Zeit, im Sonnenlichte fast augenblicklich, eine intensiv blaue Farbe an. Auf diesem Verhalten beruht die schon seit langer Zeit zum Nachweis von Phenol angewandte Fichtenholzreaction. Man bringt dabei bekanntlich eine geringe Menge der auf Phenol zu prüfenden Flüssigkeit zusammen mit concentrirter Salzsäure auf einen Fichtenspan und schliesst aus einer eventuell eintretenden Blaufärbung auf Phenol. Die in dem Fichtenholze, altem wie frischem, vorkommenden geringen Spuren von Coniferin verursachen die Färbung.

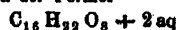
Die beiden zuletzt angeführten Reactionen sind bereits von Hartig und Kubel zur Auffindung von Coniferin in den verschiedenen Nadelhölzern benutzt worden und ist namentlich die letztere durch grosse Schärfe ausgezeichnet.

Kubel wies nach, dass Coniferin ein stickstoffreier Körper sei, eine Beobachtung, welche durch unsere Versuche vollständig bestätigt

wird. Kubel musste jedoch, da er ausser Traubenzucker bestimmte Umwandlungs- oder Zersetzungsproducte des Coniferins nicht dargestellt hatte, von der Aufstellung einer definitiven Formel für dasselbe Abstand nehmen; aus den gemachten Analysen folgerte er als Ausdruck der gegenseitigen Mengenverhältnisse seiner Elementarbestandtheile, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sowie des Krystallwassers die Formel:



Der Kohlenstoff, Wasserstoff und das Krystallwasser sind in dem reinen Coniferin auch neuerdings wiederholt bestimmt worden und lässt sich die Gesammtheit der von Kubel und uns erhaltenen Resultate am einfachsten in der Formel



ausdrücken, welche sich von der  $\frac{2}{3}$ fachen Kubel'schen Formel nur durch den Mehrgehalt von  $\frac{1}{3}$  At. Wasserstoff unterscheidet und, wie im Folgenden gezeigt werden soll, in der That allen Zersetzungen des Coniferins Rechnung trägt, daher als Molecularformel desselben aufzufassen ist.

#### Spaltungsproduct des Coniferins.

Für die Feststellung der chemischen Constitution des Coniferins kam zunächst Alles darauf an, das oder die Producte näher zu characterisiren, welche dieses Glucosid bei Vermeidung tiefer gehender Zersetzungen, bei der einfachen Abspaltung von Traubenzucker liefert.

Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure bewirken allerdings, wie schon bemerkt, in der Wärme ein Zerfallen des Coniferinmoleculs und geben auch zur Bildung von Traubenzucker Veranlassung, allein als anderweitiges Zersetzungsproduct haben wir, ebenso wie Kubel, nur einen harzartigen Körper erhalten, dessen Eigenschaften nicht so ausgeprägte waren, um ihn ohne Weiteres als chemisches Individuum ansprechen zu können. Mit gewünschtem Erfolge haben wir dagegen Emulsin als Spaltungsmittel angewandt. Der Versuch wird in diesem Falle zweckmässig in folgender Weise angestellt:

Man übergiesst reines Coniferin mit der zehnfachen Gewichtsmenge destillirten Wassers, fügt eine kleine Quantität Emulsin (auf 50 Gr. Coniferin 0.2—0.3 Gr. trocken, nach den Vorschriften von Bull<sup>1)</sup> und Ortloff<sup>2)</sup> dargestellten Emulsins) hinzu und überlässt das Ganze bei einer Temperatur, welche, soll die Zersetzung rasch verlaufen, nur zwischen 25 und 36° C. schwanken darf, längere Zeit sich selbst.

Die Einwirkung erfolgt sofort und schon nach wenigen Stunden lässt sich in der Flüssigkeit mittelst Fehling'scher Lösung Trauben-

<sup>1)</sup> Bull, Ann. Chem. Pharm. LXIX, 145.

<sup>2)</sup> Ortloff, Archiv Pharm. (2) XLV, 24, 129.

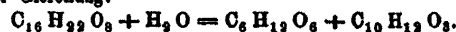
zucker deutlich nachweisen. Die nicht gelösten Coniferinkristalle verschwinden nach und nach und an ihrer Stelle scheiden sich am Boden des Gefäßes weisse, krystallinische Flocken ab, welche von dem Coniferin besonders durch ihre Löslichkeit in Aether unterschieden werden. Die Menge der letzteren mehrt sich zusehends und nach Ablauf von 6—8 Tagen, zu welchem Zeitpunkte der Gährungsprocess gewöhnlich sein Ende erreicht hat, ist der ganze untere Theil des Gefäßes mit einer dichten, weissen, flockig krystallinischen Masse erfüllt, über welcher eine klare, wenig gefärbte Flüssigkeit steht.

Man schüttelt die Flüssigkeit sammt dem darin enthaltenen Niederschlage direct mit Aether und setzt das Schütteln mit neuen Mengen von Aether bis zur Erschöpfung, d. h. so lange als derselbe noch Substanz aufnimmt, fort. Die weisse Ausscheidung ist danach fast vollständig verschwunden, weil in den Aether übergegangen. Man trennt die wässrige von der ätherischen Schicht durch einen Scheidetrichter und destillirt den Aether zur Gewinnung des darin gelösten Körpers auf dem Wasserbade ab. Führt man die letztere Operation nicht vollständig zu Ende und überlässt man den Rest des Aethers der freiwilligen Verdunstung, so erhält man gewöhnlich direct einen Rückstand von wohlausgebildeten, weissen, prismatischen Krystallen; im anderen Falle bleibt ein klares Oel zurück, welches in einer Kältemischung nach kurzer Zeit ebenfalls zu den soeben beschriebenen Krystallen erstarrt. Dieselben werden zwischen Fliesspapier abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

In der wässrigen mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit ist das hinzugefügte Emulsin enthalten. Dasselbe wird durch Aufkochen coagulirt und kann durch Filtriren dann leicht entfernt werden. Das Filtrat geseht bei dem Eindampfen zu einem klaren Syrup von Traubenzucker, in welchem sich eventuell Spuren von unzersetztem Coniferin befinden. Anderweitige Verbindungen konnten darin nicht nachgewiesen werden.

Traubenzucker und die in Aether lösliche Substanz, welche im Folgenden vorläufig als Spaltungsproduct bezeichnet werden soll, sind danach die einzigen Verbindungen, welche bei dem Zerfallen des Coniferins unter der Einwirkung von Emulsin gebildet werden.

Das chemisch reine Spaltungsproduct schmilzt bei 73—74° C., ist leicht löslich in Aether, etwas weniger löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Nach wiederholt damit angestellten Elementaranalysen ist es nach der Formel  $C_{16}H_{32}O_8$  zusammengesetzt und entsteht daher aus dem Coniferin nach der Gleichung:



Versetzt man die Lösung des Spaltungsproductes in Wasser oder verdünntem Weingeist mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefel-

säure, so scheidet sich ein weißer, flockiger, amorpher Niederschlag ab, welcher durch Auflösen in starkem Weingeist und Wiederfällen mit Wasser leicht von anhaftender Säure befreit werden kann. Der auf diese Weise erhaltene Körper unterscheidet sich von dem Spaltungsproducte, aus welchem er entstanden ist, vornehmlich durch geringere Löslichkeit in Alkohol und Aether; er hat bisher nicht krystallisiert erhalten werden können. Bei 100° C. getrocknet, stellt er ein weißes, leicht gelb oder gelbroth werdendes Pulver vor, welches nach Art der Harze zwischen 150—160° C. erweicht, ohne bei dieser oder einer höheren Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit zu schmelzen.

Die Substanz hat nach den davon gemachten Analysen dieselbe procentige Zusammensetzung wie das Spaltungsproduct, ist voraussichtlich durch Polymerisation aus letzterem entstanden und soll im Folgenden amorphes Spaltungsproduct genannt werden.

Das krystallisierte Spaltungsproduct ist in Natronlauge löslich, verdünnte Säuren fällen aus der alkalischen Lösung selbst bei dem vorsichtigsten Neutralisieren nicht die unveränderte, sondern die amorphe Verbindung, welche von überschüssigem Alkali leicht wieder aufgenommen wird.

Sowohl das krystallisierte, als auch das amorphe Spaltungsproduct werden durch concentrirte Schwefelsäure zunächst roth gefärbt und darauf mit rother Farbe gelöst, sie verhalten sich in dieser Beziehung dem Coniferin sehr ähnlich, nur die für letzteres beschriebenen violetten Farbentöne treten bei der obigen Reaction nicht auf.

Das amorphe Spaltungsproduct ist seinen Eigenschaften nach vollständig identisch mit der durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure aus Coniferin darstellbaren harartigen Verbindung; die Spaltung des Coniferins unter der Einwirkung des Emulsins oder der eben genannten Agentien verläuft daher zunächst in ganz analoger Weise, nur wird das gebildete Product im zweiten Falle durch die vorhandene freie Säure sofort polymerisiert.

#### Vanillin.

Das krystallisierte Spaltungsproduct, welches in reinem Zustande und frisch dargestellt, vollständig geruchlos ist, nimmt nach einiger Zeit einen schwachen, aber charakteristischen Vanillegeruch an. Derselbe Geruch tritt auf, wenn man das krystallisierte oder das auf die eine oder andere Weise erhaltene amorphe Spaltungsproduct, also auch Coniferin mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und wird noch deutlicher, wenn man an Stelle der Schwefelsäure ein Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure anwendet.

Der Geruch rührt danach von einem Körper her, welcher aus dem Spaltungsproduct entsteht und daher in bestimmten und einfachen

Beziehungen zu demselben stehen muss. Wir haben uns daher zunächst bemüht, die riechende Substanz darzustellen, indem wir als Ausgangspunkt das reine krystallisirte Spaltungsproduct wählten.

Wenn man fein gepulverte Krystalle des letzteren Körpers mit Wasser anreibt, Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure hinzufügt und das Ganze destillirt, so erhält man in den ersten Augenblicken ein stark nach Aethylaldehyd riechendes Destillat, in welchem die Gegenwart dieser Verbindung auch durch die Silber-Ammoniak- und Kaliumhydroosulfreaction angezeigt wird. Die späteren Antheile des Destillats zeigen die genannten Reactionen nicht mehr; sie reagiren stark sauer und riechen deutlich nach Vanille. Aether nimmt daraus eine in schönen weissen, meist sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Substanz auf, welche in hohem Grade den charakteristischen Geruch und Geschmack der Vanille besitzt.

Die Ausbeute ist, wenn man auf die angegebene Weise verfährt, allerdings nur gering, weil das krystallisirende Spaltungsproduct unter der Einwirkung der Schwefelsäure rasch verharzt und alsdann nur langsam und unvollständig von dem Oxydationsgemische angegriffen wird. Leichter und vortheilhafter ist die riechende Substanz direct aus dem Coniferin darzustellen.

Man lässt zu diesem Zwecke eine wässrige Coniferinlösung langsam in ein erwärmtes Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure fließen und erhitzt das Ganze mehrere Stunden lang in einem Kolben mit Rückflusskühler. Die erkaltete Flüssigkeit wird durch Filtriren von geringen Mengen etwa ausgeschiedenen Harzes getrennt und danach direct mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterlässt beim Abdestilliren oder Verdunsten ein gelbes Oel, welches nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung einer geringen Menge Thierkohle werden auch hier die bereits beschriebenen prachtvollen Krystalle der nach Vanille riechenden und schmeckenden Verbindung gewonnen.

Dieselben schmelzen in reinem Zustande bei 80–81° C. (uncorr.) sind leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser.

Aus den von der reinen Substanz gemachten Analysen erhellt unzweifelhaft, dass dieselbe nach der Formel



zusammengesetzt ist.

Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, reagirt in ihren Lösungen stark sauer und giebt mit Basen wohl charakterisirte Salze.

Natriumsalz. Wenn man den Körper in verdünnter Natronlauge auflöst und concentrirte Natronlauge hinzufügt, so krystallisirt das in

letzterer schwerlösliche Natriumsalz desselben aus. Dieses kann durch Filtriren und Abpressen zwischen Leinen von überschüssigem Natriumhydrat fast vollständig befreit werden, wonach man es zweckmässig in einer Atmosphäre von Kohlensäure kurze Zeit sich selbst überlässt, damit die letzten Spuren anhaftenden Natriumhydrats in Natriumcarbonat übergeführt werden. Kocht man die trockene Masse hierauf mit Alkohol aus, so resultiren beim Erkalten der weingeistigen Lösung schön gelbe Nadeln des reinen Natriumsalzes.

**Bariumsals.** Aus der concentrirten wässrigen Lösung der Verbindung scheidet sich beim Versetzen derselben mit Bariumchlorid und Ammoniak das Bariumsals als weisses Pulver ab.

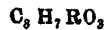
**Magnesiumsals.** Digerirt man den frisch gefällten Bariumniederschlag mit einer concentrirten Lösung von Magnesiumsulfat und von filtrirt man dem gebildeten Bariumsulfat noch heiss ab, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten wohl ausgebildete Krystalle des Magnesiumsalzes absetzen.

**Zinksals.** Auf gleiche Weise kann aus dem Bariumsals durch Umsetzung mit Zinksulfat das Zinksals als krystallinisches Pulver gewonnen werden.

**Bleisals.** Bei dem Schütteln einer wässrigen Lösung der Substanz mit einer concentrirten Lösung von Bleiacetat wird ein weisser Niederschlag gebildet. Derselbe ist löslich in heissem Wasser; aus der heissen Lösung krystallisirt beim Erkalten das Bleisals in Schuppen aus.

**Silbersals.** Versetzt man eine wässrige Lösung der Verbindung in der Kälte mit einigen Tropfen Ammoniak und fügt man darauf Silbernitrat hinzu, so scheidet sich das Silbersals als weisser, körniger, an der Luft und bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit rasch schwarz werdender Niederschlag ab. Schnelles Arbeiten und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung sind nothwendig, wenn man ein reines Sals gewinnen will; im anderen Falle tritt sofort Zersetzung und Reduction von Silber ein.

Die von den verschiedenen Salzen gemachten Analysen führten zu dem Resultate, dass dieselben sämmtlich nach der Formel



zusammengesetzt sind, wobei R ein Aequivalent Metall bezeichnet.

**Bromsubstitutionsproduct** Wenn man die Substanz in wenig Alkohol löst und Bromdampf auf die concentrirte alkoholische Lösung bläst, so scheiden sich sofort gelbliche Krystallblättchen einer Bromverbindung ab. Dieselbe kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht im reinen Zustande gewonnen werden, schmilzt dann bei 160—161° C. (uncorr.) und besitzt nach der davon gemachten Brombestimmung die Zusammensetzung  $C_3 H_7 Br O_3$ .



**Jodsubstitutionsproduct.** Ein analog zusammengesetztes Jodsubstitutionsproduct von der Formel  $C_8H_7IO_2$ , entsteht, wenn man eine bei 15–20° C. gesättigte wässrige Lösung der Verbindung mit dem gleichen Volum einer alkoholischen Jodlösung versetzt, welche etwa 3 Gewichtstheile Jod in 100 Gewichtstheilen Alkohol enthält, und das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis die durch Jod hervorgerufene rothe Farbe der Flüssigkeit nahezu verschwunden ist. Beim Erkalten krystallisiren gelbe bis gelbrothe Nadeln aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren fast vollständig entfärbt werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 174° C. Die bereits angeführte Zusammensetzung ist durch eine von der reinen Verbindung gemachte Jodbestimmung bestätigt worden.

Die im Vorstehenden beschriebene, durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder von Schwefelsäure und Kaliumbichromat auf Coniferin oder dessen Spaltungsproduct darstellbare wohlriechende Substanz ist durch ihre Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten als eine längst bekannte, bisher allerdings nur durch den Lebensprocess einer einzigen Pflanze erzeugte Verbindung charakterisirt, sie ist identisch mit einem in den Vanilleschoten vorkommenden Körper, dem Vanillin, welchem die letzteren ausschliesslich ihr angenehmes Aroma verdanken.

Durch einen nach den verschiedensten Richtungen hin angestellten chemischen Vergleich beider Substanzen ist diese Identität unzweifelhaft nachgewiesen worden.

**Natürliches Vanillin.** Das die Vanilleschoten durchtränkende Vanillin scheidet sich zum Theil an der Aussenfläche derselben in Gestalt von glänzenden weissen Nadeln ab und ist durch mechanisches Abtrennen des krystallinischen Ueberzuges verhältnissmässig leicht, wenn auch immer nur in sehr kleiner Menge zu gewinnen. Die Substanz ist verschiedene Male <sup>1)</sup> Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Die letzteren haben jedoch lange Zeit zu keinem bestimmten Resultate geführt, weil es nicht gelang, entweder das Vanillin in chemisch reinem Zustande darzustellen oder genügende Quantitäten desselben für die erforderlichen Versuche herbeizuschaffen.

Die Formel, der Schmelzpunkt, die äusseren Eigenschaften, sowie das chemische Verhalten dieses Körpers in Bezug auf Bildung von Salzen, von Brom- und Jodsubstitutionsproducten sind erst in neuerer Zeit von Carles <sup>2)</sup> definitiv festgestellt worden.

Die von diesem Forscher ermittelten Thatsachen stimmen vollständig mit denen überein, welche wir bei der Untersuchung des aus

<sup>1)</sup> V6s, Journ. pharm. chim. 3. série, t. XXXIV, p. 412. — Goble, ibid. 404. — Stockeby, Zeitschrift für Chemie. 1866. 467. u. s. f.

<sup>2)</sup> Carles, Bullet. de la soc. chim. 1872, 8. 12.

Conferin dargestellten Vanillins beobachtet und bereits ausführlich beschrieben haben; sie werden ferner gestützt durch Resultate, welche Hr. A. W. Hofmann bei einer Untersuchung des natürlichen Vanillins schon vor längerer Zeit erhalten hat. Letztere sind in Folge der inzwischen erschienenen Arbeit von Carles nicht veröffentlicht worden; der Verfasser hat uns dieselben für unsere Zwecke freundlich überlassen wollen.

Hrn. Carles ist es nicht gelungen, die chemischen Beziehungen des Vanillins zu anderen bekannten Kohlenstoffverbindungen aufzuklären und haben wir daher alabald nach dieser Richtung hin neue Versuche angestellt. Letztere waren für uns von um so größerer Wichtigkeit, weil wir hoffen durften, auf diesem Wege auch über die chemische Natur des Conferins wichtige Aufschlüsse zu erlangen.

#### Protocatechusäure.

Wenn man Vanillin in kleinen Portionen, und unter Umrühren in schmelzendes, mit wenig Wasser versetztes Kaliumhydrat einträgt und das Erhitzen vorsichtig bis zum Aufhören der dabei eintretenden Wasserstoffentwicklung fortsetzt, so resultirt nach dem Erkalten eine wenig braun gefärbte Masse, welche sich in Wasser unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge Kohle auflöst. Die mit Schwefelsäure angesäuerte und filtrirte Flüssigkeit giebt an Aether eine stark sauer reagirende Verbindung ab, welche bei dem Verdunsten oder Abdestilliren des Aethers als braune Krystallmasse zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle erhält man daraus eine in schönen weissen Nadeln oder rhombischen Tafeln krystallisirende Substanz. Dieselbe ist eine starke Säure und giebt mit Basen wohl characterisirte Salze. Das Bleisalz derselben ist durch Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet und wird mit Vortheil dargestellt, um die Substanz aus verunreinigten Lösungen in reinem Zustande abzuscheiden. Um aus dem Bleisalz die Säure wieder darzustellen, vertheilt man dasselbe in wenig heissem Wasser und scheidet das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelblei ab. Die heiss von demselben abfiltrirte, fast farblose Lösung liefert nach dem Eindampfen und Erkalten weisse Nadeln der reinen Verbindung.

Die Krystalle verwitterten bei höherer Temperatur durch Verlust von Krystallwasser, welches bei 100° C. vollständig ausgetrieben wird.

Die bei der eben bezeichneten Temperatur getrocknete Säure schmilzt bei 197—198° C. (uncorr.) und ist nach den damit angestellten Elementaranalysen nach der Formel:



zusammengesetzt.

Die durch sorgfältiges Abpressen zwischen Fliesspapier von hygroskopischem Wasser befreiten Krystalle, enthalten nach unseren Wasserbestimmungen 1 Molecul Krystallwasser, so dass die Zusammensetzung derselben durch die Formel  $C_7H_6O_4 + 1 Aq$  ausgedrückt wird.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt; die grüne Farbe der Flüssigkeit geht bei allmählichem Zusatz sehr verdünnter Soda- oder Ammoniaklösung zuerst in eine schön blaue, dann durch violett in eine rothe Farbe über; bei Zusatz concentrirter Lösungen derselben Agentien resultiren sofort rothe Flüssigkeiten.

Reine Eisenoxydsalze bewirken in der Lösung der Säure keine Veränderung. Silbersalze werden dadurch bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit, sofort aber nach dem Hinzufügen einer geringen Menge Ammoniak reducirt.

Durch die Schmelzpunktbestimmung, die Analyse und durch die angeführten Reactionen wird die Säure mit grösster Sicherheit als Protocatechusäure charakterisirt.

Genau in derselben Weise wie aus Vanillin kann Protocatechusäure auch aus dem Spaltungsproducte und endlich direct aus Coniferin erhalten werden.

#### Brenzcatechin.

Die aus Coniferin, Vanillin u. s. w. dargestellte Protocatechusäure liefert bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure reines Brenzcatechin, welches durch die charakteristische Eisenchloridreaction, sowie durch den Schmelzpunkt (bei  $112^{\circ} C.$ ) unzweifelhaft als solches erkannt wurde. Es ist dies ein neuer Beweis, dass die von uns erhaltene Säure absolut identisch mit der bekannten, zuerst von Strecker aus Piperinsäure dargestellten Protocatechusäure ist.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht unterlassen, auf einen Unterschied hinzuweisen, welcher zwischen den Eisenchloridreactionen der Protocatechusäure und des Brenzcatechins besteht. Eine wässrige Lösung von Protocatechusäure wird durch Eisenchlorid nur dunkelgrün gefärbt, während wässrige Lösungen von Brenzcatechin mit demselben Reagens einen tief grünen Niederschlag geben. Auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak resultirt im ersten Falle eine klare rothe im zweiten eine trübe violette Flüssigkeit.

Brenzcatechin ist von der Protocatechusäure äusserlich ferner dadurch unterschieden, dass seine wässrige Lösung auch in der Kälte Silbernitrat sofort reducirt.

Brenzcatechin wird, wie aus der Protocatechusäure, so auch als Hauptproduct bei der trocknen Destillation des Vanillins, des Coniferins und des Spaltungsproductes des letzteren erhalten.

**Chemische Constitution und gegenseitige Beziehungen  
der aus Coniferin darstellbaren Verbindungen.**

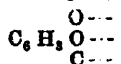
Das Coniferinmolecul liefert, wie aus den angeführten Thatsachen hervorgeht, bei allmählichem Abbau die folgende Reihe einfacher, wohl characterisirter chemischer Körper:

Coniferin	$C_{16}H_{22}O_8$	
Spaltungsproduct	$C_{10}H_{12}O_3$	Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$
Vanillin	$C_9H_8O_3$	
Protocatechusäure	$C_7H_6O_4$	
Brenzcatechin	$C_6H_6O_2$	

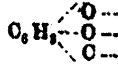
und sind dabei die unteren Glieder der links aufgeführten Kette von Verbindungen stets aus allen höheren Gliedern darstellbar.

**Brenzcatechin und Protocatechusäure.** Das Brenzcatechin, ein dihydroxyirtes Benzol, und die Protocatechusäure, eine dihydroxyirte Phenylmonocarbonsäure sind seit langer Zeit genau erforschte Verbindungen, bei denen selbst über die Stellung der Hydroxylgruppen zueinander und dieser zu der Carboxylgruppe kaum ein Zweifel obwalten kann. Es bleibt danach nur noch übrig, die Beziehungen der Protocatechusäure zu dem Vanillin und dem Spaltungsproducte des Coniferins näher festzustellen.

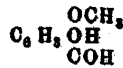
**Chemische Constitution des Vanillins.** Durch die Bildung von Protocatechusäure aus Vanillin ist nachgewiesen, dass letzteres in die Reihe der aromatischen Verbindungen gehört und dass es von einem Benzolmolecul abgeleitet werden muss, welches die durch die folgende Formel ausgedrückten Angriffspunkte bietet:



Eine Verbindung aber, welche nach der Bruttoformel  $C_8H_6O_3$  zusammengesetzt ist, und welche zugleich den eben bezeichneten Anforderungen genügen soll, kann keine Carboxylgruppe enthalten, mithin auch keine wirkliche Säure sein. Da dieselbe mit Basen nichtadestoweniger Salze bildet, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass sie eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthält, deren Wasserstoff bekanntlich genau wie der der Carboxylgruppen durch Metalle ersetzt werden kann. Die Thatsache, dass Vanillin nur einatomige Salze liefert, macht es wahrscheinlich, dass dabei die freie Affinität des zweiten direct an einem Kohlenstoffatom des Benzolrestes haftenden Sauerstoffatoms nicht durch ein von Metallen leicht vertretbares Wasserstoffatom sondern durch einen unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht sofort ersetzbaren Kohlenwasserstoffrest gesättigt ist. Letzterer müsste, da die Bruttoformel des Vanillins  $C_8H_6O_3$  und dessen Beziehungen zu dem Protocatechusäurereste



feststehen, ein Methylrest  $\text{CH}_3$  sein. Die chemische Constitution des Vanillins würde in diesem Falle durch die Formel.



wiedergegeben werden, dasselbe würde hiernach der primäre Methyläther des Protocatechusäurealdehyds sein.

Wenn die Voraussetzungen, welche die obige Constitutionsformel rechtfertigen, der Wirklichkeit entsprechen, so muss rauchende Jodwasserstoffsäure aus Vanillin bei höherer Temperatur Jodmethyl abspalten. Diese Abspaltung ist bereits von Carles constatirt und auch von uns beobachtet worden. Als zweites Product sollte bei einer derartigen Zersetzung Protocatechusäurealdehyd entstehen.

Leider ist die Einwirkung der rauchenden Jodwasserstoffsäure bei  $100-130^\circ \text{C}$ . in zugeschmolzenen Röhren, unter welchen Bedingungen erst die Bildung von Jodmethyl aus Vanillin erfolgt, eine zu energische; man erhält dabei als zweites Product nur einen amorphen, jodhaltigen, schwarzen Körper, welcher durch weitergegangene Umbildungen entstanden ist.

Der Process verläuft dagegen in erwünschter Weise, wenn man an Stelle der rauchenden Jodwasserstoffsäure verdünnte Salzsäure anwendet. Digerirt man Vanillin mit derselben längere Zeit bei  $130$  bis  $200^\circ \text{C}$ . in zugeschmolzenen Röhren, so entweicht beim Oeffnen der letzteren ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas (Chlor-methyl) und die saure Flüssigkeit, aus welcher sich meist nur eine sehr geringe Menge eines verharzten Productes abgeschieden hat, giebt an Aether eine krystallisirbare Substanz ab, welche alle Eigenschaften des von R. Fittig und T. Remsen<sup>1)</sup> aus Dichlorpiperonylchlorid und Piperonal dargestellten Protocatechusäurealdehyds besitzt. Die Aldehydnatur des Vanillins, auf welche man auch aus seinem Verhalten gegen Silberlösung schliessen durfte, wird durch diesen Versuch festgestellt.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Vanillin wird acetylrtes Vanillin:  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COH} \end{array} \text{O}$  gebildet; Benzoylchlorid giebt unter gleichen Verhältnissen zur Entstehung eines benzoylirten Va-

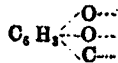
<sup>1)</sup> Fittig und Remsen, Zeit. f. Chem. 1870, 97, 437; Ann. Chem. Pharm. CXLX, 129; Zeit. f. Chemis. 1871, 289.

Vanillins von der Formel  $\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{COH} \end{matrix}$  Veranlassung. Beide Körper

konnten bislang nicht von Spuren anhaftenden Vanillin getrennt werden; die von den fast reinen Producten gemachten Elementaranalysen lassen trotzdem keinen Zweifel obwalten, dass dieselben durch die Substitution von nur einer Acetyl- resp. Benzoylgruppe an die Stelle von Wasserstoff entstanden sind.

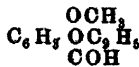
Aus den angeführten Thatsachen erhellt mit größter Sicherheit, dass durch die aus früheren Betrachtungen gefolgerte Constitutionsformel des Vanillins seine thatsächliche Zusammensetzung ausgedrückt wird; dasselbe ist dadurch als primärer Methyläther des Protocatechusäurealdehyds charakterisirt.

Chemische Constitution des Spaltungsproductes. Das Spaltungsproduct muss, da es beim Schmelzen mit Kalihydrat, Protocatechusäure liefert, ebenfalls von einem Protocatechusäurerest



abgeleitet werden. Die Bruttoformel desselben  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  unterscheidet sich von der des Vanillins  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  durch einen Mehrgehalt von  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Die Substanz bildet mit Basen keine Salze, giebt weder mit Essigsäureanhydrid acetylirte, noch mit Benzoylchlorid benzoylirte Producte, was der Fall sein müsste, wenn sie eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthielte.

Die Gesamtheit dieser Thatsachen machte es wahrscheinlich, dass das Spaltungsproduct der Methyläthyläther des Protocatechusäurealdehyds oder der durch Vertretung von Wasserstoff in der Hydroxylgruppe durch Aethyl entstandene Aethyläther des Vanillins sei,



und dass mithin die Bildung von Vanillin aus demselben bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder des oft erwähnten Oxydationsgemisches durch partielle Verseifung erfolge. Das Auftreten von Aethylaldehyd bei der Destillation des Spaltungsproductes mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure steht mit dieser Annahme in Einklang.

Rauchende Jodwasserstoffsäure sollte aus der Substanz in diesem Falle ein Gemisch von Aethyl- und Methyljodid abscheiden, eine Voraussetzung, welche durch den Versuch in erwünschtester Weise bestätigt worden ist.

Durch Digestion des Spaltungsproductes mit rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Glasröhren bei  $150\text{--}160^\circ\text{C}$ . wurde ein Jodid erhalten, welches zwischen  $40$  und  $72^\circ\text{C}$ . siedete. Der Siede-

punkt des Methyljodids liegt bei 45, der des Aethyljodids bei 72° C. Mehrere von dem Jodide in dem Hofmann'schen Apparat genommene Dampfdichten führten zu Zahlen, welche fast genau in der Mitte zwischen der Dichte des Methyl- und der des Aethyljodids lagen.

Zur weiteren Charakteristik der beiden Jodide war es wünschenswerth, sie möglichst von einander zu trennen, und haben wir dabei den folgenden Weg eingeschlagen.

Das Gemisch der Jodide würde mit wässrigem Ammoniak (etwa 15procentigem übergossen), welches, wie Prof. Hofmann gezeigt hat, das Methyljodid viel rascher als Aethyljodid in die entsprechende Ammoniumverbindung überführt, und damit etwa zwei Tage unter zeitweiligem Umschütteln in Berührung gelassen. Die nach Ablauf dieser Zeit zurückgebliebene schwere ölige Flüssigkeit wurde von der darüber stehenden wässrigen Lösung getrennt, getrocknet und destillirt. Das von Neuem der Prüfung im Dampfdichteapparat unterworfenen Destillat gab nun eine Zahl, welche nur sehr wenig, um 1—1½ Einheiten (auf Wasserstoff bezogen) hinter der Dampfdichte des Aethyljodids zurückblieb.

Die wässrige ammoniakalische Lösung hinterliess bei dem Abdampfen Krystalle eines tetrasubstituirten Ammoniumjodids, welche durch Erhitzen mit Natronlauge von anhaftenden, niedriger substituirten Ammoniumjodiden getrennt wurden. Die sich aus der alkalischen Flüssigkeit bei dem Eindampfen abscheidende Substanz wurde durch Abpressen möglichst von der Natronlauge befreit und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine von dem so gereinigten Jodide gemachte Jodbestimmung ergab eine Zahl, welche zeigte, dass dasselbe fast ausschliesslich aus Tetramethylammoniumjodid bestand.

Die Trennung der beiden Jodide war somit gelungen und dadurch zugleich der genaueste Nachweis derselben geführt.

Die rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt auch auf das Spaltungsproduct im hohen Grade zerstörend ein, so zwar, dass auch bei dieser Zersetzung nicht, wie dies eigentlich der Fall sein sollte, als zweites Product Protocatechusäurealdehyd erhalten wird. Wohl aber ist es uns wiederholt gelungen, wenn die Abspaltung durch längeres Digestiren bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (100°) ausgeführt worden war, in den sauren, wässrigen, von den Jodiden durch Destillation befreiten Lösungen Protocatechusäure und Brenzcatechin, die nächsten Umbildungsproducte des Protocatechusäurealdehyds, nachzuweisen.

Die für das Spaltungsproduct früher gefolgerte chemische Constitution ist, wie aus diesen Beobachtungen erhellt, in der That die richtige.

Chemische Constitution des Coniferins. Auf Grund dieses Nachweises dürfen wir aber auch die Aufgabe als gelöst bezeichnen,

welche wir uns bei Beginn unserer Versuche stellten, und welche auf völlige Klarstellung der chemischen Natur des Coniferins abzielte.

Das letztere ist danach ein Glucosid, welches durch Vereinigung der Moleculc des Traubenzuckers und des Methyl-Aethyläthers des Protocatechusäurealdehyds unter Austritt von Wasser entstanden ist.

Der enge Zusammenhang, in welchem der Protocatechusäurealdehyd, das Vanillin und das Spaltungsproduct des Coniferins stehen, fordert dazu auf, die Darstellung der letzten beiden Verbindungen rückwärts durch Aufbau aus der ersten zu versuchen; die nahen Beziehungen der Protocatechusäure und ihres Aldehyds zu Kreosol, dem primären Methyläther des Brenzcatechins, zu Anisaldehyd und Anisäure machen es wahrscheinlich, dass die Synthese des Vanillins und des Spaltungsproductes auch auf anderem Wege möglich sein wird.

Versuche in der angedeuteten Richtung behalten wir uns vor und hoffen, der Gesellschaft in Bälde darüber berichten zu können.

In der letzten Zeit hat uns Hr. Paul Meyer bei unseren Arbeiten freundlich unterstützen wollen und unterlassen wir nicht, demselben an dieser Stelle für die uns geleistete Hilfe unseren verbindlichen Dank zu sagen.

#### 182. A. Oppenheim und S. Pfaff: Ueber Quecksilberamide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCV; vorgetragen in der Sitzung von  
Hrn. Oppenheim.)

Die Quecksilberverbindungen der Säureamide, in welchen das Metall je einen Amidwasserstoff vertritt und so zwei Moleküle Amid zusammenhält, reizen zur Untersuchung schon durch die Leichtigkeit an, mit welcher das Quecksilber aus ihnen entfernt wird. Jod nimmt es als Quecksilberjodid, freier Schwefel nicht nur, sondern auch Schwefelkohlenstoff, Schwefelbarnstoff, ja Senföle nehmen es schon bei wenig erhöhten Temperaturen als Sulfid heraus. Die Vermuthung, dass so leicht vorauszusehende und interessante Verbindungen übrig bleiben müssen, liess uns diesen Gegenstand verfolgen, obgleich das Quecksilberbenzamid die gewünschten Resultate nicht geliefert hatte<sup>1)</sup>. Wir fragen uns, ob die Verbindungen stabiler und deshalb für die Reaction geeigneter werden, wenn man auch den zweiten Amidwasserstoff substituirt, und um zu solchen Verbindungen, wie sie bisher nicht vorliegen, zu gelangen, versuchten wir zunächst, ein phenylirtes Quecksilberacetamid (Quecksilberacetanilid) zu erhalten.

<sup>1)</sup> A. Oppenheim und v. Czarnomsky, diese Berichte VI, 1392.