

Björn Bernhard Kuhse

Vanillin – Historie und Schulrelevanz

Die Geschichte einer regionalen Riechstoffindustrie und deren
Verwendung in einem praxisorientierten Chemieunterricht



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Vanillin – Historie und Schulrelevanz

Die Geschichte einer regionalen Riechstoffindustrie und
deren Verwendung in einem praxisorientierten
Chemieunterricht

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Björn Bernhard Kuhse

aus Halle

Bielefeld 2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010
Zugl.: Bielefeld, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-459-4

Referent: Prof. Dr. H. Wenck

Fakultät für Chemie

Koreferentin: Prof. Dr. G. Lück

Fakultät für Chemie

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-459-4

*„Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,
Das wagen wir verständig zu probiren,
Und was sie sonst organisiren ließ,
Das lassen wir krystallisiren.“*

J. W. v. Goethe (Faust II)

Herrn Prof. Dr. Helmut Wenck danke ich sehr für seine wissenschaftliche Betreuung, seine vielen Anregungen und seine ständige Gesprächsbereitschaft, sowie für die Schaffung der Rahmenbedingungen dieser Arbeit.

Ebenso geht mein Dank sowohl an Herrn Prof. Dr. Wenck als auch an Frau Prof. Dr. Lück für die Bereitstellung von Laborräumen und Materialien zwecks Durchführung der experimentellen Arbeiten in der Universität Bielefeld. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Herrn Below für die freundliche Unterstützung während der Laborarbeit.

Herrn Prof. Dr. Reinhard vom Institut für Wissenschaftsgeschichte danke ich für wertvolle Anregungen.

Mein besonderer Dank gilt Senior Vice President Dr. Gerhard Krammer, der bei der Firma Symrise meine Tätigkeit koordinierte, für sein Entgegenkommen und die Förderung meiner Arbeit und Frau Brigitte Limburg, die mich bei der Archivarbeit betreute und mit ihrem Team sehr unterstützte.

Für die teilweise aufwändigen Laborarbeiten im Bereich Flavor Science & New Molecules bei der Firma Symrise möchte ich mich bei Herrn Dr. Backes und Herrn Vössing bedanken, sowie für die freundliche Beratung durch Herrn Dr. Weber.

Dank gilt auch meinen Interview-Partnern Herrn Oliver Nembach von der Firma Symrise sowie Herrn Horst-Otto Gerberding von der Dragoco Invest GmbH&Co. KG, ebenso dem Vanillinexperten Herrn Dr. I. Gatfield, der früher bei Haarmann & Reimer und dann bei Symrise gearbeitet hatte.

Schließlich danke ich meiner Frau Ursula für ihre stetige Unterstützung sowie ihre Hilfe bei der aufwändigen Rohstoffgewinnung für diese Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	VANILLE: DER BETÖRENDE DUFT DER TROPEN	7
2.1	DIE PFLANZE GEWÜRZVANILLE (<i>VANILLA PLANIFOLIA</i> JACKS. EX ANDREWS)	8
2.2	DIE FRUCHT VANILLE (VANILLESCHOTEN)	11
2.2.1	VERARBEITUNG	11
2.2.2	SORTEN	13
2.2.3	BESTANDTEILE	14
2.2.4	ISOTOPENVERHÄLTNIS	15
2.2.5	HANDEL	17
3	VANILLIN: DIE GESCHICHTE EINER SYNTHESE	19
3.1	DUFT AUS DER RETORTE: NATURIDENTISCHES VANILLIN DURCH CHEMISCHE SYNTHESE AUS CAMBIALSAFT	19
3.1.1	UNTERSUCHUNG VON CAMBIALSÄFTEN DURCH DEN FORSTWISSENSCHAFTLER HARTIG	19
3.1.2	EXPERIMENTE MIT CONIFERIN DURCH DEN APOTHEKER KUBEL	20
3.1.3	ERSTE VANILLIN-SYNTHESE DURCH DEN CHEMIKER HAARMANN	22
3.2	GEWÜRZNELKENÖL ALS ROHSTOFFBASIS	35
3.3	ERLENMEYER KONTRA TIEMANN: EIN FRUCHTBARER DISPUT UNTER CHEMIKERN	40
3.4	NEUER WEG ZUM VANILLIN ÜBER DIE REIMER-TIEMANN-REAKTION	43
3.5	FERDINAND TIEMANN: EIN FORSCHERLEBEN FÜR DIE CHEMIE DER RIECHSTOFFE	47
4	GRÜNDUNG EINER VANILLIN-FABRIK DURCH WILHELM HAARMANN	61
4.1	JUGENDZEIT: WILHELM HAARMANNS WURZELN IN HOLZMINDEN	61
4.2	STUDIENZEIT: IM BANNE DES GROßEN CHEMIKERS HOFMANN	63
4.3	DER WISSENSCHAFTLICHE DURCHBRUCH: VANILLIN AUS CONIFERIN	63
4.4	PATENTE ZUR ABSICHERUNG	64
4.5	WILHELM HAARMANN WIRD VANILLINFABRIKANT	66
4.5.1	DAS ERSTE VERFAHREN: ROHSTOFFBASIS CONIFERIN	66
4.6	DIE WEITERENTWICKLUNG VON FABRIKATION UND ABSATZ	73
4.6.1	DAS ZWEITE VERFAHREN: ROHSTOFFBASIS NELKENÖL	73
4.6.2	EIGENE PATENTE FÜR ISOEUGENOL UND VANILLIN	75
4.6.3	BETRIEBSANLEITUNGEN ZUR PRODUKTION	76

Inhaltsverzeichnis

4.6.4	TECHNISCHE UND PERSONELLE BETRIEBSENTWICKLUNG	77
4.6.5	SOZIALES ENGAGEMENT	78
4.6.6	MARKT UND ABSATZ FÜR VANILLIN	79
4.6.7	KALKULATION DER HERSTELLUNGSKOSTEN VON ISOEUGENOL	82
4.6.8	DER PATENTSTREIT	83
4.6.9	DIE VANILLIN-VEREINIGUNG	83
4.6.10	EIN VERFAHREN WIRD GEKAUFT: DAS BASLER VERFAHREN	84
4.6.11	DAS NITROBENZOL-VERFAHREN	84
4.6.12	DIE AUSWIRKUNGEN DES ERSTEN WELTKRIEGES	86
4.6.13	VANILLIN-KALKULATION	88
4.6.14	VERGIFTUNG DURCH VANILLIN?	89
4.6.15	VANILLE ODER VANILLIN: DIE SCHOKOLADEN-INDUSTRIE HAT FRAGEN	90
4.6.16	EIN LEBENSKREIS SCHLIEßT SICH: HAARMANNS LEBENSWERK UND DER STELLENWERT DES VANILLINS	92
5	NATÜRLICHES VANILLIN	95
5.1	ZWEISTUFIGES FERMENTATIONSVERFAHREN	96
5.2	EINSTUFIGES FERMENTATIONSVERFAHREN	99
5.2.1	WIRTSCHAFTLICHKEIT	100
5.2.2	WEITERE VERFAHREN	100
6	DAS VANILLEAROMA	101
6.1	ALLGEMEINE WIRKUNG VON DUFTNOTEN	101
6.2	DIE ERFORSCHUNG DES RIECHSYSTEMS	101
6.3	DER DUFT VON VANILLE	102
6.4	VANILLE ZUR AROMATISIERUNG	103
6.5	AROMAPROFILE VON VANILLE	104
6.6	DIE BEISTOFFE IN DER VANILLE	105
6.7	AROMAPROFIL VON VANILLIN	108
7	SCHULPRAKTISCHER EINSATZ	109
7.1	DIDAKTISCHE UND METHODISCHE STRATEGIEN ZUM ERARBEITEN DER LERNFELDER VANILLE/VANILLIN IM UNTERRICHT	109
7.2	SCHULCHEMISCHE EXPERIMENTE UND LEKTÜRE VON ORIGINALTEXTEN	110
7.3	HISTORISCHE VERSUCHE	111
7.3.1	GEWINNUNG VON CONIFERIN AUS FICHTENSAFT	111
7.3.2	GEWINNUNG VON VANILLIN AUS CONIFERIN	111

7.3.3	GEWINNUNG VON VANILLIN AUS ACETEUGENOL	112
7.3.4	GEWINNUNG VON VANILLIN AUS ISOEUGENOL („BASLER VERFAHREN“)	112
7.4	DURCHFÜHRUNG DER SCHULCHEMISCHEN EXPERIMENTE	113
7.4.1	VERSUCH 1: GEWINNUNG VON FICHTENSAFT	113
7.4.2	VERSUCH 2: NACHWEIS VON CONIFERIN	116
7.4.3	VERSUCH 3: GEWINNUNG VON CONIFERIN	124
7.4.4	VERSUCH 4: VANILLIN AUS LIGNINSULFONSÄURE	126
7.4.5	VERSUCH 5: VANILLIN AUS ISOEUGENOL	128
7.4.6	VERSUCH 6: VANILLIN AUS ISOEUGENOL DURCH OZONOLYSE	131
7.5	VERSUCHE MIT VANILLIN	132
8	DOKUMENTE	135
9	ZUSAMMENFASSUNG	143
9.1	SUMMARY	151
10	LITERATURVERZEICHNIS	155
11	WEITERE QUELLEN	163
11.1	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	163
11.2	BILDNACHWEIS	165
11.3	INTERVIEWS	165
12	ANHANG	167
12.1	ZEITTADEL WILHELM HAARMANN	167
12.2	WEITERES BILDMATERIAL	169
13	DAS UNTERNEHMEN SYMRISE	175

1 Einleitung

Geschichtlicher Teil

Der Bereich der Riech- und Aromastoffe hatte schon immer für den Menschen eine besondere Bedeutung, das zeigen nicht nur aktuelle Verfilmungen von Patrick Süßkinds Erfolgsroman „Das Parfum“, sondern auch Studien über Lernmotivation durch Duftreize sowie Duftimpulse in der Aromapsychologie.

Auch die Wissenschaft fühlte sich herausgefordert; so erforschten bereits 1837 die Chemiker Liebig und Wöhler [1] gemeinsam das Bittermandelöl und isolierten dabei Benzaldehyd als einen der ersten Riechstoffe.

Heute untersuchen Wissenschaftler wie der Genomforscher Richard Axel¹ intensiv die Reizübertragung an das Gehirn. Er konnte dabei eine Genfamilie ausfindig machen, die mit der Geruchswahrnehmung assoziiert ist.

Der weltweit am häufigsten eingesetzte Aromastoff ist Vanille [2]. Er ist enthalten in Pudding, Speiseeis, Schokolade, Coca Cola, Arzneimitteln, Tabakwaren und Parfums neben vielen weiteren Einsatzgebieten.

Schon Alexander von Humboldt hatte auf seiner berühmten Entdeckungsreise die Vanilleschote kennengelernt und sich erstaunt gezeigt über die „*Sorglosigkeit der Bewohner des spanischen America's, welche die Kultur einer Pflanze vernachlässigen...*“ [3].“

Sie zählt heute neben Piment und Chillis zu den drei hervorragenden Gewürzen, die Europa der Entdeckung Amerikas zu verdanken hat.

Der betörende Duft der Vanille, der *Schwarzen Königin*, war also den Europäern unbekannt, sie lernten ihn erst vor 500 Jahren kennen und schätzen. Es war ein bahnbrechender Erfolg für die Wissenschaft, dass es

¹ Richard Axel erhielt 2004 gemeinsam mit Linda B. Buck für die Erforschung des Riechsystems den Nobelpreis für Medizin u. Physiologie

im 19. Jahrhundert den Chemikern gelang, den Naturstoff Vanillin von der Struktur her aufzuklären und eine chemische Synthese durchzuführen.

Nach der ersten industriellen Revolution in England im 18. Jahrhundert mit der Entwicklung von Hochdruckdampf-Maschinen und Werkzeugmaschinen war im 19. Jahrhundert das Zeitalter der zweiten industriellen Revolution durch die Chemie und die Elektrotechnik eingeläutet worden. Es entstand schon im Kaiserreich sozusagen eine „Science based Industry“. Dies lässt sich am Beispiel der Chemie zeigen, wie sich im 19. Jahrhundert das moderne Wissenschaftssystem bildete und sich die Universitäten ganz im Sinne von Wilhelm von Humboldt nicht nur zu Institutionen der Lehre, sondern auch der Forschung entwickelten. Wissenschaft wurde zum Beruf und gleichzeitig das Versprechen der technisch-ökonomischen Nützlichkeit der Naturwissenschaften ansatzweise eingelöst, wobei parallel dazu auf eine Grundlagenforschung nicht verzichtet werden konnte.

Der Chemiker Wilhelm Haarmann hat zusammen mit seinem Freund Ferdinand Tiemann im Labor die Vanillin-Synthese entdeckt und anschließend 1874 in Holzminden seine Entdeckung in die Praxis umgesetzt und die erste Riechstoff-Fabrik der Welt gegründet [4]. Damit wurden die Grundlagen gelegt für einen neuen Industriezweig, der sich in diesem Fall zu einem Global Player entwickelt und große Bedeutung auch regional erlangt hat. Das lässt sich daran erkennen, dass sich eine ganze Stadt mit den Produkten identifiziert und sich „Stadt der Düfte“ nennt.

Dass Wilhelm Haarmann als gebürtiger Holzmindener als Rohstoffbasis für seine Synthese Holz und später Nelkenöl verwendete, ist nur noch wenigen bekannt und fordert dazu auf, diese Synthesewege historisch aufzuarbeiten.

Von großem Interesse wird sein, wie der Grundstein gelegt werden konnte mit der methodischen Strukturaufklärung von Coniferin und Vanillin im Arbeitskreis von Prof. Hofmann an der Universität in Berlin, ferner auch die Zusammenarbeit und der Umgang der Chemiker wie Tiemann, Erlenmeyer, Reimer und Haarmann miteinander. Nachdem sich der Vanillin-Markt

weltweit ausgeweitet hat, stellt sich die Frage, inwieweit dadurch der Vanille-Anbau beeinflusst worden ist.

Vanillin war Leitsubstanz von der Fabrikgründung bis zur Neuzeit. Es wird auch heute noch in Holzminden produziert, allerdings nach einem modernen biologischen Verfahren. Das waren enorme Herausforderungen für die Chemiker, verbunden mit ständigen Verfahrensanpassungen, die es wert sind, einmal recherchiert zu werden. Darüberhinaus gilt es zu prüfen, ob nicht sogar Vanillin Leitsubstanz für die Entwicklung vieler ähnlicher Substanzen war, die den Grundstein für die gesamte Riechstoff-Industrie bildeten. Schließlich sollen insgesamt das Lebenswerk und die Persönlichkeit von Wilhelm Haarmann, der nicht nur regional, sondern auch international eine enorme Ausstrahlung hatte, historisch aufgearbeitet werden.

Dem Verbraucher steht heute eine immense Fülle von Riech- und Aromastoffen zur Verfügung mit all ihren zum Teil verwirrenden Begriffen und Bezeichnungen. Anhand des behandelten Themas sollen die Unterscheidungsmerkmale zwischen chemosynthetisch und biosynthetisch hergestelltem Vanillin, sowie natürlichem und künstlichem Aromastoff² herausgearbeitet werden, wozu auch ein Vergleich der Aromaprofile von Vanillin und echter Vanille gehört.

Für den Konsumenten wäre ein qualitativer Vergleich zwischen Bourbon- und Tahiti-Vanille sicherlich auch von Interesse, wenn er hört, dass sein italienischer Eisverkäufer nur Tahiti-Vanille verwendet.

Auch wäre zu prüfen, ob nicht die Vanilleschote sehr schnell ihr relativ schwaches Aroma verliert, der Verbraucher das aber akzeptieren muss, handelt es sich doch um ein Naturprodukt. Wenn er ein wirklich intensives Vanille-Aroma genießen möchte, muss er eben Vanille-Extrakte oder Vanillin oder auch einen künstlichen Aromastoff wie das Ethylvanillin mit immerhin vierfach erhöhter Wirkung einsetzen.

² Bei der neuen EU-Aromenverordnung wurden die bisherigen Stoffklassen "naturidentische Aromastoffe" und „künstliche Aromastoffe“ zur Stoffklasse „Aromastoffe“ zusammengefasst. Die EU-Verordnung 1334/2008 trat am 20.01.2009 in Kraft. Nach einer Übergangsfrist von 24 Monaten wird diese Verordnung die bislang gültige EU-Richtlinie 88/388 ersetzen.

Ein Blick auf den momentanen Markt wird zeigen, wohin der Trend geht, etwa zu der echten Fair-Trade Bourbon Vanille mit Bio-Siegel, oder gar zur Rückbesinnung auf das Ursprungsland Mexiko, wo es bis ins 19. Jahrhundert ein Monopol auf den Vanilleanbau gab. Doch der riesige Markt kann nicht allein durch Vanilleanbau gedeckt werden, das wird anhand aktueller Daten zu belegen sein.

Auf der anderen Seite warnen Ernährungswissenschaftler [5] vor einer „Vanillisierung“ der Gesellschaft, die Schmeckfähigkeit reduziert sich und Kinder können z.B. Früchte wie Brombeere, Kirsche oder Erdbeere vom Geschmack her nicht mehr unterscheiden. Aufgrund der Faszination, die Duftstoffe seit jeher auf die Menschen ausgeübt haben, liegt es auf der Hand, die sicherlich beim Schüler vorhandene Motivation für das Thema Aromastoffe-Riechstoffe exemplarisch am Beispiel Vanille/Vanillin für den Schulunterricht nutzbar zu machen.

Schulrelevanz des Themas Vanillin

In den Richtlinien, Lehrplänen und Curricula für das Unterrichtsfach Chemie finden sich zahlreiche Anknüpfungspunkte aus dem Bereich der Aromastoffe, um damit einen praxisorientierten Chemieunterricht zu gestalten.

So sind z.B. in der gymnasialen Oberstufe [6] beim Thema *Lebensmittelchemie* die Aromastoffe unmittelbar angesprochen, ebenso beim Thema *Kosmetika* die Duftstoffe. Bei dem Projekt *Ein technischer Prozess* bietet sich die Vanillin-Synthese mit den Teillernzielen *Historische Entwicklung* und *Erfindung eines Verfahrens* geradezu an. Ein regionaler Bezug kann gut durch eine Werksbesichtigung ergänzt werden. In dem Lehrplan Chemie, Sekundarstufe II [7] findet man unter dem Leitthema *Ablauf und Steuerung chemischer Reaktionen in Natur und Technik* Vorschläge für Unterrichtsreihen, z.B. *Vom Alkohol zum Aromastoff* sowie im Themenfeld *Ein technischer Prozess: Biotechnologische Herstellung von Citronensäure*. Jeder Lehrerin und jedem Lehrer steht es frei, ähnliche Unterrichtsreihen zu entwickeln und als Beispiel die *Biotechnologische Herstellung von Vanillin* zu wählen.

Unter der Rubrik *Literaturrecherchen/Referate/Facharbeiten* erscheint z.B. der Vorschlag: *Gewinnung eines Naturstoffes*.

In der Jahrgangsstufe 13 sind unter dem Leitthema *Chemische Forschung Erkenntnisse, Entwicklungen und Produkte* besonders in diesem Zusammenhang die Themenfelder *Unsere Nahrungsmittel* und *Naturstoffe und ihre Bedeutung* relevant.

Welche Aspekte sich für eine fächerverbindende und fächerübergreifende Zusammenarbeit ergeben können, zeigen die Beispiele

- a) Ernährungslehre, wo die Inhaltsstoffe der Nahrung u.a. von Aroma- und Duftstoffen behandelt werden können und
- b) Geschichte, wo das Thema *Chemische Entdeckungen im Kontext ihrer gesellschaftlichen Folgen* aufgeführt wird.

Die in letzter Zeit von den Bildungsstandards hergeleitete Kompetenzorientierung der Kernlernpläne [8] eröffnet zunehmend für die Schule Freiräume für derartige Projekte. Die Kernlehrpläne werden durch schulinterne Curricula umgesetzt, nur die Lehrer kennen die regionale Schulumwelt und die Möglichkeit zu fächerübergreifendem Arbeiten und können außerschulische Lernorte und Partner einbeziehen. Als Stichwort sei hier der Begriff *Chemie im Kontext* [9] angeführt.

Im experimentellen Teil der Arbeit soll neben der Zusammenfassung von bereits veröffentlichten Versuchen zum Lernfeld Vanille vor allem versucht werden, die historischen Vanillin-Synthesen ansatzweise im Labor nachzustellen.

Das beginnt mit der Gewinnung von Cambialsaft vor Ort im Forst und dessen Aufarbeitung im Labor und setzt sich fort mit dem Nachweis von Coniferin als Farbreaktion mit Schwefelsäure und dem Versuch, durch Oxidation bis zum Vanillin zu gelangen.

Parallel dazu soll in einem Forschungslabor versucht werden, Coniferin und andere Begleitsubstanzen wie z.B. weitere Zucker zu isolieren und zu identifizieren. In diesem Zusammenhang bietet es sich an, dem Schüler hochmoderne Analysen- und Trennmethoden wie HPLC-MS Chromatographie und NMR-Spektroskopie vorzustellen.

Bei dem zweiten historischen Verfahren diente Nelkenöl bzw. Eugenol als Rohstoffbasis, wobei die Oxidation technisch mit Nitrosulfonsäure durchgeführt wurde (Baseler Verfahren).

Auch hier soll der Versuch unternommen werden, im Labor die Synthese nachzustellen, um zum Riechstoff Vanillin zu gelangen.

In Kapitel 2 werden die Vanillepflanze und die Vanillefrucht mit ihrer Verarbeitung vorgestellt, während in Kapitel 3 die Geschichte der ersten Vanillin-Synthese und die an der Entwicklung beteiligten Forscher im Mittelpunkt stehen.

In Kapitel 4 wird die Gründung und Entwicklung der ersten Vanillinfabrik in Holzminden einschließlich der Lebensleistung von Dr. Wilhelm Haarmann dargestellt.

Während in Kapitel 5 die Beschreibung des modernen biologischen Verfahrens zur Herstellung von Vanillin in den Focus genommen wird, erfolgt in Kapitel 6 die Behandlung des Vanillearomas mit den Aromaprofilen von Vanille und Vanillin.

In Kapitel 7 wird der schulpraktische Einsatz des Themas Vanille/Vanillin erörtert und es folgt die Beschreibung schulgeeigneter Versuche.

2 Vanille: Der betörende Duft der Tropen

Schon den mexikanischen Ureinwohnern war die Vanille neben der Kakaobohne heilig. Die Azteken benötigten Vanille (tlixotchtli) für ihr bitter-scharfes Schokoladengetränk (cacahuatl) neben Kakaobohnen, Honig, Maismehl und Chilischoten.

Der Spanier Cortez traf im Jahr 1519 in der aztekischen Hauptstadt Tenochtitlán auf den Herrscher Montezuma und lernte dort als erster Europäer die dickflüssige, schaumige und vanillegewürzte Schokolade kennen. Montezuma war so gierig nach dem Getränk, dass er davon 50 Tonkrüge pro Tag getrunken haben soll. Die Wirkung des Getränkes war laut Cortez so anregend, dass ein einziger Krug einen Soldaten während eines langen Tagesmarsches frisch erhielt. Berichtet wird über die Vanille von dem in Mexiko tätigen Missionar Bernadino de Sahagun sowie von dem Forschungsreisenden Francisco Hernandez (1514-1587) [10]. So ist es nicht verwunderlich, dass wenig später das potente Getränk in Spanien seinen Siegeszug mit der Vanille angetreten hat, natürlich noch verfeinert mit erlesenen Zutaten. Darüber hinaus konnte sich jetzt die „Königin der Gewürze“ oder auch „Schwarze Blume“ genannt mit ihrem berauschenden Duft in Parfums und diversen Speisen ausbreiten. Kakao und Vanille bildeten auch in Europa ein unzertrennliches Paar und galten als wirksames Aphrodisiakum. Auch die Heilkunde bemächtigte sich der Vanille (Fructus Vanillae), und sie fand Eingang in viele Pharmakopöen. Eine einst apothekenübliche Darreichungsform der Vanille ist heute noch auf dem Markt, der Vanillezucker (Vanilla saccharata). Allerdings dient er ausschließlich zur Aromatisierung von Speisen, während früher die Zubereitung vom Apotheker erfolgte, ebenso wie die als Stärkungsmittel verabreichte Vanilletinktur (Tinctura Vanillae) oder auch die der Atemerfrischung dienenden Vanille-Küchelchen (Rotulae Vanillae) [11].

2.1 Die Pflanze Gewürzvanille (*Vanilla planifolia* Jacks. ex Andrews)

Die Gewürzvanille, eine Orchideenpflanze, hat ihren Namen vom spanischen *vainilla* (kleine Hülse oder Schote, zu lat. *vagina*). Der zweite Teil des Artnamens, *planifolia*, bezieht sich auf die flachen Blätter (lat. *planus* = flach) und (*folium* = Blatt). Sie ist heimisch im östlichen Mexiko und vielfach in den Tropen kultiviert. Im 16. Jahrhundert gelangte die Pflanze durch die Spanier erstmalig nach Europa, die Franzosen transportierten sie in ihre tropischen Kolonien im Indischen Ozean und die Holländer brachten sie nach Java.



Abb. 1: Vanilleblüte (1)



Abb. 2: Vanillepflanze/Seychellen (4)

Die Anbauversuche waren aber zunächst nicht erfolgreich, da außerhalb Mexikos die Bienen aus der Familie der Meliponen und die Kolibris weitgehend fehlten und somit keine natürliche Befruchtung stattfinden konnte.

Doch im Jahre 1836 gelang dem belgischen Botaniker Charles Morren die künstliche Bestäubung der Vanilleblüten. Kurz danach im Jahr 1836 konnte der kreolische Sklavenjunge Edmund Albius auf Réunion mit Hilfe einer feinen Bambusspitze Pollen auf den Stempel in der Blüte bringen [12]. Die Entdeckung der Methode zur künstlichen Befruchtung der Vanille soll ihm die Freiheit gebracht haben. Er starb allerdings in Armut, noch heute erinnert ein Denkmal auf Réunion an Edmund Albius.

Die jungen Pflanzen zeigen nach drei Jahren erstmals ihre gelblichen, angenehm duftenden Zwitterblüten (s.Abb. 1), wobei eines der sechs Blütenblätter als Lippe ausgebildet ist. Die Blütezeit erstreckt sich nördlich des Äquators zwischen April und August, südlich des Äquators um ein halbes Jahr versetzt zwischen Oktober und Februar.

Die Befruchtung mit einem Dorn per Hand (s.Abb. 3) muss schnell gehen, denn die Blüten zeigen sich nur während weniger Stunden am frühen Morgen.



In der Blüte trennt ein Häutchen die Narbe von den Staubgefäßen, dadurch ist sowohl eine Selbst- wie auch eine zufällige Fremdbestäubung unmöglich. Danach entwickelt sich der Fruchtknoten in den folgenden 7 bis 9 Monaten zu maximal 30 cm langen Kapseln.

Abb. 3: Manuelle Bestäubung (2)

Bei dieser arbeitsaufwändigen Bestäubung mit einem Bambusstachel schafft ein Plantagenarbeiter 1000 - 1500 Blüten pro Tag. Man pflügt eine gewisse Anzahl Blüten zu entfernen, um wenige, aber umso kräftigere Früchte zu erzielen.

Die Pflanze (s.Abb. 2) besitzt leuchtend grüne Blätter und Luftwurzeln, wobei die Ranken bis in die Baumwipfel klettern. Die Blüten sind grünlich gefärbt, aus ihnen entwickelt sich eine ca. 20 cm lange Samenkapsel, die fälschlicherweise oft als „Schote“ bezeichnet wird. Sie bildet das Ausgangsprodukt für das Gewürz Vanille.

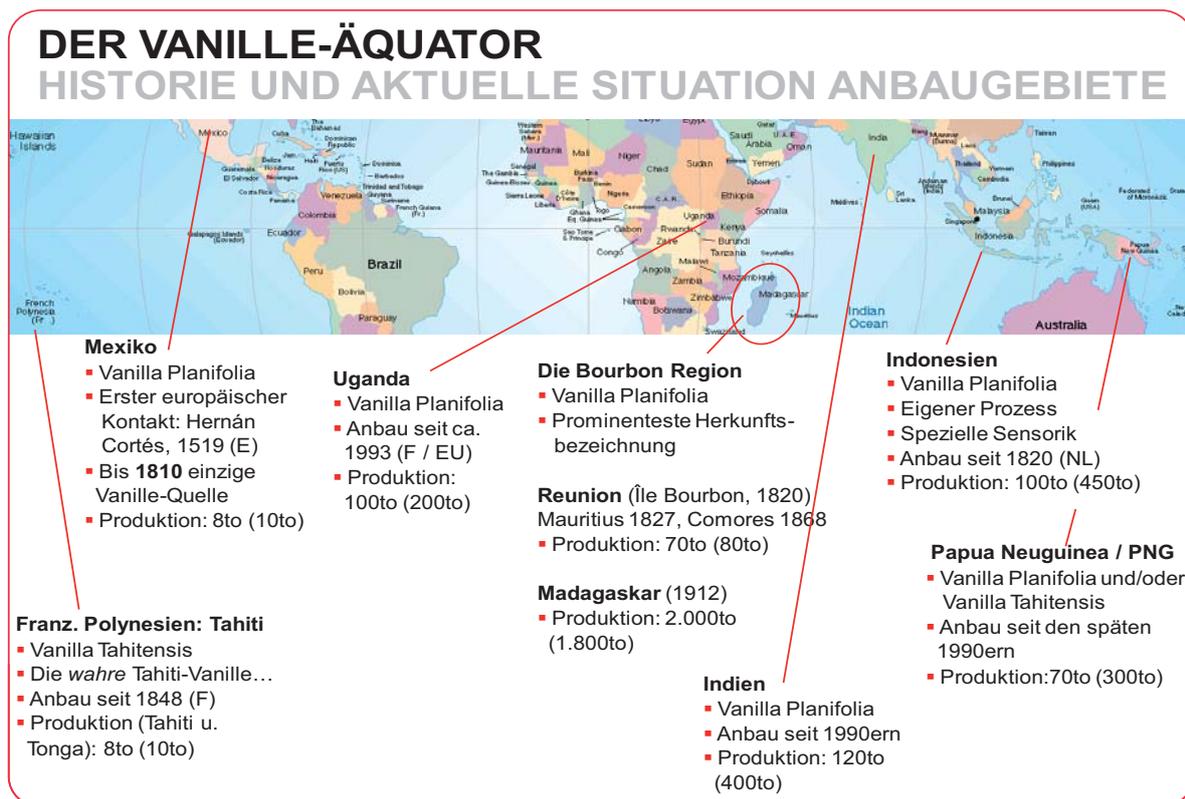
Die Gewürzvanille gehört zur Orchideengattung *Vanilla* mit etwa 110 Wildarten. Davon tragen etwa 15 Arten aromatische Früchte [13].

Außer der Gewürzvanille

- *Vanilla planifolia* Jacks. Ex Andrews sind noch die Arten
- *Vanilla tahitensis* J.W.Moore (Tahiti-Vanille) und
- *Vanilla pompona* Schiede

für die Gewürz- und Duftstoffherstellung von Interesse. (*Vanilla planifolia* wird oft als *Vanilla planifolia* Andrews - weil in Andrews 'Botanist' Repository beschrieben - bezeichnet, obwohl die Beschreibung G. Jackson zugeschrieben wird).

Kulturen von größerem Umfang befinden sich in Papua Neuguinea, Indonesien, Indien, Uganda, Réunion³, Comores und Madagaskar (s.Abb. 4). Da alle diese Anbauggebiete geographisch in der Nähe des Äquators liegen, spricht man von einem Vanille-Äquator. Nirgendwo auf der Welt wird heute so viel Vanille angepflanzt wie im nördlichen Madagaskar, im „Vanilledreieck“ um Antalaha und Sambava. Über 50% der weltweit verkauften Vanilleschoten stammen aus dem madegassischen „triangel de l'or vert“.



*Anbau = Kenntnis/Nutzbarmachung der Vanille (soweit bekannt). Quelle: div. Literatur; Produktionsmengen: aktuelle (vs. vergangene) Ernte, Handelsschätzungen

Abb. 4: Geographische Verbreitung (2)

³ Die Insel Réunion hieß früher bis zur französischen Revolution Ile Bourbon, daher stammt der Name Bourbon-Vanille

2.2 Die Frucht Vanille (Vanilleschoten)

Die grüne Vanilleschote (s.Abb. 6) ist völlig aromalos und muss in drei Stufen bearbeitet werden, um den angenehm aromatischen Geruch und den kräftigen süßlich-würzigen Geschmack mit einer schwachen Bitternote zu erhalten[14]:

1. Heißwasserbehandlung (ca. 60°C) zur Unterbindung des Reifungsprozesses in dem Zellgewebe
2. Schwitz-Fermentation mit Woldecken in Holzkisten
3. Trocknung in der Sonne oder auf Trocknungsanlagen, Nachtrocknung unter ständiger Schimmelkontrolle

2.2.1 Verarbeitung

Die goldgelben Fruchtkapseln müssen im richtigen Moment, das heißt kurz vor dem Platzen gepflückt werden. Jede einzelne Pflanze muss tagelang abgesucht werden, bis alle Früchte abgeerntet sind. Es ist ein langer Weg, bis aus den duftlosen, grüngelben Schoten die schokoladenbraunen Vanillestangen mit dem betörenden Aroma entstanden sind.



Abb. 5: Vanillefarm/Mauritius (3)

Damit die Schoten bequem mit der Hand geerntet werden können, schneidet man die Pflanze in den Kulturen (s.Abb. 5) auf zwei Meter zurück. Als Ziehbäume benutzt man häufig die *Gliricidia*. Zwischen die

Reihen pflanzt man meist die *Flemingia*, die für zusätzlichen Schatten sorgt. Eine Vanillepflanze trägt etwa 100 Kapsel Früchte. Die Ernte ist dann gekommen, wenn sich eine Gelbfärbung zeigt. Diesen Punkt muss man exakt treffen. Denn aus einer zu frühen Ernte resultiert ein zu niedriger Vanillingehalt mit Schimmelbildung, eine zu späte birgt die Gefahr des Platzens der Kapsel mit Ernteverlusten. Die Fruchtzeit dauert nördlich des Äquators von Dezember bis März und ist südlich des Äquators um ein halbes Jahr versetzt, also von Mai bis August.



Abb. 6: Vanillepflanze mit Schoten (3)

Für die Verarbeitung unterscheidet man folgende Verfahren:

2.2.1.1 Mexikanisches oder trockenes Verfahren

Hier werden die Früchte zunächst 24 Stunden ausgebreitet, um sie dann einen Tag auf Woldecken in die Sonne zu legen. Anschließend werden sie noch verpackt in den Decken zum Schwitzen in Holzkästen verfrachtet. Dort setzt sich der Fermentationsprozeß fort, das Aroma entwickelt sich und die Schoten nehmen innerhalb von 24 Stunden eine dunkelbraune Farbe an (s.Abb. 7). Je nach Wetterbedingungen erfolgt auch die Anwendung von künstlicher Wärme. Die Sonneneinwirkung findet noch weitere 3-4 Wochen lang statt und auch das Schwitzen wird noch mehrmals wiederholt. An der Oberfläche der Vanilleschoten bilden sich bei dem Prozeß Vanillin-Kristalle aus [15].

2.2.1.2 Heiß-Wasserverfahren

Es ist auf Reünion, Madagaskar und auch Uganda gebräuchlich, dabei werden die Schoten einmal ca. 20 Sekunden oder auch mehrmals hintereinander ca. 4 Sekunden in heißes Wasser getaucht, um den „Kill-Prozess“ einzuleiten. Anschließend läßt man sie erneut in Woldecken schwitzen und setzt sie wieder der Sonne aus wie bei dem vorherigen Verfahren. In Uganda verfährt man ähnlich, der „Kill-Prozess“ dauert hier 3 - 4 Minuten bei 63°C und das Schwitzen 48 Stunden [15].



Abb. 7: Fermentierte Schoten (3)

2.2.1.3 Industrielle Verfahren

In Madagaskar werden inzwischen auch industrielle Verfahren mit Hochleistungsöfen eingesetzt. Hierbei können in kurzer Zeit aus 180 Tonnen Schoten 40 Tonnen des Fermentationsprodukts in Handelsqualität gewonnen werden. Ferner werden dort mit steigender Tendenz auf schonende Art und Weise Vanille-Extrakte auf alkoholisch-wässriger Basis produziert.

2.2.2 Sorten

Die mexikanische Vanille ist eine gute Handelssorte, sehr aromatisch und wird vorwiegend in die USA exportiert. Es gibt die Qualitäten Superior, Good, Fair und Ordinary [14].

Bourbon Vanille: Sie ist die Hauptsorte im europäischen Handel. Bei den Handelsqualitäten unterscheidet man Extra Fine, Fine, Mifine und Fendue Extra. Die anderen Sorten, wie die von Indonesien und Tahiti sind nicht so hochwertig. Als Vanillons bezeichnet man die Früchte anderer Vanillearten, sie haben infolge größeren Gehalts an Piperonal einen abweichenden Geruch.

2.2.3 Bestandteile

Der Hauptbestandteil des Aromas ist das Vanillin, das nach Tiemann und Haarmann in der mexikanischen zu 1,3-1,7%, in Bourbon-Vanille zu 0,75-2,9%, in Java-Vanille zu 1,5-2,75% enthalten ist [16].

Zuerst wurden die Kristalle von dem französischen Chemiker Gobley 1858 untersucht, wobei Gobley auch die Bezeichnung Vanillin einführte [17].

Die genaue Bruttoformel $C_8H_8O_3$ sowie der Schmelzpunkt von 80-81°C wurde jedoch erst von Carles 1872 ermittelt [18]. Da die Substanz mit Metallen Salze bilden konnte, nahm Carles an, dass es sich um eine Säure handele und nannte sie Vanillasäure, erkannte also nicht den Aldehyd.

In den frischen Früchten ist das Vanillin noch nicht enthalten, es wird erst bei der Zubereitung durch ein Enzym aus einem Glykosid gebildet. Das Vanillin ist als beta-D-Glucosid in dem sogenannten Glucovanillin gebunden. Bei dem Fermentationsprozeß wird auch Vanillinsäure freigesetzt.

In kleiner Menge kommt zuweilen auch das dem Vanillin nahe verwandte Piperonal vor, das in der Tahititi-Vanille an Stelle des Vanillins allein vorhanden ist. Der Fettgehalt beträgt nach König durchschnittlich 5,7%, es besteht aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Man findet außerdem ätherisches Öl (0,6%), Zucker (8%), Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Gerbsäure und stickstoffhaltige Verbindungen (Eiweißstoffe). Der Aschegehalt beträgt 4-5% [15].

Als Glucoside wurden in grünen Schoten Glucovanillin, p-Hydroxybenzoesäure-Glucosid und Vanillinsäure-Glucosid gefunden [19].

Das ätherische Öl besteht vorwiegend aus Vanillin (ca. 80%), das bei der Fermentation aus Glucovanillin durch enzymatische Glucoseabspaltung entsteht. Glucovanillin wird in der Schote durch Oxidasen gebildet [14].

Neuere Untersuchungen [20] zeigen, dass neben den Hauptinhaltsstoffen Vanillin, 4-Hydroxybenzaldehyd, Vanillinsäure und 4-Hydroxybenzoesäure verschiedene aromaaktive Minorkomponenten nachgewiesen werden können. Dazu zählen gamma Nonalacton und verschiedene Monoterpene. Die sehr geruchsaktive Substanz Guajacol wurde in Schoten der Gattungen *Vanilla planifolia* und *Vanilla tahitensis* untersucht. Mit der Methode der Gaschromatographie-Olfaktometrie konnten die beiden Substanzen Kreosol und 4-Hydroxybenzylamin identifiziert werden, letztgenanntes war bisher als natürlicher Aromastoff nicht bekannt.

Zur Bestimmung der Komponenten gibt es inzwischen zahlreiche Methoden, so wurde z.B. zur Bestimmung der Hauptkomponenten und der daraus ableitbaren Inhaltsstoff-Verhältniszahlen eine HPLC- und eine GC-Methode entwickelt, wobei als Standards Ethylvanillin und Veratrumaldehyd eingesetzt wurden [21].

2.2.4 Isotopenverhältnis

Als besonders wirkungsvolles Instrument zur Qualitätsüberprüfung von Vanille hat sich das Isotopenverhältnis erwiesen, das z.B. von der französischen Lebensmittelkontrolle (Représsion des Fraudes) benutzt wird [14]. Bei einem genuinen Vanillearoma beträgt der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Vanillin min. $-21,5\text{‰}$ (Bereich: $-16,8 - -21,5\text{‰}$).

Die Cut-off Grenze beträgt $-21,5\text{‰}$. Wenn der Wert niedriger als $-21,5\text{‰}$ zuzüglich einer angemessenen Fehlertoleranz (derzeit etwa 1‰) liegt, sprich negativer ist, werden die Aromen als verfälscht angesehen und der Begriff „natürlich“ darf nicht verwendet werden. Die Isotopenanalyse wird routinemäßig mit der Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) durchgeführt, wobei z.B. auch der $\delta^2\text{H}$ -Isotopenwert bestimmt werden kann [22]. Bei Pflanzen mit einem C_3 -Stoffwechsel (Calvin) verzeichnet man einen abnehmenden zwischen der Glucose und dem Endmetaboliten liegen.

In Ergänzung zu der IRMS-Technik können bei der Untersuchung von reinem bzw. aufgereinigtem Vanillin auch die quantitative ^2H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt werden. Mit Hilfe einer Datenbank kann über die Deuterium-NMR-Analyse gut unterschieden werden, ob das Vanillin aus Vanillefrüchten stammt oder aus Lignin, Eugenol, Guajakol oder Ferulasäure hergestellt wurde.

Die Stabilisotopenverhältnisse des Kohlenstoffs und Wasserstoffs von Vanillin verschiedener botanischer Herkünfte sowie von Vanillin, hergestellt aus verschiedenen Rohstoffen, zeigt Abb. 8.

Bereits durch den δ -Wert des Kohlenstoffs lassen sich verschiedene botanische Herkünfte sowie verschiedene Herstellungsverfahren ausmachen:

- Natürliches Vanillin aus *Vanilla tahitiensis* oder *Vanilla planifolia* weist $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf, die positiver sind als -21.5‰ VPDB⁴ [23], man kann dabei sogar den genauen Herkunftsort unterscheiden.
- Biotechnologisch aus Ferulasäure hergestelltes Vanillin zeigt Werte von -36 bis -37‰ VPDB.
- Vanillin, das synthetisch aus Guajakol, Eugenol oder Lignin hergestellt wird, zeigt δ -Werte, die negativer als -25‰ VPDB sind.

⁴ ^{13}C und ^{12}C werden ins Verhältnis gesetzt und auf den international festgelegten Standard Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) bezogen

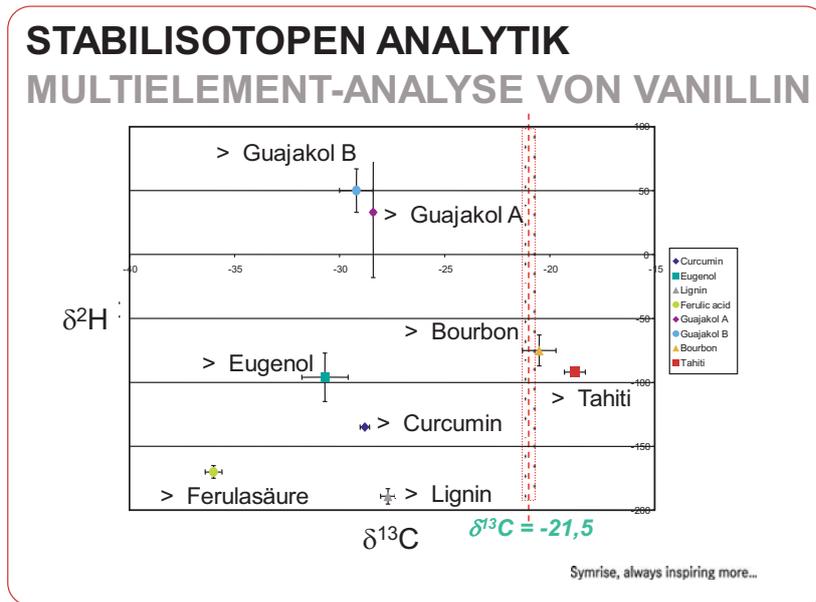


Abb. 8: Isotopenverhältnisse (2)

2.2.5 Handel

Weltweit werden über 2000 Tonnen Bourbon-Vanille produziert, wobei das größte Anbaugebiet auf Madagaskar fällt.

Region	Produktionsmenge (2009) (t/J)	Vergangene Ernte (2008) (t/J)
Mexiko	8	10
Tahiti/Tonga	8	10
Uganda	100	200
Reunion/Mauritius/Comores	70	80
Madagaskar	2000	1800
Indonesien	100	450
Indien	120	400
Papua Neuguinea	70	300

Tabelle 1: (2)

Vergleicht man die jährlichen Produktionsmengen an Vanilleschoten von 2009 mit der vergangenen Ernte 2008 (s. Tabelle 1), so zeichnet sich insgesamt ein deutlicher Rückgang (ca. 24%) ab.

Als Begründung dafür wird das schwindende Interesse der „Newcomer“ wie Indien angesehen, u.a. wegen eines zu geringen Profits und dass der Markt gesättigt ist⁵.

Bemerkenswert ist allerdings die Tatsache, dass in der Bourbon-Region die Insel Madagaskar ihren Status als größter Vanille-Produzent festigen und weiter ausbauen konnte.

Von der Weltproduktion fließen etwa 50% in die USA und je 15% nach Frankreich und Deutschland.

Die Weltmarktpreise für Vanille unterlagen in der Vergangenheit teilweise erheblichen Schwankungen, bedingt durch Ernteauffälle und Abhängigkeit von Abnehmerkonzernen.

Zu den weltgrößten Abnehmern zählen z.B. Coca-Cola und Pepsi-Cola. Im Jahr 1985 brachte Coca-Cola mit „New Coke“ ein neues Produkt mit preisgünstigem synthetischen Vanillin auf den Markt. Der Preis für Vanille sank dadurch auf 20 US-Dollar, woraufhin die Wirtschaft Madagaskars zusammenbrach. Erst als sich herausstellte, dass der Verbraucher dieses Getränk nicht annahm, erholte sich die Wirtschaft wieder. Als im Jahre 2002 wieder ein neues Produkt „Vanilla Coke“ mit Vanille angereichert vorgestellt wurde, stieg der Preis auch bedingt durch andere Einflüsse auf 500 US-Dollar pro Kilo, inzwischen hat er sich aber bei 80 US-Dollar eingependelt [13].

⁵ Interview mit O. Nembach, Flavor&Nutrition, Symrise Holzminden

3 Vanillin: Die Geschichte einer Synthese

3.1 Duft aus der Retorte: Naturidentisches Vanillin durch chemische Synthese aus Cambialsaft

3.1.1 Untersuchung von Cambialsäften durch den Forstwissenschaftler Hartig

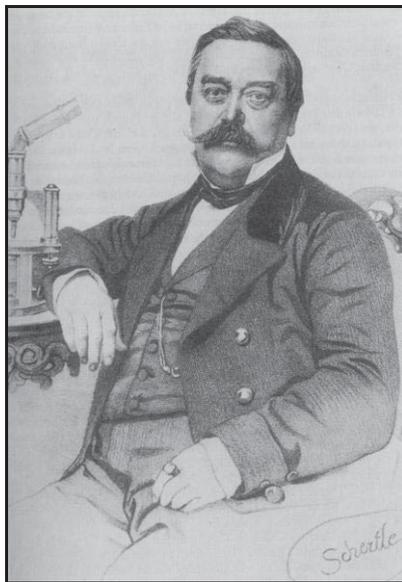


Abb. 9: Theodor Hartig (1805 - 1880) (5)

Der Braunschweiger Forstwissenschaftler Professor Theodor Hartig (s. Abb. 9) experimentierte 1861 mit dem Cambialsaft von Nadelbäumen, den man vornehmlich im Frühjahr während der Holzbildung gewinnen kann [24].

Sein Assistent Wilhelm Kubel schrieb dazu:

„Bei seinen Untersuchungen der Cambialsäfte fand Forstrath Th. Hartig in dem Cambialsafte der Nadelhölze einen Salicin ähnlichen krystallisirenden Körper, welchen derselbe mir zur weiteren Untersuchung überließ.“ [25]

Die dabei isolierte kristalline Substanz gehört zur Gruppe der Glucoside und kommt anscheinend in allen Coniferen vor. Sie wurde bisher gewonnen aus *Abies excelsa*, *Pectinata*, *Pinus Strobus*, *Cembra* und *Larix europaea*.

Von seinem Vorkommen abgeleitet, wurde der Name Coniferin eingeführt, die anfangs gewählte Bezeichnung Abietin verwendete man für das Harz, welches aus Straßburger und Canadischem Terpentin gewonnen wurde.

Hartig bezeichnete den gewonnenen Fichtensaft als Cambialsaft.

Nach dem Fällen und Entrinden der Bäume wurde das Cambium auf der Innenseite der Rinde und der Holzoberfläche mit Glasscherben abgeschabt und das erhaltene Produkt ausgepresst.

Bei dem Erhitzen des trüben Saftes koagulierte das vorhandene Eiweiß und wurde mit den suspendierten Teilchen ausgefällt. Als Filtrat erhielt man einen klaren Cambialsaft mit einem süßen und etwas bitteren Beigeschmack. Nach dem Eindampfen auf 1/5 seines Volumens bekam man nach einiger Zeit reichlich Kristalle von Coniferin mit spießförmiger Struktur. Die Trennung von dem anhaftenden Sirup erfolgte abschließend durch Abpressen.

3.1.2 Experimente mit Coniferin durch den Apotheker Kubel

Hartigs Assistent Dr. Wilhelm Kubel, später in Holzminden als Apotheker der Marktapotheke bekannt, führte die Experimente mit Coniferin fort.

Die gelblich gefärbten Kristalle wurden von ihm über Knochenkohle sowohl mit Wasser als auch mit Alkohol umkristallisiert.

Kubel beschrieb die Kristalle als *„weisse, seideglänzende äusserst zarte, scharf zugespitzte Nadeln, seltener tritt es in kleinen warzenförmigen Massen auf, welche aus concentrisch gruppirten Spiesschen bestehen.“*
[25]

Das enthaltene Kristallwasser entwich durch Verwitterung an der Luft und konnte bei 100°C ganz entfernt werden. Der Schmelzpunkt des Coniferins lag bei 185°C, bei höherer Temperatur kam es zur Verkohlung und es trat ein aromatischer Geruch auf.

Justus von Liebig (1803–1873) hatte im 19. Jahrhundert mit der Einführung der Elementaranalyse den Forschern das Rüstzeug für eine quantitative wissenschaftliche Arbeit an die Hand gegeben. So konnte sich der junge

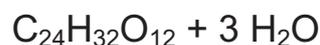
Apotheker Kubel an die Aufklärung der Formel für das Coniferin begeben. Bei der Analyse setzte Kubel jeweils wasserfreies Coniferin aus verschiedenen Nadelhölzern ein für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Zur Veranschaulichung sei ein Ergebnis genannt:

0,254 g Coniferin aus *Pinus Larix* gaben:

0,517 g CO₂ = 0,141 g C und 0,145 g H₂O = 0,0161 g H

Nach verschiedenen Elementaranalysen ermittelte Kubel folgende Summenformel [25]:



Bei dieser Formel stimmte zwar das Atomverhältnis annähernd, die Molekülmasse war aber zu hoch angesetzt, weil auch Molekulargewichtsbestimmungen messtechnisch nicht durchgeführt werden konnten.

Die geringe Löslichkeit von Coniferin in kaltem Wasser wurde mit 0,51% angegeben bei Normaltemperatur, in kochendem Wasser dagegen war die Löslichkeit gut.

Ferner stellte Kubel fest:

„Die wässrige Lösung hat einen schwach bitteren Geschmack und dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links, sie gibt mit essigsaurem Bleioxyd, Bleiessig, Natronlauge, Eisenchlorid weder Niederschlag noch Färbung. Beim Kochen der Lösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht sehr bald eine starke Trübung durch Ausscheiden eines harzartigen Körpers von schwach bläulicher Färbung, zugleich entwickelt sich ein höchst angenehmer Vanillegeruch. Der Niederschlag hat nach dem Trocknen eine dunklere Farbe, er löst sich in Natronlauge mit schwach gelblicher Farbe, durch Zusatz von Säuren wird er aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Beim Erhitzen entwickelt derselbe einen sehr aromatischen Geruch. Die vom harzartigen Körper abfiltrierte Flüssigkeit dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts und der darin enthaltene Zucker lässt sich leicht durch die Trommer'sche Probe nachweisen.“ [25]

Bemerkenswert ist an dieser Veröffentlichung aus dem Jahr 1865 durch den angehenden Apotheker Kubel (geb. 1832), dass er beim Experimentieren mit Coniferin einen Vanille-Geruch feststellte. Er konnte das Coniferin in reiner Form gewinnen und durch Säurebehandlung spalten in Glucose und eine unbekannte Substanz. Dabei müssen sich durch Luftoxidation bereits geringe Mengen Vanillin gebildet haben, wie der Geruchstest es andeutet [25].

Der nächste Schritt auf dem Weg zur Vanillin-Synthese war dann seinem jungen Kollegen Wilhelm Haarmann vorbehalten. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt auch er eine in Alkalien lösliche, harzartige Substanz neben einem rechtsdrehenden Zucker.

3.1.3 Erste Vanillin-Synthese durch den Chemiker Haarmann

Wilhelm Haarmann übernahm von Kubel das Coniferin in Substanz und bearbeitete es mit Hilfe seiner chemischen Kenntnisse weiter. Er schrieb 1871:

„Herbst 1871 an die Dr. Arbeit. Ferdinand Tiemann, zum Besuch, verwendet sich in meinem Interesse an Dr. Kubel, der Jahre zuvor als Assistent Ottös in Braunschweig Kambealsäfte untersucht hatte, und davon noch 8 Gramm Coniferin liegen hatte, die er mir schenkte. In Berlin nahm ich diese Arbeit auf, arbeitete mich erst in die Glucosid-Verbindungen mit Salicin ein und fertigte mit Ach und Krach bei dem geringen Material meine Dr.-Arbeit, die im Februar 72 von der Göttinger Universität angenommen wurde. Im April promovierte ich summa cum laude, bei äusserster Nachsicht der Examinatoren Kuber und Weber. Bei der Untersuchung hatte ich oft Vanillegeruch bemerkt, und verfolgte daher diese Sache mit Energie weiter.“
[26]

Wilhelm Haarmann wurde 1847 in dem alten sogenannten Zollhaus an der Weserbrücke in Holzminden geboren. Zunächst studierte er 1866 für ein Jahr an der Bergakademie Clausthal und verlebte dort, wie er sagte, *“ein vergnügliches Jahr mit Freunden mit wenig wissenschaftlicher Ausbeute.“*
[26]

Im Oktober 1867 siedelte er nach Göttingen über und versuchte dort, alles nachzuholen. Es war ihm eine Freude, unter den Assistenten Fittig und besonders Wöhler zu arbeiten und war letzterem sehr dankbar dafür, dass er mit Platin experimentieren durfte.

Im Mai 1869 wechselte er von Göttingen nach Berlin und studierte bei dem Liebig-Schüler August Wilhelm von Hofmann⁶, der auf dem Gebiet der organischen Chemie führend war. In Berlin fand er seine Göttinger und Holzmindener Freunde wieder und lernte dort Ferdinand Tiemann kennen, mit dem er zusammen im Laboratorium arbeitete und mit dem er eine enge Freundschaft schloss, die später ein ganzes Leben lang anhalten sollte. Es begann für ihn eine arbeitsfreudige und arbeitsreiche Zeit, die erst durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen wurde. Während Haarmann als Einjährig-Freiwilliger 1870 bei dem Königlichen Preußischen Gardefüsilier Regiment unterkam, trat sein Freund Tiemann als „Vicefeldwebel“ bei dem Braunschweiger Regiment 92 seinen Dienst an. Erst 1871 sahen sich die Freunde in Berlin wieder und im Herbst konnte Haarmann seine Laborarbeit in Berlin wieder aufnehmen. Zuvor hatte Tiemann bei einem Besuch in Holzminden sich bei dem Apotheker Kubel dafür verwendet, Haarmann das noch vorhandene restliche Coniferin zur weiteren Untersuchung zu überlassen [26].

Die von der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen genehmigte Inaugural-Dissertation von Wilhelm Haarmann hatte das Thema: *“Über einige Derivate der Glucoside Coniferin und Salicin.”*

Zunächst wiederholte Haarmann mit dem überlassenen Coniferin einige Versuche von Kubel. Die Fehling'sche Probe ergab keinen Hinweis auf reduzierende Wirkung. Wie schon Kubel bemerkte, reagierte Coniferin nicht mit Bleiacetat wie das Salicin (Glucosid von Salicylalkohol) und erschwerte dadurch ungemein seine Reindarstellung. Bei der Elementaranalyse kam er zunächst zu demselben Ergebnis wie Kubel, wollte aber die Molekülgröße dadurch überprüfen, indem er einfache Spaltungsprodukte des Coniferins darzustellen versuchte, um somit die Konstitution der Substanz zu überprüfen.

⁶ 1818-1892, 1. Präsident d. Dt. Chem. Gesellschaft

Er nannte sie Coniferetin und stellte seine reduzierende Wirkung durch Erzeugung eines Silberspiegels in einer ammoniakalischen Silbernitratlösung fest (Tollens-Reaktion). Als genialer Schachzug entwickelte sich jedoch für Haarmann die Oxidation von Coniferin in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat.

Er schrieb dazu in seiner Doktorarbeit:

„Die Einwirkung war sehr energisch und gab die Masse beim Abdestillieren ein klares wasserhelles Destillat, aus dem sich erst nach Wochen farblose Nadeln von aromatischem Geruch absetzen.“ [27]

Durch Reduktion von Silbernitratlösung und Umsetzung mit Natriumhydrogensulfit konnte Haarmann die Substanz als Aldehyd charakterisieren. Wir können anhand der von Haarmann beschriebenen Versuchsanordnung heute davon ausgehen, dass es sich bei den farblosen Nadeln um Vanillin gehandelt hat (s.Abb. 10):

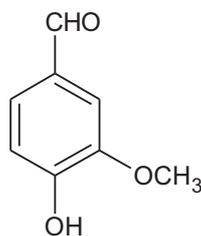


Abb. 10: Vanillin

Ein weiterer interessanter Versuch zum Spalten von Coniferin wurde von Haarmann mit einer Glucosidase, dem in bitteren Mandeln enthaltenen Emulsin, erfolgreich durchgeführt. Bei dem Gärprozess bildete sich neben Glucose ein Spaltungsprodukt in Form von weißen Nadeln und einem Schmelzpunkt von 72°C. In seiner Dissertation hieß es:

„Mit schmelzendem Kali längere Zeit erhitzt, gab das Spaltungsproduct eine dunkle Schmelze, welche nach der Behandlung mit Salzsäure schwachen Nelkengeruch zeigte, mit Aether ausgeschüttelt, an letzteren ein braunes Oel ergab. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisierte dasselbe und erwies sich gereinigt, durch Reaction und Eigenschaften als Protocatechusäure.“ [27]

An dieser Stelle gab es bezüglich weiterer Strukturaufklärung zunächst eine Pause aufgrund zu geringer Substanz. Ferdinand Tiemann (1848 - 1899) berichtete darüber bei der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Jahr 1874:

„Schon damals konnten wir nachweisen, dass bei Einwirkung von Emulsin auf Coniferin ausser Traubenzucker ein gut krystallisierendes Spaltungsproduct erhalten werde; alle Versuche jedoch, den letzteren Körper näher zu charakterisieren, 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 durften, die chemische Natur desselben vollständig aufzuklären.“ [28]

Er berichtete weiter:

„Es gelang uns im Frühjahr und Sommer 1873 etwa 2,5 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.“ [28]

Er fühlte sich durch A. W. Hofmann bestätigt:

„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.“ [28]

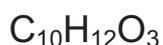
Tiemann ging bei dem Vortrag auch auf die sogenannte Fichtenholzreaktion ein:

„Man bringt dabei eine geringe Menge der auf Phenol zu prüfende Lösung zusammen mit konzentrierter Salzsäure auf einen Fichtenspan und schließt aus einer auftretenden Blaufärbung auf Phenol. Die in dem Fichtenholz vorkommenden geringen Spuren von Coniferin verursachen die Färbung.“ [28]

Bei der Überprüfung der Kubel'schen Summenformel kamen Tiemann und Haarmann 1873 aufgrund der nunmehr ermittelten Zersetzungsprodukte zu einer abweichenden Formel für Coniferin [28]:



Tiemann berichtete auch über die Spaltungsprodukte von Coniferin mit Emulsin und ermittelte nach verschiedenen Elementaranalysen neben Glucose für das zweite Spaltungsprodukt die Summenformel:



Somit ergab sich für ihn die Reaktionsgleichung [28]:



Das chemisch reine Spaltungsprodukt schmilzt bei 73-74°C, ist leicht löslich in Ether und fast unlöslich in kaltem Wasser.

Ferner teilte Tiemann mit:

„Das krystallisierte Spaltungsproduct, welches in reinem Zustande und frisch dargestellt, vollständig geruchlos ist, nimmt nach einiger Zeit einen schwachen, aber charakteristischen Vanillegeruch an. 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 krystallisierte Spaltungsproduct wählten.“ [28]

Nach Behandlung mit Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure erhielt man bei geringer Ausbeute durch teilweise Verharzung nach der Destillation eine kristalline Substanz, welche den charakteristischen Geruch und Geschmack der Vanille aufwies. Leichter und vorteilhafter ließ sich diese Substanz direkt aus dem Coniferin herstellen, wie schon zuvor beschrieben. Sie schmilzt bei 80-81°C, ist leicht löslich in Ether und Alkohol und schwer löslich in kaltem, dagegen leichter in heißem Wasser.

⁷ Formel der alten Schreibweise angelehnt

Die Elementaranalyse ergab folgende Summenformel:



Tiemann untersuchte weiterhin die Salzbildung mit Barium, Magnesium, Zink, Blei und Silber und isolierte auch Substitutionsprodukte mit Brom und Iod. Seine daran anschließende Bemerkung sei hier wiedergegeben:

„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 charakterisiert, sie ist identisch mit einem in der Vanilleschote vorkommenden Körper, dem Vanillin, welchem die letzteren ausschliesslich ihr angenehmes Aroma verdanken.“ [28]

Da das natürliche Vanillin sich zum Teil an der Außenfläche der Vanilleschote in Gestalt von weißen Nadeln absetzt, ist es leicht zu isolieren und schon früh wissenschaftlich untersucht worden.

Die Summenformel, der Schmelzpunkt, die äußeren Eigenschaften sowie das chemische Verhalten der Substanz in Bezug auf Bildung von Salzen, von Brom- und Iodsubstitutionsprodukten sind bereits von Carles [18] festgestellt worden. Damit wird auch deutlich, weshalb Tiemann genau diese Untersuchungen mit dem Spaltungsprodukt durchgeführt hat. Er kam deshalb zu dem Schluss:

„Die von Carles ermittelten Thatsachen stimmen vollständig mit denen überein, welche wir bei der Untersuchung des aus Coniferin dargestellten Vanillins beobachtet und bereits ausführlich beschrieben haben;“ [28]

Carles war es nicht gelungen, die chemischen Beziehungen des Vanillins zu anderen bekannten Kohlenstoffverbindungen aufzuklären. An diesem Punkt setzten jetzt Tiemann und Haarmann an. Durch weitere Versuche hofften sie, auf diesem Wege auch über die chemische Natur des Coniferins wichtige Aufschlüsse zu bekommen. Sie führten zunächst eine Abbaureaktion mit Kaliumhydroxid in der Hitze durch und erhielten nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung und Weiterverarbeitung

schließlich eine kristalline Substanz mit saurem Charakter und einem Schmelzpunkt von 197-198°C.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Summenformel:



Die Kristalle sind leicht löslich in Alkohol und Ether, schwerlöslich in kaltem und leichter löslich in heißem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt, die grüne Farbe der Flüssigkeit geht bei Zusatz von verdünnter Ammoniaklösung zunächst in eine blaue und dann in eine rote Farbe über. Silbersalze werden bei Normaltemperatur erst nach längerer Zeit, sofort jedoch nach dem Hinzufügen einer geringen Menge Ammoniak reduziert.

Mit dieser Elementaranalyse, dem Schmelzpunkt und den angeführten Reaktionen gelang Tiemann und Haarmann der entscheidende Schritt zur Strukturbestimmung des Vanillins. Sie identifizierten die isolierte Substanz als einen bereits bekannten Stoff, nämlich die Protocatechusäure (Smp.=199°C). Genau in derselben Weise wie aus Vanillin kann Protocatechusäure auch aus dem Spaltungsprodukt und endlich direkt aus Coniferin erhalten werden.

Die Beweisführung zur Strukturbestimmung des Vanillins wird noch zusätzlich erweitert durch die Verbindung Brenzcatechin. Die sowohl aus Coniferin als auch aus Vanillin dargestellte Protocatechusäure lieferte bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure reines Brenzcatechin, von Tiemann durch die charakteristische Eisenchloridreaktion sowie durch den Schmelzpunkt (bei 112°C) unzweifelhaft erkannt.

Für beide Chemiker war es ein neuer Beweis, dass die von ihnen erhaltene Säure absolut identisch mit der bekannten, zuerst von Strecker aus Piperinsäure dargestellten Protocatechusäure ist. Brenzcatechin wurde, wie aus der Protocatechusäure, so auch als Hauptprodukt bei der trockenen Destillation des Vanillins, des Coniferins und des Spaltproduktes des letzteren erhalten:

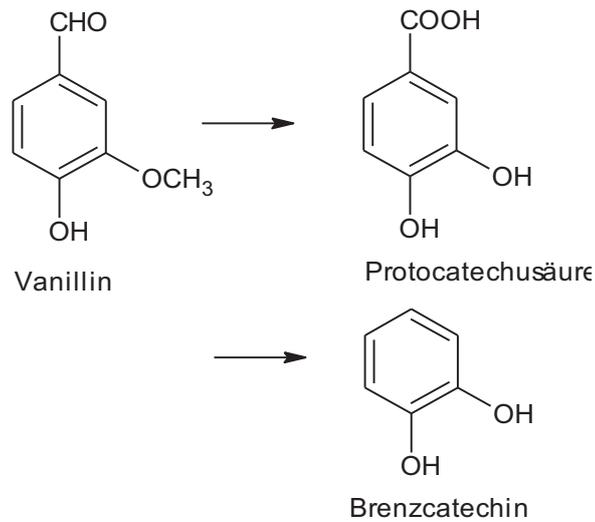


Abb. 11: Strukturbestimmung

Tiemann und Haarmann konnten also den allmählichen Abbau des Coniferins durch folgende Reihe beschreiben (s. Tabelle 2):

Coniferin	$C_{16}H_{22}O_8$
Spaltungsprodukt	$C_{10}H_{12}O_3$
Vanillin	$C_8H_8O_3$
Protocatechusäure	$C_7H_6O_4$
Brenzcatechin	$C_6H_6O_2$

Tabelle 2: Reihe von Verbindungen

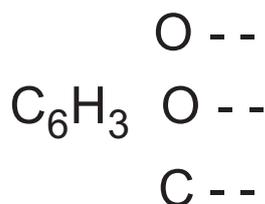
Dabei sind die unteren Glieder der in der linken Spalte aufgeführten Kette von Verbindungen stets aus allen höheren Gliedern darstellbar. Wie schon erwähnt, waren die Verbindungen Brenzcatechin und Protocatechusäuren von ihrer Struktur her bekannt.

Tiemann berichtete darüber:

„Das Brenzcatechin, ein dihydroxyliertes Benzol, und die Protocatechusäure, eine dihydroxylierte 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.“ [28]

Vanillin war also ein Aromat und dem Benzol verwandt, das konnte Tiemann durch die Bildung von Protocatechusäure aus Vanillin beweisen.

Deshalb formulierte er zunächst die folgende Basisstruktur (s. Formel 1).



Formel 1⁸

Tiemann folgerte nunmehr weiter, dass eine Verbindung, welche nach der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ zusammengesetzt ist und welche zugleich den oben bezeichneten Anforderungen genügen soll, keine Carboxylgruppe enthalten und somit auch keine wirkliche Säure sein kann. Da die Substanz mit Basen aber Salze bildet, so konnte man annehmen, dass sie eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthält, deren Wasserstoff wie der von den Carboxylgruppen durch Metalle ersetzt werden kann.

Nach Tiemann mußte eine Alkoxygruppe vorhanden sein, denn Vanillin lieferte nur „*einatomige Salze*“.

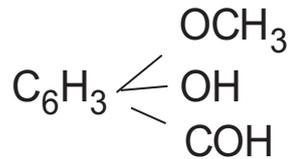
Durch die ermittelte Summenformel ergab sich dann folgerichtig die Methoxygruppe.

Somit hatten also Tiemann und Haarmann die chemische Konstitution des Vanillins mit ihren damaligen apparativen Möglichkeiten elegant abgeleitet

⁸ Formel der alten Schreibweise angelehnt

und drückten ihr Ergebnis in der damals üblichen Formelsprache aus (s. Formel 2).

Danach handelte es sich um den primären Methylether des Protocatechualdehyds.

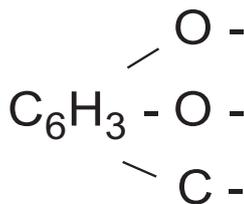


Formel 2: Protocatechualdehyd-Methylether⁹

Tiemann untermauerte die obige Konstitutionsformel durch weitere charakteristische chemische Umsetzungen des Vanillins und zwar mit

- Iodwasserstoff- bzw. Salzsäure
- Essigsäureanhydrid und
- Benzoylchlorid.

Zur Konstitutionsaufklärung des Spaltungsproduktes entwickelte Tiemann folgenden Gedankengang: Das Spaltungsprodukt bildet beim Schmelzen mit KOH Protocatechusäure und muss deshalb von einem Protocatechurest (s. Formel 3) abgeleitet werden:



Formel 3¹⁰

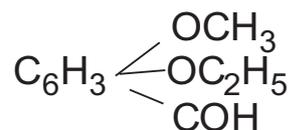
Die Summenformel des Spaltproduktes $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ unterscheidet sich von der des Vanillins $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ durch ein Mehrgehalt von C_2H_4 .

⁹ Formel der alten Schreibweise angelehnt

¹⁰ Formel der alten Schreibweise angelehnt

Da weder mit Basen Salze noch mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid acylierte bzw. benzoyleerte Produkte erhalten wurden, konnten vorhandene Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden.

Daraus konnte Tiemann folgern: Das Spaltungsprodukt ist der Ethylether des Vanillins bzw. der Methylethylether des Protocatechualdehyds (s. Formel 4).



Formel 4: Protocatechualdehyd-Methylethylether¹¹

Bei der Reaktion des Spaltproduktes mit Schwefelsäure oder des schon erwähnten Oxidationsgemisches bildet sich dann Vanillin durch partielle Verseifung.

Eine Bestätigung für diese These war das Auftreten von Acetaldehyd bei der Destillation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Ein weiterer Beweis für die Struktur gelang durch die Einwirkung von rauchender Iodwasserstoffsäure: Sowohl Ethyl- als auch Methyljodid hatten sich gebildet.

Tiemann schrieb dazu:

„Die für das Spaltungsproduct früher gefolgerte chemische Constitution ist, wie aus diesen Beobachtungen erhellt, in der That die richtige. 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 demnach ein Glucosid, welches durch Vereinigung der Molecule des Traubenzuckers und des Methyl-Aethyläthers des Protocatechusäurealdehyds unter Austritt von Wasser entstanden ist.“ [28]

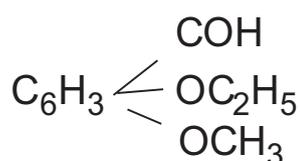
An dieser Stelle hatte Tiemann sich zunächst geirrt, ein Beispiel dafür, dass man in der Wissenschaft die Beweiskette restlos schließen muss, was

¹¹ Formel der alten Schreibweise angelehnt

unter den instrumentellen Voraussetzungen im 19. Jahrhundert z.B. ohne NMR- und IR-Methoden sehr schwierig war. Bei gleicher Summenformel $C_{10}H_{12}O_3$ war ihm zunächst entgangen, dass es sich bei dem Spaltungsprodukt um einen Alkohol handeln konnte. Er erkannte seinen Irrtum, nachdem er die vermutete Verbindung synthetisch hergestellt hatte und völlig andere Eigenschaften vorfand.

Bei seinem Vortrag im Jahr 1876 bei der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft [29] berichtete Tiemann über den Zusammenhang (s.u.). Da er dabei seine Gedankengänge sehr klar formulierte, soll an dieser Stelle der gesamte Text einschließlich der Formeln in voller Länge dargestellt werden.

„Eine früher von Haarmann und mir gemachte Annahme, dass das Spaltungsproduct des Coniferins der Aethylaether des Vanillins



Formel 5¹²

sei, wurde hinfällig, als der eine von uns die nach der zuletzt angeführten Formel zusammengesetzte Verbindung synthetisch dargestellt und als vollständig verschieden von dem Coniferinspaltungsproduct erkannt hatte; sie wurde hinfällig, als wir bei der Untersuchung anisolartiger Verbindungen immer mehr die Erfahrung machten, dass in denselben die am Benzolkern haftenden Alkoholreste (OCH_3) (OC_2H_5) bei Einwirkung oxydirender Agentien nicht verändert werden.

Die die Seitenkette des Coniferinspaltungsproductes zusammensetzenden Elemente C_3H_5O können, wie ich früher gezeigt habe, in dreifach verschiedener Weise, entweder

1) zu einem Ketonreste:



2) zu einem Aldehydreste:

¹² Formel der alten Schreibweise angelehnt

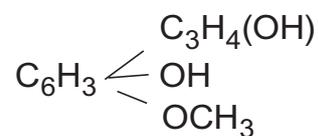
Vanillin: Die Geschichte einer Synthese

--CH₂ – CH₂ – COH oder

3) zu einem Alkoholreste:

--C₃H₄ (OH)

gruppiert sein. Die ersten beiden Möglichkeiten sind auszuschliessen, weil das Spaltungsproduct durchaus keine charakteristischen Eigenschaften und Umsetzungen der keton- oder aldehyd-artigen Verbindungen zeigt, und es bleibt somit nur die dritte Annahme übrig, dass dasselbe eine nach der Formel:



Formel 6: Coniferylalkohol¹³

zusammengesetzte alkoholische Verbindung sei. Ich habe aus diesem Grunde dem Spaltungsproduct den Namen Coniferylalkohol gegeben.“ [29]

In Abb. 12 werden das zunächst vermutete Spaltprodukt und der schließlich nachgewiesene Coniferylalkohol dargestellt:

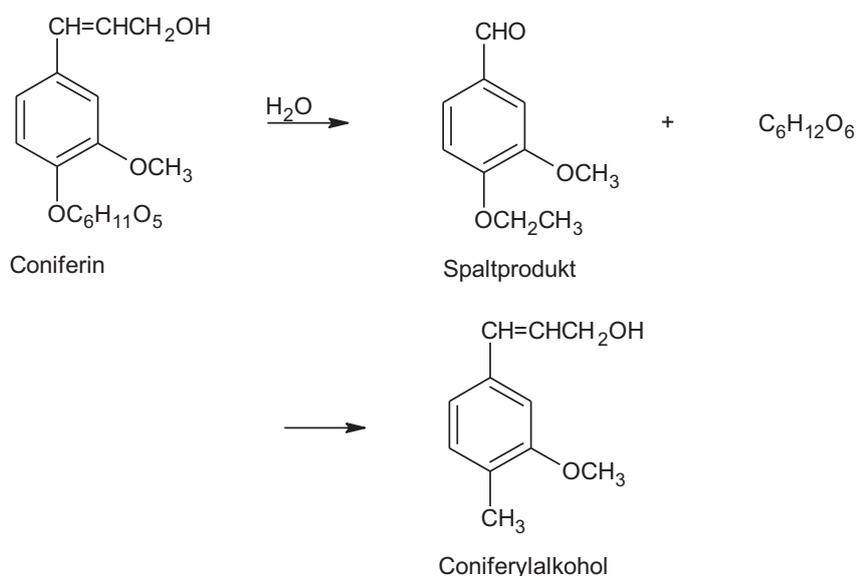


Abb. 12: Coniferinspaltung

¹³ Formel der alten Schreibweise angelehnt

Damit hatte Tiemann seinen Fehler eingestanden und öffentlich korrigiert.

Aus dem engen Zusammenhang zwischen Protocatechualdehyd, Vanillin und dem Spaltungsprodukt resultierte für Tiemann ein Synthesevorschlag ausgehend rückwärts vom Protocatechualdehyd.

Für ihn war klar, dass die nahen Beziehungen der Protocatechusäure und ihres Aldehyds zu Kreosol, dem primären Methylether des Brenzcatechins, zu Anisaldehyd und Anissäure es erlauben, die Synthese des Vanillins auch auf anderem Wege möglich zu machen.

3.2 Gewürznelkenöl als Rohstoffbasis

Neben Tiemann und Haarmann bemühten sich auch die Chemiker Reimer und Erlenmeyer um den besten Syntheseweg.

Das mühselige Sammeln von Coniferinsaft in den Fichtenwäldern forderte geradezu heraus, dass man nach weiteren Rohstoffquellen für eine Vanillinsynthese suchte. Da bot sich das Gewürznelkenöl mit seinem Hauptinhaltsstoff Eugenol geradezu an. Die Gewinnung beschrieb Erlenmeyer bereits 1875 in Liebig's Annalen:

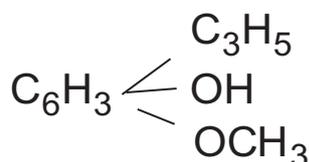
„Das zur Untersuchung verwendete Eugenol war aus Nelkenöl gewonnen, welches Wassermann durch Destillation von gepulverten Gewürznelken mit Wasserdampf selbst dargestellt hatte. Die erzielte Ausbeute war ziemlich hoch, aus je zehn Pfund Nelken wurde ein Pfund ätherisches Oel erhalten.“
[30]

Nach weiterer Aufarbeitung und Destillation erhielt man eine farblose Flüssigkeit. Sie roch angenehm aromatisch, an Nelken erinnernd und besaß einen scharfen brennenden Geschmack.

Schon Ferdinand Tiemann hatte erkannt, dass Eugenol ein ähnliches Kohlenstoffskelett besitzt wie Vanillin und Coniferin, auch von Erlenmeyer war das Eugenol näher untersucht worden. Es musste sich durch Abbau von Eugenol Vanillin gewinnen lassen. Die Versuche scheiterten allerdings zunächst, weil das Eugenol bei der Oxidation zu einem großen Teil zersetzt

wurde. Erst als man die Phenolgruppe durch Acetylierung vor dem Angriff des Oxidationsmittels schützte, gelang die Synthese.

Ein Vergleich der Formeln von Coniferylalkohol und Eugenol lässt unschwer die nahe Beziehung erkennen:



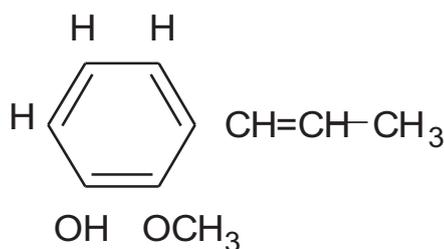
Formel 7: Eugenol¹⁴

Tiemann vermutete nun aufgrund der ähnlichen Konstitution, dass es möglich sein müsste, Coniferinalkohol in Eugenol überführen zu können:

„...es erschien die Ersetzung des mit der Atomgruppe C_3H_4 verbundenen Hydroxyls durch Wasserstoff auch im Coniferylalkohol ausführbar; es musste in diesem Falle Eugenol oder ein Isomeres desselben entstehen. Coniferylalkohol löst sich bei dem Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam rasch auf und die Lösung nimmt nach einiger Zeit in der That einen deutlichen Nelkengeruch an, welcher noch schärfer hervortritt, wenn man die heisse alkalische Flüssigkeit mit Säuren versetzt.“ [31]

Denselben Geruch hatte übrigens bereits Haarmann beim Eintragen von Coniferin in mit nicht zu wenig Wasser versetztem, eben zum Schmelzen erhitzten Kaliumhydroxid bemerkt. Überhaupt ist es bemerkenswert, dass Haarmann bereits 1872 in seiner Dissertation [27] die Struktur von Eugenol ziemlich genau beschrieben hat:

„Es könnte demnach die Constitution des Eugenols $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ die folgende sein:



Formel 8¹⁵

¹⁴ Formel der alten Schreibweise angelehnt

eine Constitution, welche natürlich nur Wahrscheinlichkeit keineswegs Bestimmtheit für sich haben kann.“

Haarmann begründete seine Vermutung folgendermaßen:

„Aus den mit dieser Substanz angestellten Versuchen erhellt nur, dass derselbe der aromatischen Körper-Reihe angehört; seine Phenolnatur durch leichte Salzbildung und Zersetzungsproducte (Protocatechusäure) deuten im Verein darauf hin, dass er mindestens eine freie Hydroxylgruppe am Benzolrest enthalte. Die Bildung von Jodmethyl bei der Behandlung des Körpers mit Jodwasserstoffsäure giebt der Vermuthung Raum, dass ausserdem eine Methoxylgruppe am Benzolreste befestigt sei. Aus dem Verhalten des Eugenols gegen schmelzendes Kali geht hervor, dass sich ausserdem am Benzolreste eine $CH=CH-CH_3$ Gruppe befinden kann, welche dabei in Essigsäure und eine am Kerne bleibende Carboxylgruppe übergeht.“ [27]

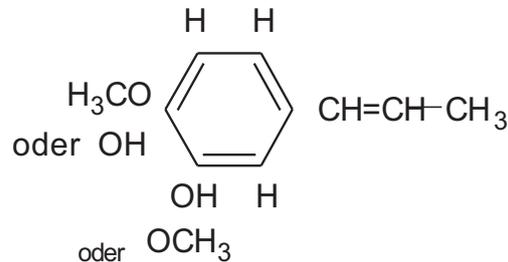
Somit hatte Haarmann lediglich die Stellung der Gruppen am Benzolring und die Doppelbindung in der Seitenkette noch nicht richtig anordnen können. Das blieb dann Erlenmeyer und Wassermann vorbehalten.

Erlenmeyer beauftragte daraufhin seinen Mitarbeiter Wassermann weitere Untersuchungen zur Strukturaufklärung des Eugenols durchzuführen und konnte über die Ergebnisse 1875 in Liebig`s Analen berichten:

„Man darf hiernach wohl als im höchsten Grade wahrscheinlich annehmen, dass in dem Eugenol die Seitenketten in der 1 : 3 : 4 Stellung in der Hauptkette eingefügt sind, so zwar, dass das Radical C_3H_5 bei 1, die Radicale OH und OCH_3 bei 3 und 4 stehen. Welches von den beiden letzteren jedoch dem C_3H_5 am nächsten gestellt ist, lässt sich vorderhand nicht entscheiden.

¹⁵ Formel der alten Schreibweise angelehnt

Das Eugenol kann sonach durch folgende Constitutionsformel ausgedrückt werden:“ [30]



Formel 9¹⁶

Tiemann gelang dann auch der Beweis für denselben Strukturaufbau bezüglich der Seitenketten bei Eugenol und Coniferylalkohol, in dem er beide Verbindungen durch Abbau in ein und dieselbe Verbindung, nämlich Vanillin, überführte. Bei Eugenol musste er dabei zum Schutz einen chemischen Trick anwenden.

Er sagte dazu:

„Soll Eugenol durch Oxydation abgebaut werden, so ist es nothwendig, die freie Hydroxylgruppe in demselben vor Oxidation (Eugenol, für sich oxydirt, liefert, wie auch E. Erlenmeyer und Andere gefunden haben, ausser Essigsäure (Oxalsäure) und Kohlensäure keine fassbaren Producte) durch eine Atomgruppe zu verstopfen, welche während der Oxydation beständig, sich nach der Oxydation leicht wieder entfernen lässt. Diesen Anforderungen entsprechen die sehr fest haftenden Alkoholreste (Aethyl, Methyl etc.) nicht; wir haben daher und zwar mit Erfolg an Stelle der letzteren die leichter bewegliche Acetylgruppe eingeführt.“ [32]

Auf diese Art und Weise stellte Tiemann mit Essigsäureanhydrid das Aceteugenol her, welches bei der Oxidation neben Acetvanillinsäure auch Acetvanillin lieferte.

¹⁶ Formel der alten Schreibweise angelehnt

Nach Trennung mit Natriumhydrogensulfidlösung und Erwärmen mit Kalilauge erhielt er dann jeweils Vanillinsäure und Vanillin. Damit gelang ihm der Nachweis der sehr ähnlichen Konstitution des Eugenols und des Coniferylalkohols.

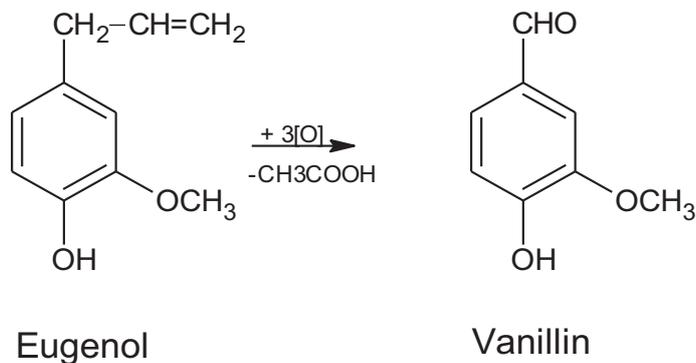
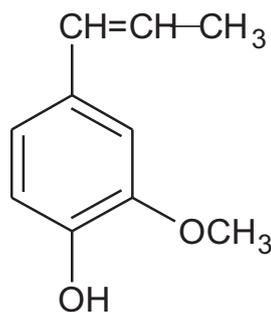


Abb. 13: Eugenoloxidation

Bei der direkten Oxidation von Eugenol mit Kaliumpermanganat nach Erlenmeyer bildeten sich damals nur Spuren von Vanillin. Isoeugenol war zu dieser Zeit noch nicht nachgewiesen worden. Erst die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol durch Erhitzen mit Alkalihydroxid und Wasser bzw. Alkohol führte dann zu besseren Ausbeuten an Vanillin.



Formel 10: i-Eugenol

3.3 Erlenmeyer kontra Tiemann: Ein fruchtbarer Disput unter Chemikern



Abb. 14: Ferdinand Tiemann (5)

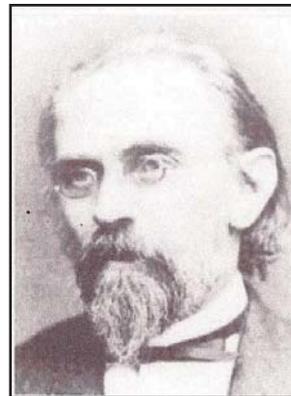


Abb. 15: Emil Erlenmeyer (5)

Der ältere Chemikerkollege und Liebig-Schüler Emil Erlenmeyer forschte ebenso wie Tiemann auf dem Gebiet der Aromastoffe und beschäftigte sich auch mit Eugenol und Vanillin.

Da passierte es durchaus, dass die beiden unterschiedlichen Charaktere bei ihren Berichten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin in einen wissenschaftlichen Disput gerieten, der manchmal sogar zu persönlichen Vorwürfen führte. So kritisierte Erlenmeyer die für ihn nicht verständlichen Abhandlungen von Tiemann über Vanillinbildung und schrieb in einer Notiz an die Chemische Gesellschaft:

„Ueber Vanillinbildung aus Eugenol: Ohne mich heute auf die Besprechung der – mir wenigstens – in vieler Beziehung schwer oder gar nicht verständlichen Abhandlungen resp. Vorläufigen Notizen von Tiemann und Haarmann und von Tiemann einzulassen, will ich nur mittheilen, dass man durch geeignete Behandlung von Eugenolkalium mit übermangansaurem Kali, ja wie es scheint sogar mit Kalihydrat allein Vanillin erhalten kann.“

[33]

Ferner beanspruchte Erlenmeyer auch ein Vorrecht bei zukünftigen experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet: *„Indem ich mir ausführliche Mittheilungen in Liebig`s Annalen vorbehalte, darf ich wohl den Wunsch*

aussprechen, dass es mir überlassen werden möchte, das Studium des Eugenols und der von mir angedeuteten Beziehungen desselben zu anderen Körpern auch experimentell zu Ende zu führen.“ [33]

Tiemann griff auf einer Sitzung der Chemischen Gesellschaft den Vorwurf der Unverständlichkeit auf, relativierte ihn und nutzte die Gelegenheit mit der Bitte, seine verschiedenen Forschungsergebnisse zusammenfassend vortragen zu dürfen. Bei dieser Zusammenfassung konnte er dann auch gleich einen Fehler, der ihm bei der Strukturaufklärung des Spaltungsproduktes des Coniferins unterlaufen war, korrigieren und den Coniferylalkohol als Ergebnis präsentieren:

„Die erste Mittheilung ist ihrem ganzen Charakter nach eine rein persönliche“ , und er räumte ein: *„so glaube ich doch, dass ich mich an einigen Stellen derselben nicht ganz so klar, so allgemein verständlich für das wissenschaftliche Publicum, wie ich es beabsichtigte, ausgedrückt habe. Indem ich Hrn. Erlenmeyer für die mir gemachte Mittheilung meinen verbindlichen Dank sage, kann ich nicht umhin, meinem Bedauern Ausdruck zu geben, dass derselbe die ihm unverständlich erscheinenden Punkte nicht näher hat bezeichnen wollen. Unter den einmal obwaltenden Verhältnissen glaube ich etwa Versäumtes nicht anders nachholen, etwaige Undeutlichkeiten nicht besser aufklären zu können, als indem ich die Gesellschaft um die Erlaubnis bitte, die bislang bei der Untersuchung des Vanillins und der damit verwandten Körper von meinen Freunden und mir erhaltenen, in verschiedenen Abhandlungen zerstreut niedergelegten Resultate nochmals im Zusammenhange kurz darlegen zu dürfen.“ [29]*

Die Wissenschaftsgeschichte ist voll von Auseinandersetzungen unter Gelehrten über den Vorrang einer Entdeckung oder der Veröffentlichung, häufig ist es ein Wettlauf mit der Zeit. Auch auf Erlenmeyers Wunsch nach Vorrang in der Forschung über Vanillin verwies Tiemann auf den eigenen zeitlichen Vorsprung. Der Sinn und die Feinheiten des Disputs werden am besten wiedergegeben durch die Originalzitate:

„Was nun den von Hrn. Erlenmeyer schliesslich geäußerten Wunsch anbetrifft, ihm den experimentellen Nachweis der zwischen Eugenol und Vanillin bestehenden Beziehungen zu überlassen, so bedaure ich,

denselben nicht erfüllen zu können, da dieser Nachweis, wie aus dem Vorherergehenden ersichtlich sein wird, von meinen Freunden und mir bereits geführt ist. Dabei erlaube ich mir zu bemerken, dass die im Januar 1875 von Hrn. Erlenmeyer veröffentlichte Untersuchung des Eugenols uns bei der Ausführung unserer Arbeiten die dankenswerthesten Anhaltspunkte gewährt hat. Dass uns aber nicht der Vorwurf treffen kann, durch etwaige Bemerkungen des Hrn. Erlenmeyer über Eugenol und Vanillin bestehende Beziehungen zu unserer Arbeit veranlasst zu sein, erhellt aus der Thatsache, dass Hr. Erlenmeyer zum ersten Male in dem im December 1875 erschienenen Hefte von Liebig`s Annalen diese Beziehungen erwähnt, während die von mir herrührende, den Zusammenhang von Eugenol mit Coniferylalkohol und daher auch mit Vanillin scharf betonende Abhandlung bereits im Juli desselben Jahres veröffentlicht worden sind.“
[29]

Erlenmeyer war sicher als Mitglied der Bayrischen Akademie der Wissenschaften (1873) und späterer Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1884) eine Persönlichkeit und Respektsperson unter den damaligen Chemikern. Als Liebig-Schüler – ab 1845 besuchte er Chemie-Vorlesungen bei Justus von Liebig – lag ihm sicherlich auch die Strukturaufklärung von Eugenol am Herzen, zumal auch Liebig sich schon damit beschäftigt hatte.

Erlenmeyer hatte bereits 1862 festgestellt, dass es grundsätzlich nicht nur Einfachbindungen sondern auch Mehrfachbindungen gebe. Er benutzte auch stets bei seinen Veröffentlichungen die heute übliche *Coupersche* Schreibweise [34]. Mit Sicherheit war der gelegentliche wissenschaftliche Disput zwischen Erlenmeyer und Tiemann für beide Seiten fruchtbar.

Zum Schluss lag Erlenmeyer bei der Zuordnung der Seitenketten beim Eugenol eine Nase lang vorn, während Tiemann zusammen mit Haarmann und Reimer bei der Weiterverarbeitung von Eugenol zu Vanillin erfolgreich war.

3.4 Neuer Weg zum Vanillin über die Reimer-Tiemann-Reaktion

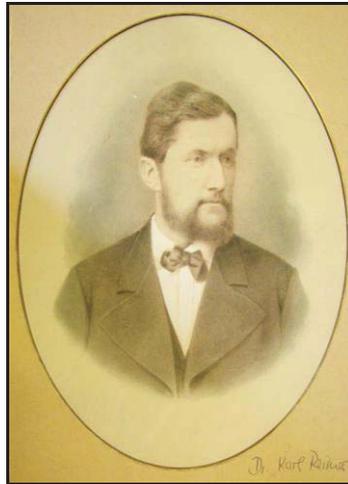


Abb. 16: Karl Reimer (1845 - 1883) (2)

Karl Ludwig Reimer gehörte mit zu dem Freundeskreis junger Chemiker von Wilhelm Haarmann ebenso von Ferdinand Tiemann, die in Berlin bei August Wilhelm Hofmann studierten.

Karl Ludwig Reimer, der 1845 in Leipzig geboren wurde, entstammte einer traditionsreichen Buchhändlerfamilie. Er hatte sein Studium 1865 zunächst in Göttingen begonnen, wechselte aber noch im selben Jahr nach Greifswald und trat dort als Einjährig-Freiwilliger in das Pommersche Jägerbataillon ein. Bereits 1866 mußte er dann in den Krieg ziehen.

Er überstand in diesem böhmischen Feldzug zwar die Schlachten bei Potkost und Königgrätz unversehrt, kehrte aber an einer Seuche (Typhus) erkrankt zurück, von der er sich sein ganzes Leben lang nie wieder vollständig erholen konnte.

Er studierte weiter zunächst in Heidelberg und dann in Berlin, aber 1870 wurden seine Studien wieder unterbrochen durch den Feldzug nach Frankreich.

Nach Kriegsende konnte er in Berlin seine Doktorarbeit vollenden mit dem Thema: „Ueber einige Derivate des Gährungsbutylalkohols“ und 1871 den philosophischen Doktorgrad erwerben¹⁷.

Anschließend wurde er chemischer Assistent an der Königlichen Forst-Akademie in Neustadt-Eberswalde.

Seine Neigungen gingen in Richtung der technischen Chemie und er wechselte zur chemischen Fabrik C.A. Kahlbaum.

Nach dem Tod des Fabrikgründers Theodor Goldschmidt konnte Reimer die Leitung der Fabrik für Zinn-Präparate übernehmen.

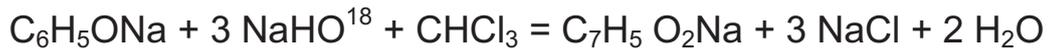
Während seines Studiums in Berlin forschte Reimer zusammen mit Tiemann und Haarmann auf dem Gebiet der Riechstoffe. Im Jahr 1876 trat er dann als Gesellschafter in die von Haarmann gegründete Vanillinfabrik in Holzminden ein. Reimer und Tiemann führten in Berlin umfangreiche Versuche mit Phenolen und Chloroform durch und entdeckten dabei einen neuen Syntheseweg für Phenolaldehyde. Somit konnte Karl Reimer im Jahr 1876 vor der Chemischen Gesellschaft berichten:

„Mischt man Phenol und Chloroform mit einem Ueberschuss von Alkalilauge (man verwendet auf je 1 Mol. Phenol und Chloroform am besten 4 Mol. Natriumhydrat an), so tritt beim Schütteln nach einiger Zeit, rascher bei gelindem Erwärmen eine heftige Reaction ein, welche man durch Abkühlen mässigen muss. Man steigert schliesslich die Temperatur, um die Reaction zu Ende zu führen und destillirt danach das unzersetzte Chloroform ab. Setzt man nun eine starke Säure hinzu, so scheidet sich ein Oel aus, welches deutlich den Geruch der salicyligen Säure zeigt und welches mit Wasserdämpfen leicht übergeht. Das auf letztere Weise gereinigte Product giebt mit saurem schwefelsaurem Natrium eine schwerlösliche, krystallisirbare Verbindung und kann so vom anhaftenden unveränderten Phenole befreit werden. Aus der Natriumhydrosulfitverbindung scheidet verdünnte Schwefelsäure ein Oel ab, welches nach dem Trocknen genau bei dem Siedepunkt des Salicylaldehyds destillirt.“ [35]

¹⁷ Vgl. Gedenkrede v. A. W. Hofmann 22.01.1883 [36]

Der Nachweis für Salicylaldehyd wurde von Reimer zum einen durch die Elementaranalyse sowie zum anderen durch die Farbreaktionen mit Eisenchlorid (Violettfröbung) und Natronlauge (Gelbfröbung) geföhrt.

Die chemische Reaktion bei der Synthese wurde von Reimer folgendermaßen angegeben [35]:



Reimer erkannte sehr wohl, dass er damit eine allgemeine Gesetzmäßigkeit entdeckt hatte:

„Versuche mit anderen Phenolen haben ergeben, dass die obige Reaktion eine allgemeinere ist; aus Cresol erhält man z.B. unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls einen Aldehyd, mit dessen Reindarstellung ich zur Zeit noch beschäftigt bin. Der bei der grossen Anzahl bekannter Phenole sich zur Bearbeitung anbietende Stoff ist ein sehr bedeutender; ich habe mich, um meine Untersuchung rascher zu fördern, für die Fortsetzung derselben daher mit Hrn. T i e m a n n vereinigt und hoffen wir der Gesellschaft in Bälde ausführlichere Mittheilungen machen zu können.“
[35]

Mit Tiemann zusammen gelang Reimer dann tatsächlich der Schritt zum Vanillin und er konnte weiter berichten:

„Schon heute kann ich als erstes von uns gemeinschaftlich erhaltenes Resultat ausführen, dass wir aus Guajacol mittels der obigen Reaktion Vanillin dargestellt haben.“ [35]

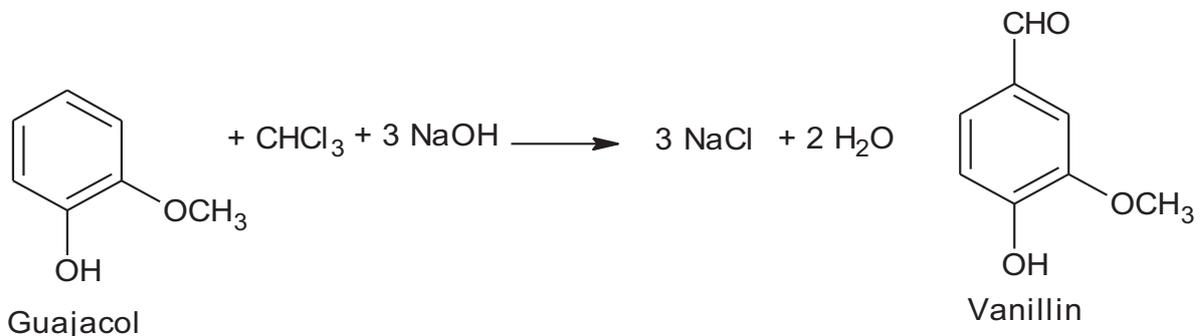


Abb. 17: Vanillin-Synthese nach Reimer-Tiemann

¹⁸ Formel der alten Schreibweise angelehnt

Diese Synthese ging dann ein in die Chemieggeschichte als **Reimer-Tiemann-Synthese**¹⁹ und legte später den Grundstein für eine industrielle Produktion von Vanillin in der Vanillinfabrik Haarmann & Reimer in Holzminden. Allerdings traten bei der Produktion zunächst noch Schwierigkeiten auf, weil die erzielten Ausbeuten zu gering waren. Der Grund dafür lag teilweise daran, dass gleichzeitig ein unangenehm riechendes Isomeres des Vanillins (Metamethoxysalicylaldehyd) entstand, das nur sehr schwierig von dem Vanillin vollständig getrennt werden konnte.

In einer Gedenkrede anlässlich des frühen Todes von Karl Reimer wurden seine besonderen Verdienste von dem Vorsitzenden A. W. Hofmann am 22. Januar 1883 hervorgehoben. Dabei stellte Hofmann die einzelnen Schritte der Untersuchung sowie den wirtschaftlichen Fortschritt mit besonderer Prägnanz dar:

*„Um die Zeit, 1875 machte Reimer die schöne Entdeckung, dass sich bei der Einwirkung von Chloroform und Phenol in Gegenwart von Alkalien Salicylaldehyd erzeugt. Das Verhalten des Phenols zum Chloroform war bereits von den verschiedensten Seiten Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber, merkwürdig genug, dieser neue Bildungsprocess, war ganz und gar unbeachtet geblieben. Die Entdeckung dieser neuen Bildungsweise des Salicylaldehyds stellte einen höchst interessanten, aber bis dahin nur schwierig zugänglichen Körper den Chemikern in beliebiger Menge und zu billigem Preise zur Verfügung. Ihre wissenschaftliche und industrielle Tragweite konnte nicht bezweifelt werden. In der Absicht, die neu aufgefundene Bildungsweise aromatischer Aldehyde technisch zu verwerthen, trat Karl Reimer im Jahre 1876 als Theilhaber in die Vanillinfabrik von Dr. Wilh. Haarmann in Holzminden ein, welche fortan den Namen *H a a r m a n n & R e i m e r* annahm.“ [36]*

Hofmann würdigte zum Schluss noch einmal die Persönlichkeit Reimer's und seine Entdeckung:

¹⁹ Vom Reaktionstyp her handelt es sich dabei um eine Substitution am Carbanion

„Die alten Krankheitserscheinungen stellten sich schon bald in vermehrter Heftigkeit wieder ein, so dass er wiederholt genöthigt war seine Thätigkeit zeitweise zu unterbrechen und endlich 1881 die Stelle als Mitdirigent der Fabrik gänzlich niederzulegen. Er war überall beliebt; Jeder freute sich seines guten Humors und hörte ihm gerne zu, wenn er in launiger Weise, zumal von seine Kriegsfahrten, erzählte. In der Wissenschaft ist ihm durch seine schöne Entdeckung der Aldehydbildung ein bleibendes Andenken gesichert. Schon heute hat sich die Bezeichnung R e i m e r 'scher Process in den Laboratorien eingebürgert.“ [36]

3.5 Ferdinand Tiemann: Ein Forscherleben für die Chemie der Riechstoffe



Abb. 18: Ferdinand Tiemann (1848 - 1899) (2)

Johann Karl Wilhelm Ferdinand Tiemann (s.Abb. 18) wurde 1848 in Rübeland im Harz geboren. Seine Vorfahren waren meist Forst- oder Hütten-Leute und hatten ihre Dienste dem Staat gewidmet. Wie schon sein Großvater hatte auch sein Vater zunächst eine Anstellung als Beamter auf der dem Braunschweigischen Staate gehörenden Wilhelmshütte zu Seesen und wohnte dort in einer Dienstwohnung im herzoglichen Jagdschloss. Doch nach Verkauf an eine Aktiengesellschaft musste die Familie nach Braunschweig ziehen. Nach dem Besuch des Realgymnasiums begann Ferdinand seine Berufsausbildung auf Wunsch

seines Vaters zunächst als Lehrling in einem Drogengeschäft. Die Tätigkeit sagte ihm aber nicht zu, so sehr er auch später die kaufmännischen Kenntnisse, die er dabei erwarb, verwerten konnte. Auf sein Drängen hin durfte er dann 1866 das Studium der Chemie und Pharmazie am Collegium Carolinum zu Braunschweig aufnehmen, nachdem seine begüterte Großmutter die Finanzierung übernommen hatte. Er studierte bei Friedrich Knapp (Liebig's Schwager) und Otto und widmete sich verstärkt der Pharmazie, sicherlich hatte er dabei seinen Onkel vor Augen, der es als Apotheker in Braunschweig zu einem gewissen Wohlstand gebracht hatte.

In Braunschweig lernte er den etwas älteren Studienkollegen Wilhelm Kubel kennen, mit dem er auch nach seinem Studium den Kontakt aufrechterhielt.

Bereits 1869 war sowohl das Apotheker-Examen bestanden als auch das Militärdienstjahr absolviert, so dass er nunmehr eine Entscheidung über seine weitere berufliche Zukunft treffen musste. Offensichtlich reizte ihn zunächst eine Forschertätigkeit in der aufblühenden Wissenschaft der organischen Chemie, und was lag da näher, als das Studium an der Humboldt-Universität in Berlin bei dem berühmten Organiker A. W. Hofmann fortzusetzen.

Dazu äußerte sich Otto N. Witt:

„Mit dem Apothekerthum scheint es unserem Ferdinand damals doch nicht mehr recht ernst gewesen zu sein. Er trug sich mit höheren Plänen, und wir werden wohl nicht fehlgehen, wenn wir Knapp als geistigen Urheber derselben ansehen. Denn dieser stand als Schwager Liebig's in nahen Beziehungen zu A. W. Hofmann und scheint unseren Freund darauf hingewiesen zu haben, welche Vortheile es für ihn haben würde, wenn es ihm gelänge, sich in die Anziehungssphäre dieses hellsten Sterne am damaligen chemischen Himmel zu versetzen.“ [37]

So trat dann Ferdinand im April seine Reise nach Berlin an mit einem Empfehlungsschreiben von Knapp an Hofmann, der dann später entscheidend für sein ganzes Leben geworden ist. Dort bewilligte ihm Hofmann einen Arbeitsplatz in seinem Laboratorium.

Tiemann stürzte sich in die wissenschaftliche Arbeit und konnte bereits am 10. Januar 1870 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft den ersten Vortrag über Ergebnisse seiner eigenen wissenschaftlichen Arbeit halten. Parallel dazu promovierte er als Externer an der Universität Göttingen, wobei die eingereichte Dissertation den Titel führte: *„Noch ein Beitrag zur Kenntnis von Abkömmlingen des Toluols und des Guanidins“*.

Tiemann bewohnte in Berlin eine Assistentenwohnung im Hofmann'schen Laboratorium.

Doch noch im Jahr 1870 wurde die Forschertätigkeit des frisch promovierten Chemikers durch die Kriegereignisse unterbrochen.

Als „Vice-Feldwebel,“ musste er mit dem Braunschweigischen Infanterieregiment am Krieg gegen Frankreich teilnehmen. Während der Belagerung von Metz wurde er zum Offizier befördert.

An der Front erkrankte er schwer an Gelenk-Rheumatismus und musste deshalb noch 1871 nach dem Truppenabzug längere Zeit in Blois im Lazarett verbringen [37].

Im Mai konnte er dann endlich wieder seine Arbeit in Berlin aufnehmen. Er fühlte sich wieder gesund, erst viel später zeigte es sich, dass seine Herzschwäche wohl ein Kriegsleiden war.

Nach den überwundenen Strapazen entwickelte sich Tiemann zu einem geselligen Mitmenschen, der gern mit seinen Freunden feierte.

In diese Zeit fiel auch die schicksalhafte Begegnung mit Wilhelm Haarmann.

Witt erinnerte sich daran:

„Kaum minder herzlich als mit diesen Freunden, mit denen er seine Abende verbrachte, war Tiemann's Verkehr mit einzelnen seiner Arbeitsgenossen im Hofmann'schen Laboratorium. Vor allem ist hier Wilhelm Haarmann zu nennen, der etwa gleichzeitig mit Tiemann in das Hofmann'sche Laboratorium eingetreten war und sich ihm als Landsmann angeschlossen hatte, denn er stammte aus Holzminden an

der Weser, wo seine Familie seit Generationen ansässig und begütert war.“
[37]

Haarmann schrieb zu der Begegnung mit Tiemann in Berlin folgendes auf:

„Im Mai 1869 fand ich dort meine Göttinger und Holzmindener Freunde wieder vor und machte durch diese die Bekanntschaft Ferdinand Tiemanns, mit dem ich Seite an Seite im Laboratorium arbeitete. Allmählich entwickelte sich aus dieser eine innige Freundschaft, die erst durch den Tod Tiemanns Nov. 1899 zerrissen wurde. Hier begann für mich eine arbeitsfreudige und arbeitsreiche Zeit bis zum Ausbruch des Krieges. 1870 Juli. Tiemann tritt als Vicefeldwebel bei seinem braunschweiger Reg. 92, ich als Einj. Freiwilliger bei dem Gardefüsilier Reg. ein. Während des Krieges haben wir uns nicht gesehen, begrüßten uns erst nach dem Krieg, 16. Juli 1871 wieder. Die Erlebnisse im Krieg schildern unsere Feldpostbriefe. „ [26]

Durch die Assistententätigkeit im Laboratorium von Hofmann war nunmehr bei Tiemann die Befähigung herangereift für die bahnbrechenden neuen Aufgaben der Riechstoffchemie, die ihm zusammen mit Haarmann Ruhm und Reichtum bescheren sollten.

Der Anstoß dazu kam von seinem Studienkollegen Kubel, der inzwischen als Apotheker die Marktapotheke in Holzminden führte.

Kubel [25] hatte sich mit der Substanz Coniferin beschäftigt, die man aus dem Cambialsaft der Lärche isolieren konnte und im Jahre 1866 die erste chemische Untersuchung darüber veröffentlicht.

Das neben dem Zucker aus dem Glucosid abspaltbare Produkt hatte Kubel nicht isolieren können, allerdings bei seinen Versuchen einen starken Vanillegeruch beobachtet. Als nun im Jahr 1871 Haarmann sich nach einem passenden Thema für seine erste größere Untersuchung umsah, stellte Kubel ihm und Tiemann die Reste seines Materials zur Verfügung.

Die von Tiemann und Haarmann angestellten Versuche ergaben ermutigende Resultate, konnten aber erst aus Materialmangel weiter verfolgt werden, nachdem Haarmann in den Fichtenwäldern seiner Heimat nicht ohne Mühe 2,5 kg des rohen Coniferins gesammelt hatte. Damit

wurde dann die Arbeit fortgesetzt, die zwar mit zahlreichen Schwierigkeiten verbunden war, ein volles Jahr in Anspruch nahm, aber doch von den jungen Chemikern zum Abschluss gebracht wurde. Witt bemerkte dazu:

„In dieser Arbeit, welche T i e m a n n am 24. April 1874 in der Deutschen chemischen Gesellschaft zum Vortrag brachte, zeigt sich zum ersten Male jene Meisterschaft in der Enträthselung der Structur vollkommen unerforschter Producte der Pflanzenwelt, durch welche T i e m a n n später wiederholt unser Staunen und unsere Bewunderung wachgerufen hat. Ein gütiger Zufall hatte ihm freilich nicht nur die erste Anregung zu dieser Arbeit, sondern auch einen innig befreundeten Mitarbeiter gegeben, der in der Folge oft genug Proben eines seltenen experimentellen Geschickes und einer durch nichts zu erschütternde Geduld abgelegt hat, sodass in diesem Falle eine höchst glückliche Ergänzung der

Befähigung beider Arbeitsgenossen stattfand. Aber wir dürfen wohl annehmen, dass die kühne und scharfsichtige Deutung der experimentellen Ergebnisse, welche dieser Untersuchung ihre grundlegende Bedeutung verleiht, in erster Linie T i e m a n n 's Verdienst war.“ [37]

Tiemann war sicherlich als Mensch und Chemiker ungewöhnlich vielseitig gebildet. In seinem Fachgebiet beherrschte er das gesamte Wissen der Zeit. Aber seine Vielseitigkeit erstreckte sich auch auf seine praktische Arbeit im Laboratorium:

„Er hatte, wenn man so sagen darf, das Talent, chemische Substanzen mit weicher Hand anzufassen und gerade das war die Ursache, dass er bei dem Studium sehr empfindlicher und veränderlicher Körper so grosse Erfolge errang.“ [37]

Konsequent hielt Tiemann sowohl an dem gewählten Arbeitsthema als auch an seinen Methoden fest, die er meisterhaft beherrschte [37].

Beim Rückblick auf sein Gesamtwerk ist bemerkenswert, dass er mit wenigen und einfachen Hilfsmitteln jeweils sein Ziel erreicht hatte.

Für Tiemann war die Zusammenarbeit mit Kollegen ein Bedürfnis, so konnte er seine Beobachtungen auch unmittelbar mit jemandem besprechen.

Sicher ist hier auch seine Bedeutung als Lehrer zu sehen. Viele Chemiker sind von ihm ausgebildet worden, haben seinen Arbeitsstil übernommen und sich später mit ihrer wissenschaftlichen Kompetenz ausgezeichnet.

Wie intensiv und vielseitig Tiemann arbeiten konnte, geht aus den Worten Emil Fischers hervor:

„Auch für ihn war es schliesslich ein selbstdictirtes Gesetz geworden, die Tagesstunden ganz dem Laboratorium zu widmen und dann bis tief in die Nacht hinein am Schreibtische zu zubringen. Nur dadurch wird die vielseitige intensive Arbeit erklärlich, welche er als Experimentator, Schriftsteller und Lehrer, als Berather staatlicher oder städtischer Behörden und als Mitleiter grosser industrieller Unternehmungen bewältigen konnte.“

[38]

Tiemann und Haarmann veränderten den Spaltungsprozess beim Coniferin durch den Einsatz von Emulsin statt verdünnter Mineralsäure, die noch von Kubel eingesetzt wurde und zur Polymerisation des Spaltungsproduktes geführt hatte.

Sie erhielten durch die fermentative Wirkung des Emulsins ein kristallines Spaltungsprodukt, konnten aber zunächst die Konstitution nicht bestimmen.

Allerdings gelang es durch Oxidation daraus eine Substanz mit Vanillegeruch zu gewinnen, die man wiederum durch systematischen Abbau in das bereits bekannte Brenzcatechin überführen konnte.

Mit der Enträtselung des Vanillins hatte Tiemann somit seinen Einstieg in die Riechstoffchemie gefunden.

Nach dieser bahnbrechenden Entdeckung lag es nahe für die Forscher, diesen Syntheseweg für den Naturstoff Vanillin in die Praxis umzusetzen.

Tiemann, der seine akademische Karriere allerdings nicht aufgeben wollte, wurde sein stiller Gesellschafter und wissenschaftlicher Berater bei der Gründung einer Vanillinfabrik in Holzminden. Diese Partnerschaft basierte auf gegenseitigem Vertrauen und blieb bis zu seinem Tode in dieser Form erhalten.

Bemerkenswert war auch die Erweiterung nach Westen zum ehemaligen Kriegsgegner Frankreich.

Der Hinweis kam wohl von A. W. Hofmann, dass Frankreich wohl das Land der Duftstoffe sei. Das französische Patentgesetz schrieb vor, dass das in Frankreich entnommene Patent auch im Lande ausgeführt werden soll. So reiste denn Tiemann im Jahr 1875 mit einem Empfehlungsschreiben an Hofmanns alten Freund Cahour nach Frankreich. Dort lernte er Georges de Laire (s. Abb. 19) kennen, ebenfalls ein Schüler Hofmanns, der mit Charles Girard eine Fabrikation künstlicher Farbstoffe betrieb. Sie schrieben aber inzwischen rote Zahlen und wollten sich verändern.

Da kam der Besuch von Tiemann wie gerufen. Man verbündete sich zwecks einer Vanillinproduktion und gründete die Pariser Firma de Laire & Co, welche mit dem Holzmindener Unternehmen verbündet blieb und wie dieses Tiemann als stillen Gesellschafter und wissenschaftlichen Beirat in sich aufnahm. Auch de Laire sicherte sich mühevoll die Coniferin-Gewinnung in den französischen Wäldern, wie Witt in einer Gedächtnisrede berichtete:

„Im Frühjahr zog der Inhaber selbst in die Fichtenwälder, deren Verwaltungen sich bereit finden ließen, um diese Jahreszeit Bäume zu schlagen. Dieselben wurden vorsichtig entrindet, und aus dem freigelegten Cambium wurde durch Kratzen mit Löffeln der Saft gewonnen, welcher, an Ort und Stelle eingedickt, das Roh-Coniferin lieferte. Dieses wurde dann nach der Heimkehr in Paris weiter verarbeitet und in Vanillin überführt[39].“

Im Laufe der Zeit entwickelte sich zwischen Georges und Ferdinand eine enge Freundschaft. Eine oder mehrere Reisen nach Paris wurden für Tiemann zur angenehmen Pflicht, auch als de Laire sich bedingt durch Krankheit mehr aus Paris zurückzog, besuchte er ihn regelmäßig auf seinem bei Périgueux gelegenen Schloss.

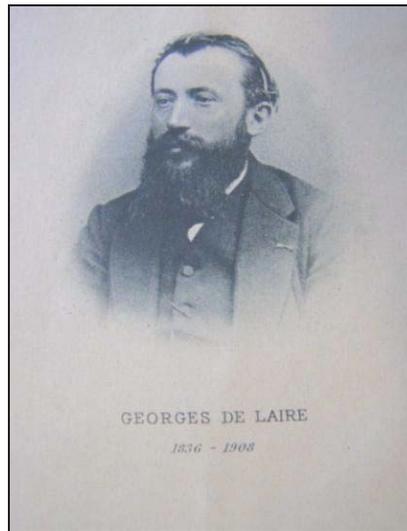


Abb. 19: Georges de Laire (2)

Ausgebaut wurden die französischen Beziehungen Tiemann's noch dadurch, dass Georges de Laire im Jahre 1888 seinen Neffen Edgar de Laire nach Berlin sandte, um längere Zeit in Tiemann's Laboratorium zu arbeiten, sozusagen als Vorbereitung für die spätere Leitung der Pariser Firma.

Witt äußert sich auch zu weiteren französischen Kontakten:

„De L a i r e, G i r a r d und P a b s t gehörten zu den Getreuen, welche in jener Zeit den zu früh verstorbenen Ad. W u r t z umgaben...Im W u r t z `schen Laboratorium arbeitete alle Welt gemeinsam und mit fast fieberhaftem Eifer , indem jeder an den Erfolgen der Anderen sich erfreute.... Dort ist auch T i e m a n n der Gast des französischen Altmeisters gewesen und hat die Bekanntschaft seiner Getreuen–H e n n i n g e r , G r i m a u x , L e b e l , S a l e t u. A. –gemacht....Alle diese Bekanntschaften kamen T i e m a n n später sehr zustatten, als er auf dem Nomenclatur-Congress die Deutsche chemische Gesellschaft zu vertreten hatte.“ [39]

Während der zweiten Hälfte der siebziger Jahre bemühten sich nunmehr die Verbündeten von Berlin, Holzminden und Paris, jeder auf seine Weise, das begonnene Werk einer Vanillinproduktion zum Erfolg zu führen. Tiemanns Leistung, welche später reiche Früchte tragen sollte, bestand darin, dass er mit größter Gründlichkeit und zähester Ausdauer das neu erschlossene Gebiet in wissenschaftlicher Hinsicht durchforschte.

Tiemann's Anregung ist es zu verdanken, dass die Vanillinfabrik in Holzminden ihren Betrieb auch auf die Herstellung des Duftstoffes Piperonal ausdehnte, welcher vom Jahre 1878 an unter dem Namen Heliotropin in den Handel gebracht wurde. Ausgangsstoff war dabei das Safrol, ein wesentlicher Bestandteil des Sassafrasöls und besonders des Campferöls. Piperonal (3,4-(Methyldioxy)benzaldehyd) kommt in geringen Mengen in den Blütenölen von Veilchen, Mädchensüß u. Robinien sowie in Vanille-Arten vor [40]. Auch die Umstellung der Rohstoffbasis bei der Vanillinproduktion von Coniferin zum Eugenol und später mit Reimer zum Gujakol war unter Mitarbeit von Tiemann erfolgt.

Karl Reimers Entdeckung im Jahr 1876 im Hofmann'schen Laboratorium hatte ja einen neuen Syntheseweg aufgezeigt, der dann in die Chemiegeschichte einging als

Reimer-Tiemann-Reaktion (vgl. S. 39).

Das führte dazu, dass die Vanilleindustrie sich diese Errungenschaft zu Nutze machte. Reimer trat in die Holzmindener Fabrik ein, deren Firmenname in Folge dessen in „Haarmann & Reimer,“ abgeändert wurde.

Tiemann zögerte auch nicht, das Hilfsmittel, welches ihm durch den neuen Syntheseweg gegeben war, auch wissenschaftlich in mannigfaltiger Weise auszunutzen.

Ein weiteres Ergebnis dieser Forschungsarbeiten war die synthetische Herstellungsweise des Cumarins, des Riechstoffes der Tonkabohnen und des Waldmeisters ausgehend vom Salicylaldehyd.

Cumarin hat einen angenehm würzigen Geruch nach Vanille. Die synthetische Herstellungsweise ging alsbald in die Technik über, so dass seit 1878 die Holzmindener und die Pariser Fabrik auch synthetisches Cumarin zu liefern im Stande waren.

Das zeigt eine von Witt erwähnte Anekdote:

„Man erzählt sich, dass eine der ersten Proben des künstlich hergestellten Cumarins, welches in die Hände A. W. Hofmann's gelangte, von diesem zur Bereitung einer <synthetischen> Maibowle benutzt worden sei,

an welcher T i e m a n n und seine Freunde theilnahmen. Sie schmeckte vorzüglich; aber aus dem Umstande, dass einige der Geladenen am nächsten Morgen mit Kopfschmerzen erwachten, glaubten diese schliessen zu dürfen, dass das synthetische Cumarin mit dem natürlichen doch >nicht ganz identisch< sei. Diese feine Isomeriefrage ist nie vollständig aufgeklärt worden.“ [39]

Etwas Abwechslung in das Forscherdasein des Junggesellen Tiemann brachte in den Osterferien 1883 eine Spanienreise mit mehreren Kollegen. Dazu hatte er sich in aller Eile eine spanische Grammatik besorgt, so dass er durch seine Kenntnisse der Landessprache die Bewunderung seiner Mitreisenden erregte. Für Tiemann war es etwas ganz besonderes, bei dem üblichen Ausflug von Gibraltar nach Tanger einen anderen Erdteil betreten zu haben.

Doch ein Jahr später war für ihn das Junggesellenleben zu Ende, er heiratete im März 1884 Clara, die Tochter des Hochschullehrers Kuno Fischer, mit der er bis zu seinem allzu frühen Tod zusammenlebte. Aus der Ehe gingen drei Kinder hervor, zwei Töchter und ein Sohn.

Nach seiner Hochzeit begann Tiemann seine bedeutendste Arbeit, die er erst 1893 abschließen konnte. Es war eine gemeinsame Forschungsarbeit mit seinem Freund de Laire über das Glucosid der Iriswurzel, sie sollte ihm übrigens noch zu einem zweiten, größeren Triumph verhelfen. Die Florentiner Veilchenwurzel enthält ein wohlriechendes Öl neben einem Glucosid. Sie wurde in der französischen Riechstoffindustrie verarbeitet und erregte deshalb Tiemanns Interesse. Er konnte das Glucosid Iridin isolieren und weiterverarbeiten zu Irgin, Irgenin, Iridinsäure, Iretol und Iridol.

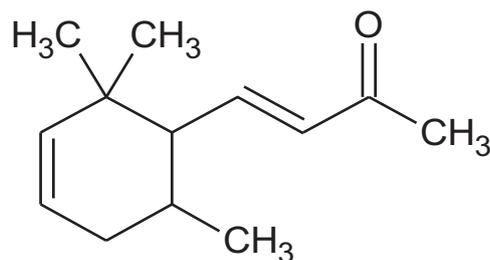
Die Gruppe der Terpene, während seiner Vanillinarbeiten noch unerforscht, war nun erfolgreich bearbeitet worden, Seite an Seite mit anderen Fachkollegen, wie Wallach und Krüger.

A. v. Baeyer hat die großen Verdienste hervorgehoben, die Tiemann sich um den Ausbau der Chemie der Terpene erworben hat [37].

Der Weg zu seinem bedeutendsten technischen Erfolg, der Synthese des Jonons, des Riechstoffes der Veilchen, zeigt seine „*intuitive Sicherheit in der Wahl des richtigen Weges, welche das beste Zeichen der Genialität ist.*“ [37]

Bei der Suche nach dem riechenden Bestandteil der Iriswurzel isolierte Tiemann eine Substanz mit der Summenformel $C_{13}H_{20}O$ und den allgemeinen Eigenschaften eines Ketons, welche den Namen Iron erhielt. Durch Wasserabspaltung konnte daraus ein Kohlenwasserstoff, das Iren $C_{13}H_{18}$, gewonnen werden.

Durch weitere Untersuchungen kam dann Tiemann mit Krüger zu dem Ergebnis, dass es sich bei dem Iron um eine Substanz aus der Klasse der Terpene mit ringförmiger Struktur handelt:



Formel 11: Iron

Bei der angestrebten Synthese hatte Tiemann die entscheidende Idee, den im indischen Lemongrasöl vorkommenden ungesättigten Aldehyd Citral mit Aceton unter Anwendung der Claisen'schen Reaktion zu kondensieren. Dabei erhielt er ein aliphatisches, ungesättigtes Keton mit der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O$, welches aber geruchlos war und deshalb später den Namen Pseudojonon erhielt. Es gelang dann die Ringschließung durch Säurebehandlung und Wasserabspaltung und als überraschendes Ergebnis erhielt Tiemann ein zum Iron isomeres Keton mit intensivem Veilchengeruch. Es erhielt den Namen Jonon.

Im Laufe seiner weiteren Arbeiten konnte Tiemann schließlich zwei isomere Modifikationen beim Jonon nachweisen. Sie unterscheiden sich merklich im Geruch, obgleich beide in ganz ausgesprochener Weise nach Veilchen duften.

Ab 1892 forschte er gemeinsam mit Semmler über das Aroma der Iriswurzel, die Patentanmeldung erfolgte in Deutschland im Namen der Firma H a a r m a n n & R e i m e r am 25. April 1893.

Von den zahlreichen Mitarbeitern, die mit Tiemann gemeinsam auf dem Gebiet der Riechstoffe forschten, sind unbedingt die Chemiker Fr. W. Semmler, R. Schmidt, P. Krüger, M. Kerschbaum, G. Lemme, J. Marwedel und H. Tigges zu nennen, von denen viele aus der „Berliner Schule“ kamen.

Tiemann durchlief an der Universität die ganze Bandbreite akademischer Würden. Nach der Habilitation als Privatdozent im Jahr 1878 wurde er vier Jahre später zum außerordentlichen Professor und 1891 zum ordentlichen Honorarprofessor ernannt. Nachdem Tiemann fünfzehn Jahre lang unermüdlich neben seiner Forschertätigkeit die Redaktion der *Berichte* mit geführt hatte, wurde er 1898 entlastet und feierlich verabschiedet. Eine besondere Weihe wurde der Feier dadurch verliehen, dass das Unterrichtsministerium sich hatte bereitfinden lassen, die geplante Ernennung zum Geheimen Regierungsrat auf den gleichen Tag zu verlegen.

Mit der Chemie der Jonon- und Citral-Gruppe hatte er sein Lebenswerk abgeschlossen, allerdings sollte der überraschende Erfolg ihm zum Verhängnis werden. Es erwies sich der erlangte Patentschutz als ungenügend.

Mit dem synthetischen Veilchenketon, offensichtlich vergleichbar mit dem echten Veilchenduftstoff, ließen sich jetzt enorme Gewinne erwirtschaften.

Daraufhin wurde die Konkurrenz der Holzmindener und Pariser Fabrik hellwach und setzte alle Mittel in Bewegung, um unter versteckter oder offenkundiger Verletzung des Jonon-patentes den wertvollen Duftstoff herzustellen. Das wurde erleichtert dadurch, dass schon die primitive Ausrüstung eines Laboratoriums ausreichte für die kiloweise Herstellung der kostbaren Substanz. Da kleine Mengen schon sehr große Werte repräsentierten, konnte man beim Transport über die Grenzen auch leicht die Zollkontrolle unterlaufen. Leider konnte sich Tiemann den beginnenden

nervenaufreibenden Auseinandersetzungen nicht entziehen, wie man bei Witt liest:

„Es begann ein Kampf gegen die unrechtmässigen Erzeuger und Verkäufer von Jonon, ein Kampf, welchen persönlich zu organisieren und zu führen unser Freund sich - leider - vorbehielt. Dieser Kampf rieb ihn auf. Er warf seine Schatten auf T i e m a n n 's wissenschaftliche Arbeit, welche jetzt vielfach zur Aufklärung von Verhältnissen dienen musste, welche, von Haus aus klar und durchsichtig, erst durch juristische Spitzfindigkeiten fraglich geworden waren. Immer seltener und immer kürzer wurde unseres Freundes Aufenthalt in seinem Laboratorium, immer mehr wurde seine Zeit durch schriftliche Darlegungen, gerichtliche Termine und Reisen zu denselben in Anspruch genommen.“ [37]

Bereits seit 1887 tauchten bei Tiemann die ersten Warnzeichen auf, dass er seine Gesundheit schonen sollte, doch er beachtete sie nicht. In den Tagen der andauernden Patentauseinandersetzungen traten seine Herzprobleme wieder auf, und als er im Juli 1899 von einer höchst anstrengenden Gerichtsverhandlung in London nach Berlin zurückkehrte, hatte er einen schweren Herzanfall. Eine Nauheimer Badekur brachte ihn scheinbar wieder auf die Beine, die Ärzte empfahlen ihm aber, den Winter in Meran zu verbringen. Dorthin reiste er im Oktober mit seiner Ehefrau und führte von dort noch eine intensive Korrespondenz mit seinen Freunden. Es war seine letzte Reise, von der er nicht mehr zurückkehren sollte.

Er starb am 14. November nach der Rückkehr von einem Spaziergang in Meran [37].

Sein Freund Wilhelm Haarmann vermerkte dazu in seinem Tagebuch:

„14. Nov. Stirbt mein lieber Freund F e r d i n a n d T i e m a n n an Herzschlag. 30 Jahre mit ihm gearbeitet, Freude und Leid mit ihm getragen und stets mit ihm eines Sinnes. Friede und Segen seinem Andenken. In diesem und den folgenden Jahren sehr schwere Jononprozesse, viel Sorgen.“ [26]

Auch sein Freund in Frankreich Georges de Laire war tief betroffen und schrieb an Frau Geheimrat Tiemann:

„C'est un ami de plus de vingt ans que je perds; de tous les hommes que j'ai rencontrés dans ma vie, celui pour lequel j'ai eu le plus d'estime et d'affection. Nous nous sommes connus dans des jours mauvais, que sa persévérance, sa fidélité, son énergie au moins autant que ses talents ont fini par rendre prospères, sa fortune ne l'a point corrompu....” [37]

4 Gründung einer Vanillin-Fabrik durch Wilhelm Haarmann



Abb. 20: Wilhelm Haarmann (1847 - 1931) (2)

4.1 Jugendzeit: Wilhelm Haarmanns Wurzeln in Holzminden

Wilhelm Haarmann (s.Abb. 20) war der geborene Praktiker, er wollte keine wissenschaftliche Laufbahn anstreben wie sein Freund Tiemann. Was lag da für ihn näher, nach dieser sensationellen Entdeckung den Sprung in die Praxis zu wagen und zwar in seiner Heimatstadt Holzminden an der Weser. Hier hatte er seine Wurzeln und entstammte einer alteingesessenen Familie. Sein Vater war Administrator der Sollinger Steinbrüche und wohnte mit seiner Familie im „alten Zollhaus“ direkt am Fluss. Dort wurde Wilhelm am 24. Mai 1847 geboren.

Dieses historische Fachwerkhaus, dessen Giebel ursprünglich mit typischen Sandsteinplatten verkleidet war, ist inzwischen renoviert worden und zählt zu den ältesten Gebäuden der Stadt (s.Abb. 21).



Abb. 21: Geburtshaus von Wilhelm Haarmann (6)

Haarmanns früheste Kindheitserinnerungen sind schon mit der Weser verknüpft. Häufiges Hochwasser führte dazu, dass das Elternhaus nur noch mit dem Boot zu erreichen war. Im Winter prallten gelegentlich Eisschollen an Haustür und Wände.

Er besuchte die Bürgerschule in der Neuenstrasse und anschließend das Gymnasium bis 1866, wo es ihm sehr gefiel. Sein Mitschüler Pockels sollte später sein Schwager werden. Seine Familie konnte es sich leisten, für ihn und seine Brüder August und Otto zwischen 1859 und 1863 einen Hauslehrer zu engagieren, die Schwestern Marie und Luise wurden dagegen von einer Freundin der Mutter erzogen. Der Junge hing an seinen Großeltern Seulcke, die in Eschershausen wohnten und litt dann sehr unter dem Tod der Großmutter kurz vor seiner Konfirmation:

„In diesen Jahren verkehrte ich sehr viel bei der Grossmutter Seulcke.... Meine Konfirmation die 62 statt fand, erfolgte also unter sehr traurigen Eindrücken, denn ich hatte meine Grossmutter unsäglich geliebt. In denselben Jahren besuchte ich hin und wieder Onkel und Tante Oberförster Sonntag im Negenbon und den Grossvater Bauverwalter Seulcke in Eschershausen, der ein Original war, der mir viel aus der Jérôme Napoleonischen Zeit erzählte.“ [26].

Während der Gymnasialzeit durfte Wilhelm 1864 mit seinen Brüdern eine interessante Reise nach Bremen und Bremerhaven antreten. Bei der Besichtigung von österreichischen Kriegsschiffen erweckten besonders die schwarzen Panzerplatten an der *Schwarzenberg* und *Don Juan D’Austria* sein technisches Interesse [26].

4.2 Studienzeit: Im Banne des großen Chemikers Hofmann

Zunächst studierte er 1866 für ein Jahr an der Bergakademie Clausthal und verlebte dort, wie er sagte, *„ein vergnügliches Jahr mit Freunden mit wenig wissenschaftlicher Ausbeute“*. Im Oktober 1867 siedelte er nach Göttingen über und versuchte dort, alles nachzuholen. Es war ihm eine Freude unter den Assistenten Fittig und besonders Wöhler zu arbeiten und war letzterem sehr dankbar dafür, dass er mit Platin experimentieren durfte. Im Mai 1869 wechselte er von Göttingen nach Berlin und studierte bei dem Liebig-Schüler August Wilhelm von Hofmann, der auf dem Gebiet der organischen Chemie eine Kapazität war. In Berlin fand er seine Göttinger und Holzmindener Freunde wieder und lernte dort Ferdinand Tiemann kennen, mit dem er Seite an Seite im Laboratorium arbeitete und mit dem er eine enge Freundschaft schloss, die später ein ganzes Leben lang anhalten sollte. Es begann für ihn jetzt eine arbeitsreiche Zeit, die erst durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen wurde. Während Haarmann als Einjährig-Freiwilliger am 22. Juli 1870 bei dem Königlich Preussischen Gardefüsilier Regiment unterkam, trat sein Freund Tiemann als Vicefeldwebel bei dem Braunschweiger Regiment 92 seinen Dienst an.

Erst am 16. Juli 1871 sahen sich die Freunde in Berlin wieder und im Herbst konnte Haarmann seine Laborarbeit in Berlin wieder aufnehmen.

4.3 Der wissenschaftliche Durchbruch: Vanillin aus Coniferin

Wie schon erwähnt, widmete sich Haarmann ab 1871 intensiv seiner Doktorarbeit [27]: „Über einige Derivate der Glucoside Coniferin und Salicin“ und promovierte im April 1872 in Göttingen *summa cum laude*. Bei seinen Versuchen mit dem Coniferin war er immer wieder auf Vanillegeruch gestoßen und machte sich jetzt daran, zusammen mit Tiemann der Ursache nachzugehen.

Der Durchbruch gelang ihm dann mit der Oxidation des Coniferins in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat. Das Ergebnis waren farblose

Nadeln von aromatischem Geruch, die sich nach längerer Zeit bildeten und offensichtlich Vanillin darstellten. Verbessern konnte Haarmann die Umsetzung schließlich dadurch, dass zum Spalten von Coniferin Emulsin, eine Glucosidase, eingesetzt wurde, welche nach den Methoden von Bull und Ortloff aus Mandeln bereitet war [27]. Jetzt reifte in Haarmann langsam der Plan, diese Erfindung in die Praxis umzusetzen.

Um Anregungen zu bekommen, wie man Fabrikant wird, reiste er mit seinem Bruder Otto und Ferdinand Tiemann noch im Jahr 1872 nach England, um etliche Fabriken zu besichtigen.

4.4 Patente zur Absicherung

Zur Absicherung der Erfindung waren Patente angemeldet worden. In der damaligen Zeit gab es für jedes deutsche Königreich oder Herzogtum ein eigenes „Privileg“. So wurde z.B. in diesem Fall am 10. April 1874 in Gotha durch den Herzog von Sachsen Coburg und Gotha für Dr. Wilhelm Haarmann das Privileg beurkundet, Vanillin darzustellen aus Coniferin [41]. Sechs Jahre nach der Reichsgründung war inzwischen ein einheitliches Patentgesetz geschaffen worden, so dass im Jahr 1877 alle Privilegien zur Darstellung von Vanillin zum DRP Nr. 576 zusammengefasst wurden (s.Abb. 22). Die Dauer des Patentbesitzes betrug lediglich knapp 12 Jahre und endete am 24. März 1889.

Dort las man dann in der Beschreibung:

„Vanillin, der Körper, welcher der Vanille das charakteristische Aroma verleiht, ist bis jetzt nur aus der Vanille dargestellt worden; eine künstliche Darstellungsweise dieses Körpers hat bis auf meine Versuche Niemand mit Erfolg ausgeführt. Ich stelle das Vanillin aus dem Coniferin, oder direct aus dem Coniferin enthaltenden Cambialsafte der Coniferen, oder endlich einem Auszuge aller der Pflanzentheile der Coniferen, in welchen sich Coniferin befindet, dar.

Coniferin wird in Wasser gelöst und mit irgend einem Oxydationsmittel, z.B. Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat in wässriger Lösung, verdünnter Salpetersäure übergossen und längere Zeit erwärmt.

Die Lösung wird mit Aether mehrere Male hintereinander ausgezogen und der Aether wird abdestillirt. Der Rückstand, aus Vanillin und mit Vanillin im Zusammenhang stehenden organischen Körpern bestehend, wird durch öfteres Umkrystallisiren von letzteren Körpern befreit, und das so gewonnene reine Vanillin getrocknet dem Handel zugeführt.“ [42]



Abb. 22: DRP 576 (1877) (2)

Auch im Ausland hatte sich Haarmann frühzeitig die Vanillinsynthese patentieren lassen, so z.B. in England mit dem Patent Nr. 709 im Jahr 1874. Die Patentschrift wurde schon früh als die Geburtsurkunde der Riechstoff-Industrie bezeichnet (s. Abb. 23).

Schließlich liess sich Tiemann in England 1876 auch noch ein analoges Verfahren patentieren. Er hatte zuvor im Labor festgestellt, dass sich Glucovanillin aus Coniferin durch Oxidation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure recht glatt erhalten lässt. Dabei wird der in dem Glucosid enthaltene Zucker zunächst nicht abgespalten. Durch Destillation ihrer

Salze mit Calciumformiat kann die Vanillinsäure in Vanillin zurückverwandelt werden.

Im Deutschen Reiche wurde das

„Verfahren zur Darstellung von Glucovanillin aus Coniferin“ am 28. August 1883 patentiert [43]:

Coniferin wird bei diesem Verfahren mit Chromsäureanhydrid in wässriger Lösung oxidiert, das Chrom durch Kochen mit Erdalkalimetallcarbonat als Chromoxidhydrat entfernt.



Abb. 23: Vanillinpatente (1874 - 1876) (2)

4.5 Wilhelm Haarmann wird Vanillinfabrikant

4.5.1 Das erste Verfahren: Rohstoffbasis Coniferin

Im Jahr 1873 begann Haarmann systematisch mit der Vorbereitung für den Einstieg in die Praxis.

Im März reiste er nach Thüringen (Oberhof) und sammelte von frisch gefällten Kiefern etwa 4 kg Coniferin, war aber natürlich noch unzufrieden mit der geringen Ausbeute. Ferner gehörte zu seiner Vorbereitung auch ein industrielles Praktikum im Herbst und Winter des Jahres in einer Glasfabrikation in Silberborn. Im Frühjahr 1874 sammelte er zunächst wieder in Oberhof, war aber nicht sehr erfolgreich. Auch Reisen nach Schlesien und Böhmen brachten ihn auf der Suche nicht weiter. Erst im

badischen Schwarzwald, in Gernsbach bei Rastadt konnte er mit Hilfe von Arbeiterinnen die für eine Produktion erforderliche Menge von 20 kg Coniferin gewinnen. Damit war der Startschuss gefallen.

In seinem Tagebuch vermerkte Wilhelm Haarmann 1874:

„Im August einen Zuschuss von Vater einen Schuppen zum Labor und kleiner Fabrik. Firma Dr. Wilhelm Haarmann.“ [26]

Mit diesem Schritt, der Gründung der

„Vanillinfabrik Dr. Wilhelm Haarmann“

im Jahr 1874 konnte Haarmann noch nicht ahnen, dass damit das Geburtsjahr eines bedeutenden modernen Industriezweiges gleichzeitig gegeben war.

Stolz konnte sich die Firma in späteren Jahren als älteste Fabrik der Welt für Riech- und Aromastoffe bezeichnen.

Der Schuppen befand sich in Altendorf am Holzmindebach auf dem Gelände einer ehemaligen Schleifmühle (s.Abb. 60 im Anhang). Die Vanillinfabrik Dr. Wilhelm Haarmann beschäftigte anfangs einen Mitarbeiter, den Apotheker Koken, der sich aber leider als miserabler Assistent herausstellte und nach einem Jahr entlassen wurde. Doch zunächst noch einmal einen Blick auf die Rohstoffgewinnung.

Bei Gernsbach spielte sich im Wald die Fichtensaftgewinnung ab. Etwa 25 Frauen bearbeiteten frisch gefällte Bäume mit ihrer abgelösten Rinde mit Glasscherben, um dann den Saft mit Hilfe von Schwämmchen aufzunehmen.

Nach dem Auspressen erfolgte die Weiterverarbeitung unmittelbar im Wald auf einer Lichtung. Der Inhalt der Eimer wurde in einem Kessel durch ein Holzfeuer erhitzt und konzentriert.

Der junge Fabrikant sah nach dem Rechten und griff ein, wenn es erforderlich war. Ein Aufseher überprüfte das Abkochen des Fichtensaftes, aus dem sich beim Kochen eine klebrige Masse abgeschieden hatte.

Gründung einer Vanillin-Fabrik durch Wilhelm Haarmann

Das so gesammelte Coniferin konnte dann nach Holzminden transportiert und im Fabrikschuppen aufgearbeitet werden.

Es wurde entsprechend der Patentvorlagen gelöst, angesäuert, oxidiert, gefiltert und umkristallisiert, bis das reine Vanillin-Pulver als Handelsobjekt auf dem Tisch lag.

Bei einer Tagesleistung von 4 Litern Cambialsaft pro Arbeitskraft und 70 Arbeitstagen in der Saison konnten 20 Arbeitskräfte gerade soviel Saft gewinnen, dass es für 20 kg Coniferin reichte. Daraus entstanden dann nach der Aufarbeitung im Laboratorium ca. 7 kg Vanillin als erste Jahresproduktion [44].

Doch lohnte sich für den Fabrikanten dieser enorme Aufwand? Der Handelswert des synthetischen Produktes Vanillin orientierte sich an der importierten Vanille, deshalb war eine exakte Methode zur Bestimmung des Vanillingehaltes der Vanilleschoten erforderlich.

Haarmann entwickelte zusammen mit Tiemann dieses Verfahren [45]. Dabei wurde das Vanillin aus der Schote mit Ether ausgezogen, mit Natriumhydrogensulfitlösung ausgeschüttelt und angesäuert. Sie bestimmten den Vanillingehalt verschiedener Vanillesorten und fanden, dass dieser zwischen 1,69 und 2,75% schwankte.

Menge	Sorte	Preis	% Vanillin	Preis/g
1 kg	Mex. Vanille	208 RM	1,69	12,30 RM
1kg	Bourbonvanille	192	2,48	7,74 RM
1kg	Java-Vanille	168	2,75	6,10 RM
1kg	Vanille Nr. 4	240	1,91	12,56 RM

Tabelle 3: Vanillinpreise

Es zeigte sich, dass das Vanillin in den billigeren Vanillesorten höher bezahlt wurde, als in den feinen. Zwischen 1873 und 1876 schwankte der

Handelswert der Vanilleschoten zwischen 80 und 250 Mark pro Kilo. Zwischen 1873 und 1876 sind für das natürliche Vanillin in der Vanille Preise bezahlt worden von 3200 bis 10000 Mark pro Kilo, bei einem Gehalt von 2,5% Vanillin der Vanille.

Die synthetische Herstellung des Vanillins aus Coniferin gestattete den Fabrikanten, das Vanillin 1875 zu Preisen von 7000 bis 9000 Mark pro Kilo auf den Markt zu bringen [46], während das natürliche Vanillin aus den Vanilleschoten mit Preisen von 3200 bis 10000 Mark bezahlt wurde.

Diese großen Preisunterschiede boten dem Vanillin trotz der herrschenden Vorurteile gegenüber einem synthetischen Produkt einen stetig wachsenden Markt. Derartig hohe Preise waren sicher ein enormer Anreiz für eine synthetische Darstellung.

Überliefert ist eine erste Kalkulation aus der Vanillinfabrik²⁰: Laut Cassabuch von 1875 entstanden für die Erzeugung von 30 Pfund Coniferin Unkosten von 2700 Reichsmark. Allerdings nicht berücksichtigt waren dabei die Fabrikationskosten und Generalunkosten. Es ergab sich also ein Rohstoffherstellerpreis von 0,18 Mark pro Gramm Coniferin. Im Jahr 1875 sind 80 kg Vanillin produziert worden.

Im Jahr 1875 war es dann soweit, Vanillin aus eigener Produktion konnte verkauft werden, so an den Vanillehändler Gröner in Berlin zu 9 Reichsmark pro Gramm [26], allerdings wird Haarmann von dem Agenten hintergangen. Auch mit dem Personal gibt es weiterhin Schwierigkeiten, der neue Kontorist Grein ist unzuverlässig.

Am 11. Mai 1876 verheiratet sich der junge Fabrikant mit Luise Stieren (s.Abb. 61 im Anhang), die als Frühwaise mit ihrem Bruder bei einer Apothekerfamilie in Langenhagen lebte und übrigens im Naturkundeunterricht von dem später berühmten Robert Koch unterrichtet wurde.

Ein selbständiger Unternehmer hatte im 19. Jahrhundert kaum Zeit für Urlaubsreisen. Deshalb verknüpfte das junge Paar seine Hochzeitsreise zweckmäßigerweise mit einer Geschäftsreise, denn wie in jedem Frühjahr

²⁰ Kassabuch Vanillinfabrik Dr. Wilhelm Haarmann (1875), Archiv Symrise, Holzminden.

musste im Schwarzwald Coniferin geerntet werden. Also führte die Hochzeitsreise nach Gernsbach, und der junge Ehemann konnte während dieser Zeit die Rohstoffgewinnung kontrollieren. In der Fabrik ließ er sich während seiner Abwesenheit durch Freund Tiemann vertreten.

Um auf dem wichtigen französischen Markt Fuß zu fassen, reiste anschließend Tiemann nach Paris, um Kontakt aufzunehmen mit Georges de Laire, einem früheren Schüler Hofmanns. Die Vanillin-Herstellung war auch in Frankreich patentiert worden, die Gesetzgebung verlangte aber, dass das Verfahren auch in Frankreich ausgeübt wird. Wie schon erwähnt (S. 39), betrieben Georges de Laire und Charles Girard in Paris eine



Abb. 24: Vanillin-Werbung (2)



Abb. 25: Vanillin-Werbung (2)

Fabrikation für künstliche Farbstoffe, deren Absatz aber rückläufig war. Insofern kam es ihnen sehr entgegen, die Produktion auf Vanillin umzustellen, mit dem sich viel Geld verdienen ließ. So kam es noch im Jahr 1876 zur Gründung einer gemeinsamen Fabrikation (s. Abb. 24 zur Produktwerbung in Frankreich) und auch eines Verkaufsbüros unter Leitung des Franzosen Max Frères. Tiemann wurde nun auch hier wissenschaftlicher Berater und stiller Gesellschafter. Mit der Einstellung des „Agenten“ Max Elb in Dresden (s. Abb. 25) wurde auch in Deutschland die Verkaufsorganisation der jungen Firma weiter ausgebaut.

Außerdem stellte sich noch ein wichtiger wissenschaftlicher Erfolg ein.

Im Juli 1876 war Haarmann für seine Arbeit „Über die künstliche Darstellung des Vanillins“ mit der Cothenius-Medaille zusammen mit

Tiemann von der *“Kaiserlich-Leopoldinisch-Carolinisch-Deutschen Akademie Der Naturforscher“* in Dresden ausgezeichnet worden und hatte somit seine wissenschaftliche Anerkennung erhalten [47].

Das Jahr 1876 brachte noch einen weiteren wichtigen Impuls. Es gelang Haarmann, den sehr fähigen Chemiker Dr. Karl Reimer zur Mitarbeit in Holzminden zu gewinnen. Er trat als Gesellschafter in die Firma ein, und dadurch ergab sich die neue Bezeichnung:

Haarmann & Reimer
Vanillinfabrik in Holzminden an der Weser



Abb. 26: Historisches Etikett (2)

Sicherlich hatte auch Tiemann einen nicht geringen Anteil bei der Anwerbung Reimers, versprach man sich doch neue Wege zur Vanillin-Synthese. So hatte ja Reimer bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol in Gegenwart von Alkali Salicylaldehyd gefunden und die Reaktion vom Guajakol bis zum Vanillin geführt. Allerdings gestaltete sich die Umsetzung der „Reimer-Tiemann-Synthese“ zur Produktion von Vanillin in der Technik zunächst als schwierig, weil die Ausbeuten an Vanillin gering waren, doch sollte das allgemeine Verfahren in späteren Jahren bei der Synthese von weiteren Riechstoffen noch seinen Siegeszug antreten.

Dafür aber gab Reimer bald den Anstoß, eine Synthese ausgehend vom Eugenol zu versuchen. Bereits im Jahr 1877 schrieb Haarmann:

„Coniferin sparsam, müssen mit Eugenol arbeiten. Schwere Arbeit. Misserfolge, schwere Schäden.“ [26]

Gründung einer Vanillin-Fabrik durch Wilhelm Haarmann

Privat war es für die Familie jedoch ein gutes Jahr, denn am 20. Februar wurde der Stammhalter Wilhelm geboren, ein Jahr später folgten die Zwillinge Luise und Ännchen.

4.6 Die Weiterentwicklung von Fabrikation und Absatz

4.6.1 Das zweite Verfahren: Rohstoffbasis Nelkenöl

Aufgrund der großen technischen Schwierigkeiten bei der Beschaffung des Coniferins wurde bei Haarmann & Reimer weiter an einem zweiten Weg zur Vanillin-Erzeugung gearbeitet.

Im Jahr 1879 gelang endlich, dank der Forschungsarbeiten von Tiemann und Reimer, die Produktionsumstellung der Vanillin-Fabrikation auf Eugenol aus Nelkenöl.

In Haarmanns Aufzeichnungen hieß es dazu:

„1879 erste Erfolge mit Eugenol, Reimers Idee....“

Durch regelmäßige Reisen zwischen Holzminden, Berlin und Paris wurden in dieser Zeit von Haarmann die persönlichen Kontakte gepflegt und ein wissenschaftlicher Erfahrungsaustausch durchgeführt. Tiemann hatte in seinen Forschungsarbeiten den Weg gewiesen für eine Oxidation des Eugenols zu Vanillin mit akzeptabler Ausbeute, indem das Eugenol dabei in seinen Essigester umgewandelt wurde [46]:

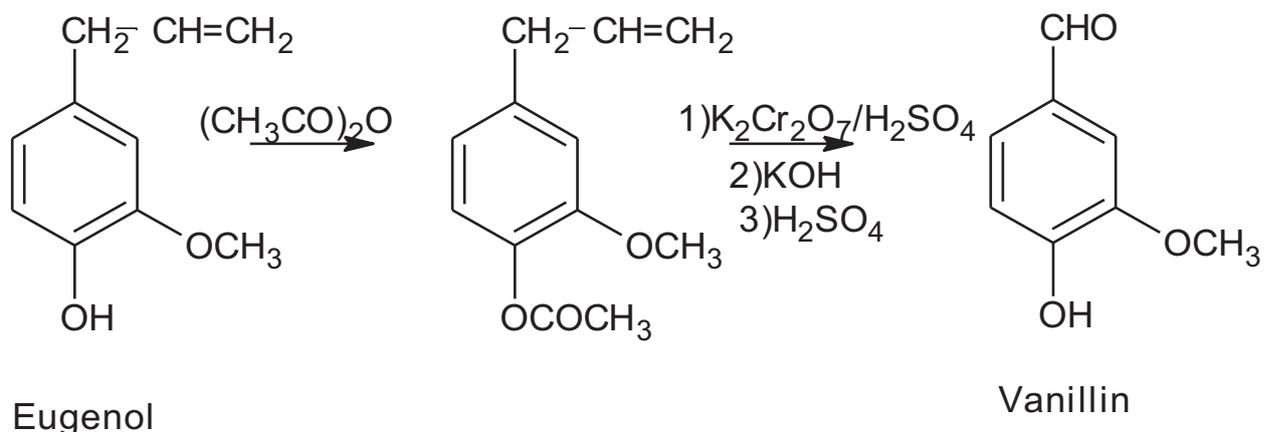


Abb. 27: Vanillin-Synthese²¹

²¹ Originalwiedergabe aus Hopp, R., Some Highlights of H&R Research [46].

Trotzdem gestaltete sich die Umsetzung in die Technik als ein schwierig zu leitender chemischer Prozess, weil gleichzeitig Nebenprodukte entstanden, von denen das Vanillin schwer zu isolieren war. Offensichtlich besaß der Chemiker Dr. Meissner aus Olmütz schon frühzeitig ein Patent auf die Herstellung von Aceteugenol und die Firma H&R führte bereits 1883 Verhandlungen mit ihm [26]. In den folgenden Jahren konnte die Firma Fabrikation und Absatz steigern und im Jahr 1882 gelang es Tiemann, die Ausbeute durch ein neues Verfahren zu erhöhen. Zusammen mit Kraaz entdeckte er, dass man die Ausbeute an Vanillin ganz wesentlich steigern konnte, indem man vor der Oxidation das Eugenol in das Isoeugenol umlagern mußte. Die Überführung des Eugenols in Isoeugenol ließ sich leicht bewirken, wenn man das Eugenol in einem Alkohol löste, welcher über 95°C siedete, z.B. Amylalkohol, dann Alkalilauge bis zur Sättigung hinzufügte und anschließend 16-24 Stunden zum Sieden erhitzte.

Im Gegensatz zum ersten Vanillin-Patent dauerte diesmal die Patentanmeldung länger.

4.6.2 Eigene Patente für Isoeugenol und Vanillin

Erst im Jahr 1890 gelang die Patentierung des ersten Produktionsschrittes [48]:

DRP 57808 vom 30.10. 1890 Haarmann & Reimer, Holzminden

„Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenol mit Alkalihydrat in Amylalkohollösung. Das Isoeugenol soll u. a. zur Fabrikation von Vanillin verwendet werden.“

Der zweite Produktionsschritt zum Vanillin wurde erst 1896 patentiert [49]:

DRP 93938 vom 25.02.1896 Haarmann & Reimer, Holzminden

„1. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol, darin bestehend, dass man in eine zum Sieden erhitzte Lösung von Isoeugenolnatrium in Wasser, welche überschüssiges Natriumhydrat oder Erdalkalihydrat enthält, gelöstes Natriumperoxyd, also Natriumsuperoxydhydrat, in kleinen Portionen allmählich einträgt und das Sieden der Lösung fortsetzt, bis das Aufschäumen aufgehört hat.“

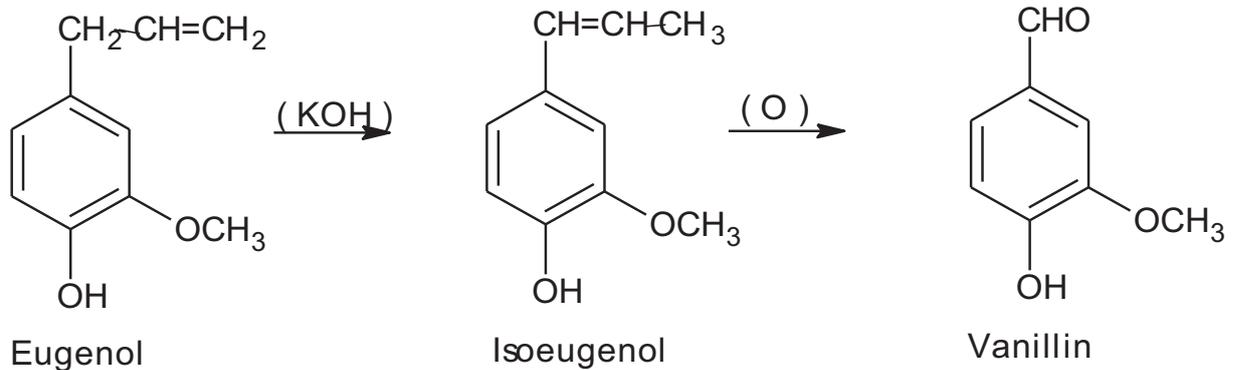


Abb. 28: Vanillin-Synthese

4.6.3 Betriebsanleitungen zur Produktion

In der „Encyklopädie für technische Chemie“ sind konkrete Betriebsanleitungen für die Produktion dieser Produkte angegeben [50]:

Isoeugenol:

„In einem heizbaren Rührkessel werden 25 kg Ätzkali in 25 kg Wasser gelöst und 20 kg Nelkenöl (92%ig) hinzugefügt und innerhalb 1/2h auf 25° erhitzt, wobei die Terpene mit einem Teil des H₂O abdestillieren. Der erhaltene Rückstand wird in 150 l H₂O gelöst, 40 kg Benzol hinzugegeben, mit 30%iger H₂SO₄ fast völlig neutralisiert, mit 200-300 g Essigsäure schwach sauer gemacht und die Benzollösung des Isoeugenols abgetrennt und die H₂SO₄-Lösung noch 2mal mit Benzol extrahiert. Nach dem Waschen der vereinigten Benzolextrakte mit H₂O wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand bei 5mm fraktioniert. Kp 117°, Ausbeute 14-15 kg Isoeugenol“

Acetylisoeugenol:

„15 kg Isoeugenol, 9,3 kg Essigsäureanhydrid, 0,6 kg Natriumacetat werden vorsichtig auf 140-145° erhitzt, wobei Essigsäure abdestilliert, und dann unter Vakuum bei 110° der Rest überdestilliert. Wenn 3,5 kg Essigsäure übergegangen, wird der Blaseninhalt in 17,5 kg H₂O gedrückt, wobei sich Acetylisoeugenol körnig ausscheidet, das geschleudert und mit H₂O gewaschen wird. Ausbeute 20,2 kg.“

Acetvanillin:

„24 kg Na₂Cr₂O₇, 140 kg H₂O, 14 kg Acetylisoeugenol roh (10% H₂O), 3,5 kg Sulfanilsäure werden unter Rühren in einem mit Rückflußkühler versehenen Kessel auf 73° erwärmt und 95 kg H₂SO₄ von 35% langsam innerhalb 35' bei 74-75° zugegeben und die Temperatur weitere 30' konstant gehalten. Man läßt auf 60° abkühlen, fügt 56 kg Benzol unter Rühren hinzu, trennt nach dem Abkühlen die Benzolschicht ab, destilliert die Hauptmenge des Benzols und behandelt den Rückstand in einem verbleiten Rührwerksapparat mit Bisulfitlauge von 35% bei 20°. Die Bisulfitlösung wird von der etwas unverändertes Aceteugenol enthaltenden Benzollösung getrennt.“

Vanillin:

„Die Bisulfitlösung wird 2h zum Sieden erhitzt, wobei das Acetylvanillin verseift wird. Durch Zusatz von 35%iger Schwefelsäure wird dann das Vanillinbisulfit zersetzt und durch Erhitzen auf 100° das SO₂ völlig ausgetrieben. Nach dem Erkalten wird das gelbbraune, erstarrte Rohvanillin filtriert und 40h bei 30° getrocknet. Das Produkt wird bei 2mm und 135° im Vakuum destilliert und dann aus der 10fachen Menge 60° heißen Wassers unter Einleiten von SO₂ umkrystallisiert. Aus 50 kg Nelkenöl mit 92% Eugenol werden direkt 301 kg Vanillin gewonnen, neben 46 kg, herrührend aus dem unveränderten Acetyleugenol, sowie den Laugen und Waschwässern, d.s. etwa 75% d.Th.“

4.6.4 Technische und personelle Betriebsentwicklung

Auch die Vanillin-Fabrik hatte sich technisch und personell besser ausgestattet. Bereits 1893 wurde der Maschinenpark durch vier Dampfmaschinen, zwei Dampfkessel und ein Wasserrad unterstützt, im Jahr 1900 waren es bereits fünf Dampfmaschinen mit 60 PS und drei Dampfkessel mit zusammen 410 qm Heizfläche.

Das Personal bestand aus 39 Arbeitern, 4 Chemikern und 3 Verwaltungsbeamten. Im Jahr 1900 war dann die Zahl bereits auf 65 Arbeiter, 8 technische Beamte und 5 Kaufleute angewachsen. Einen historischen Fabrikationsraum erkennt man in Abb. 29.

Von besonderer Bedeutung waren für das aufstrebende Unternehmen die Chemiker, um neue Produkte zu entwickeln und auf den Markt zu bringen (s. Abb. 65 im Anhang).

1883 trat Dr. Köhler ein, dem die Firma die Ausarbeitung der Methoden zur Herstellung von Heliotropin und Cumarin verdankt. 1888 kam Dr. P. Krüger, der die Entwicklung von Terpeneol, Ionon und Iron vorantrieb. 1891 folgten Dr. Sombritzki und Dr. Schmidt, 1893 dann Dr. Lemme und 1897 Dr. Kerschbaum²².

²² Zeitangaben aus Personalunterlagen von H&R (2)

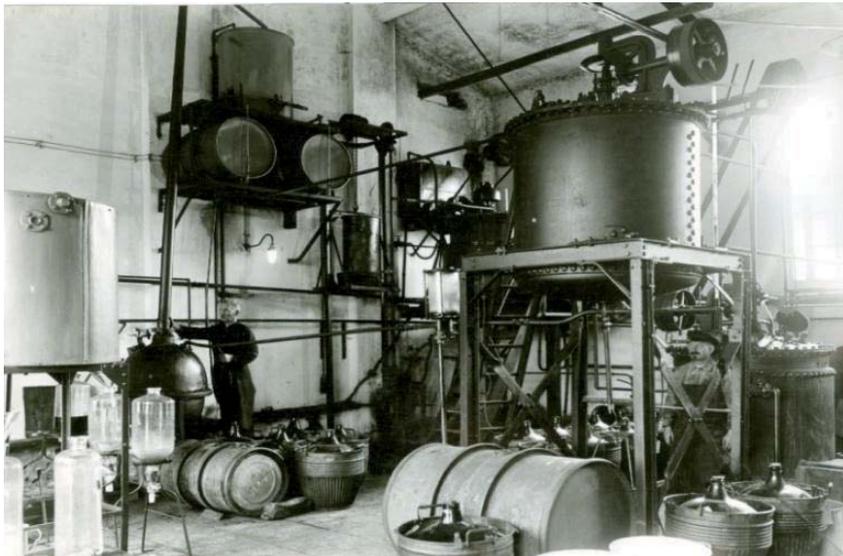


Abb. 29: Historischer Fabrikationsraum (2)

4.6.5 Soziales Engagement

Es kam durchaus vor, dass der Arbeitgeber in einem Aufruf die Arbeitsmoral seiner Fabrikarbeiter ansprechen musste, geschickt bezog er dabei die älteren als Vorbild mit ein. So beklagte er in einem Aufruf „*Warnung!*“ (s.Abb. 66 im Anhang) am 5. Dezember 1894, dass sich einzelne Arbeiter während der Arbeitszeit zwecks Unterhaltung von ihrem Arbeitsplatz entfernten, appellierte an den verständnisvollen Sinn der älteren Arbeiter und hoffte, dass diese dem „*Unfug bald ein Ende machen,*“ um nicht selber „*unangenehme Maßregeln*“ treffen zu müssen [51].

Auf der anderen Seite zeigte der Fabrikant Haarmann bei aller Strenge schon frühzeitig ein soziales Engagement. Für seine Arbeiter ließ er auf der Liebigstrasse eingeschossige Doppelhäuser in Fachwerkbauweise, mit Sandsteinplatten verkleidet, errichten. Sie enthielten zwei heizbare Zimmer, vier Kammern, Küche, Keller und Bodenraum.

Dazu gehörten jeweils ein Stallgebäude für Kleinvieh und ein Viertel Morgen Garten. Arbeiter konnten nach der Verheiratung diese Häuser billig mieten.

Einzelne Arbeiter konnten sogar mit Unterstützung der Firma eigene Grundstücke erwerben. Zweimal am Tag wurde allen Arbeitern kostenlos warmer Kaffee ausgeschenkt. Zu Weihnachten gab es ferner Geschenke und Sparkasseneinlagen.

Aus diesen alten Zeiten erzählt man sich die Geschichte, dass Haarmann jeweils nach Fertigstellung von 1 kg Vanillin mit seiner Belegschaft von 5 Mann in die Gastwirtschaft zum „Grünen Jäger“ gezogen ist, um bei Bier und Zigarren das frohe Ereignis zu begehen [52]. Die damaligen Arbeitsbedingungen unterscheiden sich deutlich von der heutigen Zeit. Aus einer alten Betriebsordnung von 1934 geht z.B. hervor, dass Geldstrafen bei Vergehen der Fabrikarbeiter verhängt werden konnten, die Urlaubszeit betrug nach einer Dienstzeit von einem Jahr vier Arbeitstage [53].

4.6.6 Markt und Absatz für Vanillin

Bereits 1881 wurden sowohl in Paris als auch in Holzminden gute Gewinne erwirtschaftet, nachdem auf Eugenol umgestellt worden war, so dass Wilhelm seinem verschuldeten Onkel Fritz Haarmann 4000 RM schenken konnte [26]. Besonders auch nach dem Eintritt des inzwischen zum Geheimrat und Ordinarius des Chemischen Instituts der Universität Berlin ernannten Prof. Tiemanns als Gesellschafter im Jahr 1891 nahm die geschäftliche Weiterentwicklung einen hervorragenden Verlauf. Die verarbeiteten Mengen Nelkenöl schwankten erheblich, so sind z.B. im Jahr 1902 im September 860 kg und im Oktober 2250 kg eingesetzt worden. Inzwischen hatte sich der Vanillin-Markt gut entwickelt und auch auf Amerika ausgeweitet. So konnten z.B. allein im Herbst 1895 (Oktober-Dezember) 502 kg Vanillin abgesetzt werden, davon 22% auf dem amerikanischen Markt. Überhaupt hatte sich Haarmann früh für den amerikanischen Markt interessiert, bereits 1887 reiste er deshalb erstmals nach New York. Bereits 1876 war die Firma auf der Weltausstellung in Philadelphia vertreten, das synthetische Produkt Vanillin erregte dort einiges Aufsehen und wurde bestaunt.

Die Qualität wurde ausgezeichnet durch die Vergabe von silbernen und goldenen Medaillen auf den Ausstellungen in Frankfurt a. Main 1877, Amsterdam 1877, Sydney 1879, Hamburg 1880, Melbourne 1880/81, Frankfurt a. Main 1881, Antwerpen 1885, Berlin 1888 und Chicago 1893 [54].

Gründung einer Vanillin-Fabrik durch Wilhelm Haarmann

Später im Jahr 1900 sollte es dann zur Gründung einer amerikanischen Tochtergesellschaft kommen, der Haarmann-de Laire-Schaefer-Company in Maywood.

Eine Preisliste für Vanillin aus dem Jahr 1895 zeigt, dass der Kilopreis immerhin noch bei 560 Mark lag (s.Abb. 30).

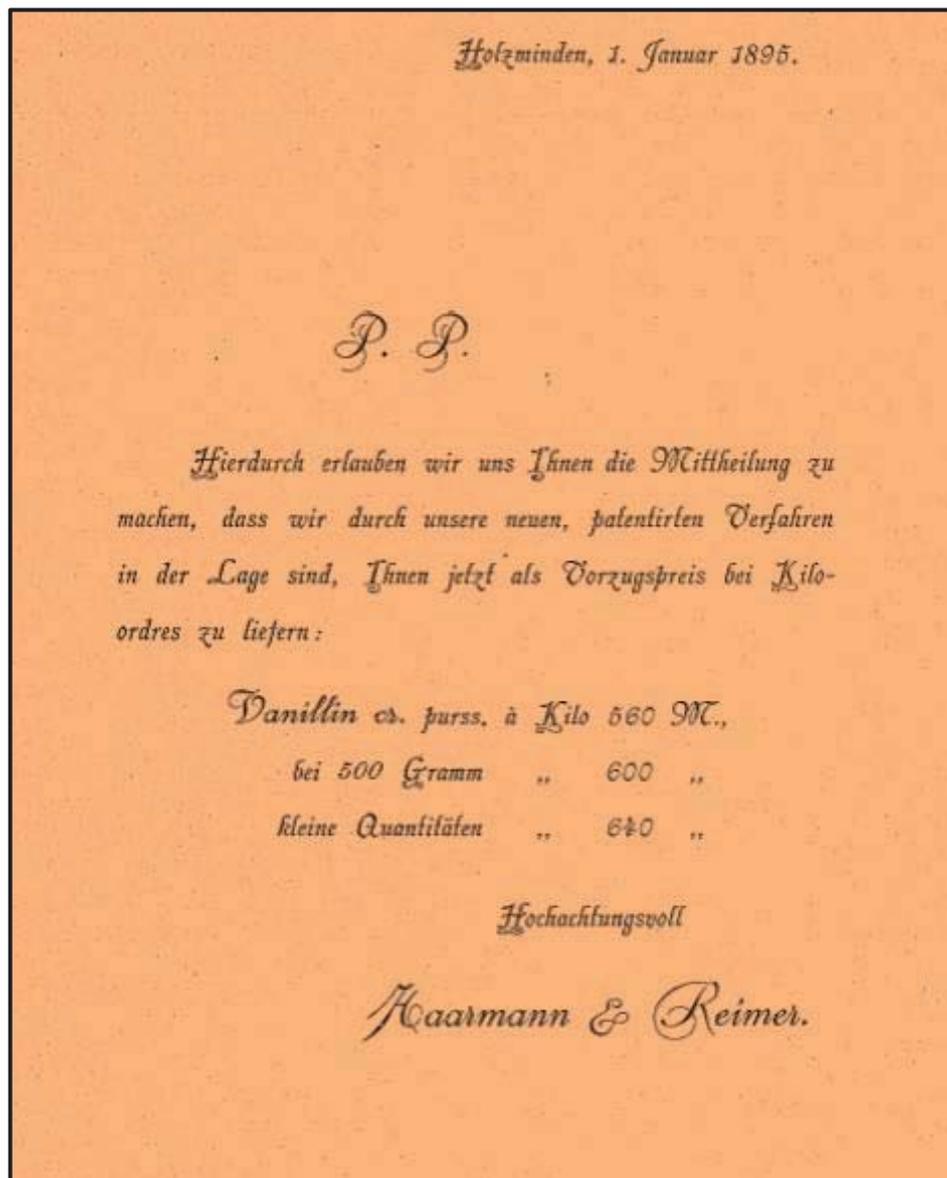


Abb. 30: Vanillin-Preisliste (2)

Um den Absatz von synthetischem Vanillin und auch die Akzeptanz beim Verbraucher zu erhöhen, setzte Haarmann ein geschicktes „Marketing“ ein. Die bekannte Kochbuchautorin Lina Morgenstern [55] bekam den Auftrag „Kochrecepte mit Anwendung von Haarmann & Reimer´s Vanillin“ zu verfassen²³.

Als namhafte Köchin bevorzugte sie das Vanillinaroma und brachte auch die Ängste der Verbraucher gegenüber Nebenwirkungen zum Ausdruck in ihrem Begleitschreiben mit der Überschrift *Für denkende Hausfrauen:*

„Endlich ist der Geschmack noch wesentlich feiner als der durch Vanille hervorgerufene, weil in den Schoten noch Harze und Fette enthalten sind, die das feine Vanillearoma ungünstig beeinflussen. Diesen Nebenbestandteilen der Vanille wohnt auch die mit Recht gefürchtete nervenerregende Wirkung bei, während reines Vanillin nach den eingehendsten Untersuchungen Preusse´s [56] eine derartige Einwirkung auf den menschlichen Organismus nicht besitzt.“ [55]

²³ Der Einband des Kochbuches ist gestaltet im Stil der damaligen Zeit (s.Abb. 67 im Anhang)

4.6.7 Kalkulation der Herstellungskosten von Isoeugenol

Überliefert ist eine Kalkulation der Herstellungskosten von Isoeugenol nach dem D.R.P. 57808 aus dem Jahr 1897 [57]. Es wurde Nelkenstielöl zum Einkaufspreis von 3,35 Mark pro Kilogramm eingesetzt mit einem Terpenegehalt von 15%.

Amylalkohol diente als Lösungsmittel, die Terpene wurden nach vollzogener Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol mittels Wasserdampf abgetrennt .

100 kg	Nelkenstielöl (ca. 15 % Terpene)	335 Mk
500 kg	Amylalkohol à 50 Pf.	250 Mk
250 kg	Kaliumhydrat á 40 Pf.	100 Mk
	Sa.	685 Mk
Wiedergewonnen werden:		
450 kg	Amylalkohol á 50 Pf.	225 Mk
175 kg	Kaliumhydrat á 40 Pf.	70 Mk
6 kg	Terpene á 6 Mk	36 Mk
	Gewonnen werden 72 kg Isoeugenol zu	354Mk
	Herstellungskosten für 1 kg Isoeugenol	=4,92Mk

Tabelle 4: Isoeugenol-Kalkulation (2)

Bei den ermittelten Herstellungskosten von 4,92 Mark pro Kilogramm waren die Energie- und Lohnkosten noch nicht enthalten. Der rasch wachsende Vanillin Markt hatte die Konkurrenz nicht ruhen lassen. So musste man sich bereits im Jahr 1883 mit der Firma Franz Fritzsche & Co, Hamburg gerichtlich in dieser Angelegenheit auseinandersetzen, allerdings konnte ihn sein Geschäftspartner Karl Reimer dabei nicht mehr unterstützen. Wie schon erwähnt, starb er nach langem Leiden am 23. Januar 1883 in Berlin.

4.6.8 Der Patentstreit

Die Firma Fritzsche & Co in Hamburg war ebenfalls ein Vanillin-Produzent und hatte ein Patent zur Erzeugung von Isoeugenol aus Nelkenöl angemeldet. H&R erkannte darin eine Patentverletzung ihres Isoeugenol-Patentes 57808 und legte beim Patentamt Beschwerde ein. Daraufhin hatte das Patentamt die Abhängigkeit von dem Patent 57808 erklärt, worauf wiederum Beschwerde von Fritzsche & Co eingereicht wurde, gleichzeitig in Hamburg das Gericht von H&R eingeschaltet wurde wegen Patentverletzung.

Als Sachverständiger wurde von H&R Geheimrat Prof. O. Wallach berufen. Wie schon angedeutet, müssen die gerichtlichen Auseinandersetzungen für Tiemann in seinen letzten Lebensjahren sehr belastend für ihn gewesen sein. Um so befreiender war für ihn ein Teilerfolg, als er am 1. Juli 1898 in einem Telegramm (s.Abb. 68 im Anhang) nach Holzminden verkünden konnte, dass die Patentanmeldung Fritzsche & Co in mündlicher Verhandlung vollständig zurückgewiesen worden sei, man allerdings beim Gerichtstermin in Hamburg weniger erfolgreich war.

4.6.9 Die Vanillin-Vereinigung

Bei steigendem Umsatz ging in den nächsten Jahren der Preis des Vanillins ständig herunter und lag 1885 noch bei 750 Mark pro Kilogramm. Da die Konkurrenz erfolgreich Verfahren entwickelte, musste Haarmann tief in die Tasche greifen, um seine Monopolstellung zu halten. So notierte er 1885 und 1889:

„...Schwere Abgaben an die Konkurrenz, viele Sorgen, gute Einnahmen, Schwere Sorgen, gesteigerte Abgaben an die Konkurrenz....“ [26]

Haarmann bemühte sich, im Zuge der Preiskämpfe eine Vanillin-Vereinigung mit den Produzenten aufzubauen²⁴. Es kam dann zu einem Vanillinabkommen, dazu gehörten neben H&R und de Laire zunächst die Firmen Boehringer u. S., Schimmel und Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering sowie Fritzsche & Co.

²⁴ Schreiben Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin (1897) (2)

4.6.10 Ein Verfahren wird gekauft: Das Basler Verfahren

In der Schweiz hatte inzwischen die Firma *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel ein lukratives Verfahren zur Herstellung von Vanillin entwickelt. Kein Wunder, dass Haarmann über die hohen Abgaben an die Konkurrenz klagte, denn er sicherte sich dieses Verfahren zusammen mit de Laire, indem er 1895 einen Lizenzvertrag mit den Schweizern abschloss [58]. Im Gegenzug musste er dafür 80000 Mark jährlich zahlen bei einer Produktionsmenge von 2000 Kilogramm pro Jahr. Der Vertrag sollte dann unwirksam werden, wenn der Kilopreis für Vanillin unter 350 Mark fallen würde. Nach dieser „Originalvorschrift von Basel“ [59] ist viele Jahre Vanillin unter Zahlung von Lizenzgebühr bei H&R produziert worden.

Die Ansätze wurden in großen Rührkesseln und Rührautoklaven gefahren. Als Vorlage zum Oxidieren dienten ca. 500 Liter Braunsteinwasser, in das ca. 100 kg Nelkenöl (80-92% Eugenol) neben Ätzkali, Benzol und Chloröl zugegeben wurden. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure folgten verschiedene Benzolauzüge, danach kam es zur Reinigung über Disulfidlösung. Zum Schluss führte man noch zur Reindarstellung eine Vakuumdestillation durch. Die Ausbeuten lagen bei maximal 43% bezogen auf Ankaufsöl. Die verarbeiteten Mengen Nelkenöl schwankten erheblich, so sind z.B. im Jahr 1902 im September 860 kg und im Oktober 2250 kg eingesetzt worden.

Eine Preisliste für Vanillin aus dem Jahr 1895 zeigt, dass der Kilopreis immerhin noch bei 560 Mark lag.

4.6.11 Das Nitrobenzol-Verfahren

Es hat in der folgenden Zeit bei H&R nicht an Versuchen gefehlt, das Baseler Verfahren technisch zu verbessern. Am erfolgreichsten war man dabei, indem man als Oxidationsmittel Nitrobenzol einsetzte. Diese Idee stammte von A. Bichler bei der Ciba, der bereits 1901 entdeckt hatte, dass eine alkalische Lösung von Isoeugenol durch Nitrobenzol oxidiert wurde, wobei Anilin und Essigsäure entstanden. Bei der technischen Durchführung wurde das Eugenol in verdünnter Natronlauge gelöst und im Autoklaven auf 160°C erhitzt. Zu dem entstandenen Isoeugenol-Natrium ließ man 1 Mol Nitrobenzol unter Druck zufließen. Nach der Umsetzung

wurde das gebildete Anilin abgeblasen und aus der alkalischen Lösung das Vanillin mit Säuren abgeschieden. Die Ausbeute betrug über 80%. Das Verfahren wurde lange Jahre als Geheimverfahren in großem Maßstab ausgeübt und dann durch Indiskretion in weiteren Kreisen bekannt.

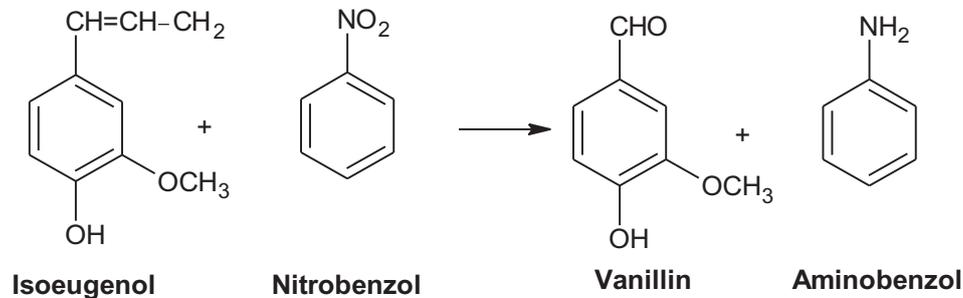


Abb. 31: Nitrobenzol-Verfahren

Auch bei H&R hatte man erfolgreich mit Nitroverbindungen des Benzols experimentiert und die Ausbeute mit m-Nitrobenzolsäure wesentlich steigern können, wie ein Versuchsprotokoll von 1903²⁵ zeigt:

„Bei meinen Versuchen zur Verbesserung des Basler Verfahrens oxydirte ich unter anderem auch mit m-Nitrobenzolsulfonsaurem Kali und fand, dass sich Isoeugenol damit in guter Ausbeute zu Vanillin oxydieren lässt. Die beste Ausbeute lieferte folgender Versuch:

41 gr. Isoeugenol, 56 gr. Kaliumhydroxyd, 224 gr. Wasser, 70 gr. meta-nitrobenzolsulfosaures Kali werden drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wird angesäuert und ausgeäthert, das Vanillin an Bisulfit gebracht und mit Schwefelsäure daraus wieder abgeschieden. Ausbeute: 30,7 gr. Rohes Vanillin, welches sofort erstarrte, also ca. 75%.

Eugenol gab nur bis zu 15 % Vanillin. Nimmt man statt m-Nitrobenzolsulfosäure als Oxydationsmittel m-Nitrobenzoesäure, so erhält man nur 25 % Vanillin.“

Das Verfahren von Bischler war auch Grundlage zweier Patente:

Nach Riedel [60] wird Isoeugenol gemischt mit einer 30%igen Kaliumcarbonatlösung mit Nitrobenzol auf 150° erhitzt, das feste Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen und mit Benzol geschüttelt. Durch Ansäuern gewinnt man dann das Vanillin.

²⁵ Versuchsprotokoll zur Verbesserung des Basler Verfahrens v. 11.06.1903. (2)

Nach Bots [61] behandelt man Nelkenöl mit KOH, gibt Anilin hinzu, erhitzt dann mit NaOH, destilliert das Anilin zum Teil über und erhitzt dann mit Nitrobenzol. Nach dem Abkühlen wird das Vanillin durch Zugabe von Wasser abgeschieden.

Bei H&R produzierte man viele Jahre nach der alten „Vorschrift nach Basel“, also nach dem Nitrobenzol-Verfahren, und erst als nach dem Ersten Weltkrieg mit der allgemeinen Rohstoffknappheit auch das Nelkenöl nicht mehr ausreichend zur Verfügung stand, besann man sich vorübergehend auf Guajakol, das ursprünglich aus Buchenholzteeer gewonnen wurde.

Während all der Jahre stand man in ständigem Erfahrungsaustausch mit dem französischen Partner de Laire.

So hieß es 1902 in einem handschriftlichen Brief an E. de Laire:

„Im allgemeinen arbeiten wir noch nach der alten Vorschrift. Die Zeitdauer der Oxidationen haben wir jedoch abgekürzt....Wir haben im Jahr 1927 im ganzen 429 Oxydationen von je 90 kg Nelkenöl mit 90% Eugenolgehalt durchgeführt und dabei Vanillin in einer Ausbeute von 52,2 % des angewandten Nelkenöls erhalten....“ [62]

Viele weitere Dokumente belegen das besondere Vertrauensverhältnis zwischen den deutschen und französischen Partnern, auch zahlreiche Ratschläge über Produktionserfahrungen fanden den Weg von Holzminden nach Paris. Diese Kooperation ist bemerkenswert vor dem Hintergrund, dass Wilhelm Haarmann als junger Soldat in Frankreich kämpfte und ein weiterer Krieg sich anbahnte.

4.6.12 Die Auswirkungen des Ersten Weltkrieges

Bis zum Jahr 1918 waren alle Nelkenölvorräte restlos aufgearbeitet worden, Nachschub war ungewiss und ein Ausweg musste gefunden werden. Auch Energieträger fielen aus, so musste die Fabrik 1919 vier Wochen lang wegen Kohlemangels geschlossen werden. Deswegen bemühten sich die Chemiker bei H&R intensiv, nach dem Wegfall des Naturstoffes Nelkenöl eine Synthese ausgehend vom Guajakol auszuarbeiten. Durch die Kriegszeiten hatten sich auch andere Hindernisse aufgetan:

Das Reichsernährungsministerium in Berlin verlangte *“eine umgehende Einsendung einer ausführlichen Kalkulation für Vanillin auf Grund der heutigen Gestehungskosten“*...[63] und das Landesernährungsamt in Braunschweig forderte dazu auf, sich das seit 45 Jahren produzierte Vanillin als „Ersatzmittel“ genehmigen zu lassen und ebenso den Verkaufspreis.

Die Gegenüberstellung der Kalkulationen aus Nelkenöl und Guajakol ergab wesentlich höhere Kosten für die Fertigung aus Guajakol:

Ausgangsstoff	Jahr	Fertigungskosten	Verkaufspreis
Nelkenöl	1918	276,75 M	305 M
Guajakol	1919	574,65 M	650 M

Tabelle 5: Vanillin-Kalkulation

Der Beschluss des Landesernährungsamtes wurde dann am 7. Juni 1919 erteilt mit der Auflage, dass ein Verkaufspreis von 650 Mark für das Kilo Vanillin nicht überschritten werden durfte und jeder reklamemäßige Hinweis auf die Genehmigung zu unterbleiben hatte [64].

4.6.13 Vanillin-Kalkulation

Kalkulation für die Verarbeitung von 100 kg Guajacol, bei der 28,9 kg Vanillin erzeugt wurden:

Eingesetzt	Kosten pro kg M	Kosten pro Ansatz M	Kosten pro kg Vanillin
100 kg Guajacol	102,70	10270,00	
100 kg Formalin	3,90	390,00	
80 kg Dimethylanilin	8,00	640,00	
300 kg Salzsäure	0,16	48,00	
100 kg Schwefels.	0,14	14,00	
50 kg Natriumnitrit	1,15	57,50	
80 kg Kalilauge	0,40	32,00	
100 kg Na-bisulfit	0,35	35,00	
70 kg Soda	0,25	17,50	
200 kg Benzol	0,60	120,00	
15 Ctr. Eis	1,00	15,00	
4 Ctr. Kalk	3,00	12,00	
Lohn 20 Arbeitstage à 15 M		300,00	
Dampf		600,00	
Apparatur		300,00	
Gesamtkosten		12851,00	444,65 M

Tabelle 6: Vanillin-Kalkulation

Hinzugerechnet wurden noch „Generalunkosten“ von 15% des Verkaufspreises sowie 5% für Skonto und Agentenprovision, so dass sich an Eigenkosten ein Preis von **574,65 Mark für 1kg Vanillin** ergab.

Doch bereits ein Jahr später hatte sich die Rohstoffknappheit entschärft und man konnte wieder zu der preisgünstigeren Fertigung aus Nelkenöl zurückkehren, allerdings musste H&R den Einsatz von Benzol und auch dessen hohe Verluste von 200 kg pro Ansatz rechtfertigen [65]. Inzwischen hatte sich der Vanillin-Markt gut entwickelt und war auch auf Amerika ausgeweitet worden.

4.6.14 Vergiftung durch Vanillin?

Gerade als das synthetische Vanillin dabei war, den Vanille-Markt zu erobern, gab es für die Fabrikanten einen herben Rückschlag durch eine Pressekampagne. Bei dem Verzehr von Vanille-Eis waren Magen-Darm-Erkrankungen aufgetreten und man sprach dabei von Vergiftungen.

Als Ursache wurde vorschnell die Vanille bzw. die feinen Kristalle auf der Oberfläche der Schoten und damit auch der künstlich hergestellte Aromastoff Vanillin ausgemacht, was zu einer enormen Verunsicherung der Öffentlichkeit führte. Schon im Jahr 1881 hatten mehrere Autoren [66] berichtet:

„von entschieden giftigen Bestandtheilen der Vanille durch den Milchsaft eines Giftbaumes, an dessen Stamm die Vanille, die bekanntlich ein Schlinggewächs ist, gezogen wird, sowie andererseits durch Milben, die in Bordeaux bei den in den Lagerhäusern mit dem Sortieren der Vanille beschäftigten Arbeitern Krätzkrankheiten hervorgerufen haben. Es ist aber auch keineswegs ausgeschlossen, daß in einzelnen Fällen die Vergiftung durch Bakterien geschieht, die die Milch giftig zersetzen, wenn sie in feuchten und dumpfen Kellern aufbewahrt wird. Hierfür spricht wenigstens eine Zeitungsnotiz, wonach bei einer Vergiftung durch Vanille in Brooklyn festgestellt wurde, daß Milch allein, die im gleichen Keller zur Abkühlung hingestellt worden war, ganz ähnliche Vergiftungserscheinungen hervorrief wie das Vanillegefrorene (The World). Es kommt somit nach unparteiischen, wissenschaftlichen Quellen theils die Vanille, theils die Zersetzung der Milch als Ursache dieser Vergiftung in Frage. Dagegen ist die Ungiftigkeit des Vanillins wissenschaftlich absolut festgestellt.“ [66]

Darüber liegt eine gründliche Feststellung des Oberstabsarztes Dr. Preusse, sowie eine von Dr. E. v. Wistinghausen in seiner Inaugural-Dissertation: „Pharmakologische Untersuchungen über das Vanillin“ vor [67]. Erst langsam klang die Kampagne gegen Vanillin wieder ab und man kam zu der Einsicht, dass man bei der Herstellung und Lagerung von Vanille-Eis die elementarsten hygienischen Voraussetzungen beachten musste [68].

4.6.15 Vanille oder Vanillin:

Die Schokoladen-Industrie hat Fragen

Auf einer Verbandstagung der deutschen Schokoladen-Fabrikanten in Dresden [69] bestand ein hohes Interesse daran, dem Vanillin aus wirtschaftlichen Gründen zum Durchbruch zu verhelfen und man formulierte deshalb die folgenden Fragen:

„1) Ist bei Anwendung von Vanillin statt Vanille genau dasselbe oder Besseres in Aroma und Geschmack zu erreichen?“

Anhand der vorgelegten Proben wurden die Vanillin-Fabrikate einstimmig bevorzugt, bemängelt wurde nur die hohe Dosierung.

„2) Haben sich die Herren überzeugt, dass die früher ausgesprochene Ansicht über die Nichthaltbarkeit des Vanillin-Aromas in der Chokolade eine irrige war?“

Gegen das Vanillin-Aroma wurden keine Zweifel erhoben, es stellte sich nur die Frage, ob man die mit Vanillin hergestellte Schokolade als „Vanille-Chokolade“ bezeichnen dürfe. Es wurde darauf verwiesen, dass das damalige Nahrungsmittelgesetz Vanillin auf eine gleiche Stufe mit Vanille stellte.

„3) Sind die Resultate mit Vanillin stets gleichmässig ausgefallen gegenüber von Vanille bei der eigentlich erst bei jeder neuen Sendung ausprobiert werden muss?“

Auch hier konnte bestätigt werden, dass bislang bei den Lieferungen von H&R keine Qualitätsabweichungen aufgetreten waren.

„4) Ist das von uns nach Untersuchungen des Vanillingehaltes in der Vanille angegebene Verhältniss von 20 gm Vanillin für 1 Kilo Vanille das richtige oder zu hoch oder zu niedrig?“

Ein Mitglied berichtete von der Erfahrung, dass man das von der Firma H&R empfohlene Verhältnis von 1:50 sogar auf 1:60 erweitern könne.

„5) Wie stellt sich in Folge dessen der Preis des Vanillins 100 gm = 140 M. gegenüber der Vanille?“

Es wurde festgestellt, dass der „Parfümwert“ einer feinen Vanille 28 Mark pro Kilo entspricht.

Die Fragen machten deutlich, dass H&R noch mit erheblichen Vorurteilen gegenüber Vanillin rechnen musste.

In ihrer Antwort machten sie besonders auf die wirtschaftlichen Auswirkungen aufmerksam.

*„Wie uns einer Ihrer Herren Verbandsmitglieder gesprächsweise mitteilte, schätzt man den Verbrauch der deutschen Chokoladenfabriken an Vanille auf 3 – 4000 Kilo, entsprechend 60 – 80 Kilo Vanillin. Diese 3 – 4000 Kilo würden zu den für heutige Verhältnisse sehr niedrigen Preisen von 60 M. pr. Kilo gerechnet 180000 bis 240000 M. kosten, während 60 – 80 Kilo Vanillin zu dem oben angegebenen Preise 84000 – 112000 M. kosten würden, d.h. die deutschen Chokolade-Fabriken würden bei dem angenommenen Quantum **96000 – 128000 M. sparen** bei Anwendung von Vanillin.“*

4.6.16 Ein Lebenskreis schließt sich: Haarmanns Lebenswerk und der Stellenwert des Vanillins

Wilhelm Haarmann (s.Abb. 32), der Pionier auf dem Sektor der Vanillin-Fabrikation und Riechstoff-Industrie, war bis ins hohe Alter arbeitsfähig und präsent in dem Unternehmen.

Zu seinem 80. Geburtstag im Jahre 1927 fuhren die inzwischen 100 Mitarbeiter im Sonderzug nach Höxter und zogen mit einem Fackelzug vor seine Villa in der Haarmannstrasse.

Bis zu seinem Tod am 6.03.1931 war er Geschäftsführer der Gesellschaft und konnte noch miterleben, wie aus der einst kleinen Fabrik an den Teichen in Holzminden eine stattliche Fabrikanlage (s.Abb. 33) wurde.



Abb. 32: Wilhelm Haarmann (2)

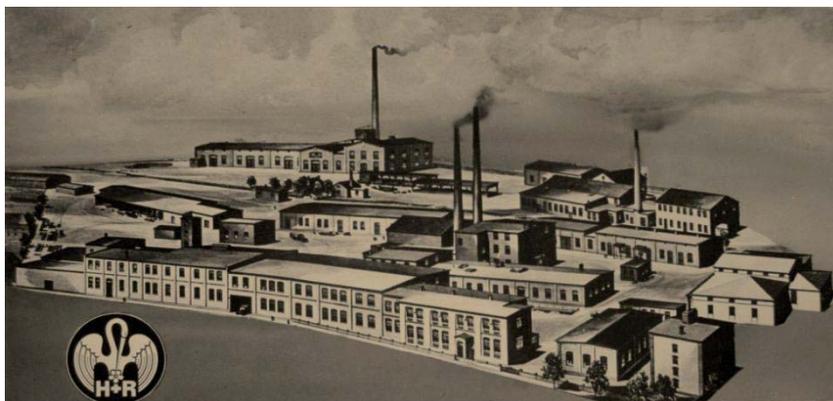


Abb. 33: Fabrik Haarmann & Reimer (2)

Durch die Entwicklung der Vanillinsynthese und die Ausweitung auf diverse Riechstoffe vom Cumarin bis zum Jonon, des ersten synthetischen Maiglöckchenöls, hatte er einen neuen Industriezweig aufgebaut. Die technische Bedeutung der ersten Vanillinsynthese war enorm, war sie doch stilbildend für viele weitere Synthesen sowohl bei den Riechstoffen, als auch bei anderen Substanzen.

Die Chemiker hatten die Eigenschaften der funktionellen Gruppen des Vanillinmoleküls erforscht und konnten somit Riechstoffe entwickeln mit weit größerer Duftwirkung.

Eines dieser Produkte war das Ethylvanillin (Bourbonal) mit einem vierfach stärkeren Duft als Vanillin sowie einem 100mal stärkeren Duft als Vanilleschoten.

Haarmann konnte im Lauf der Jahre vieles für die Allgemeinheit tun und seinen Wohlstand weitergeben. Zahlreiche Stiftungen in Gestalt von wohlfahrts- und kulturfördernden Bauten in seiner Heimat sind dafür ein Zeugnis, wobei Haarmann Wert darauf legte, stets als Stifter anonym zu bleiben. Auch der Chemischen Gesellschaft blieb er sehr verbunden, das zeigen seine Zuwendungen für das Hofmann-Haus und die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft in Berlin.

Unter den Riechstoffen wurde wohl keiner so bekannt wie das Vanillin. Das Vanillin war weltweit so interessant geworden, so dass es inzwischen 18 Produktionsstätten des synthetischen Riechstoffes gab, jeweils vier in Deutschland und den USA, drei in der Schweiz, zwei in England und eine in Österreich.

In den USA allein wurden jährlich etwa 125000 lbs. Vanillin hergestellt im Wert von etwa 5 Millionen Mark [70].

Durch Verbesserung der Verfahren sank dabei ständig der Preis. Im Jahr 1943 lag er schließlich bei nur noch 28 RM je kg Vanillin.

Der uns heute ganz natürlich erscheinende Konsum von synthetischen Riechstoffen war im 19. Jahrhundert für den Konsumenten sicher etwas ganz Neues, und bei der Einführung des Vanillins stieß Haarmann auf erhebliche Schwierigkeiten. Dieser Widerstand wurde nur langsam und in

Gründung einer Vanillin-Fabrik durch Wilhelm Haarmann

konstanter Arbeit gebrochen, darin lag sicherlich ein großer Verdienst von Wilhelm Haarmann.

Durch die Entwicklung und Einführung weiterer Riechstoffe wie Heliotropin, Cumarin und besonders des Ionons bewies Haarmann Weitblick.

Es entwickelte sich so allmählich das Geschäft zu einer Fabrik künstlicher Riechstoffe aller Art, und der Stellenwert des Vanillins reduzierte sich zum Ende seines Arbeitslebens zu Gunsten einer vielseitigen Palette an Riechstoffen, man war jetzt sozusagen breiter aufgestellt.

Während in der Gründerzeit in Briefen noch oft die Bezeichnung Vanillin-Fabrik verwendet wurde, lautete nach der Umwandlung der Kommanditgesellschaft am 9.8.1901 in eine GmbH jetzt der Firmenname:

Haarmann & Reimer Chemische Fabrik zu Holzminden Gesellschaft mit beschränkter Haftung

5 Natürliches Vanillin

Aufgrund der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten hat Vanillin unter den Aromastoffen einen besonders hohen Stellenwert.

Verwendet wird Vanillin in Lebensmitteln, Getränken, Genussmitteln, Arzneimitteln sowie in Kosmetik- und Parfümerieprodukten. Aber auch im privaten Haushalt verwendet man zur Abrundung verschiedener Speisen z.B. Vanillinzucker. Vanillin besitzt spezielle sensorische Eigenschaften und wird deshalb in zahlreichen Kompositionen eingesetzt. Daraus ableiten lässt sich auch der weltweit große Bedarf von ca. 12000 t jährlich.

Seit der Entdeckung der Synthese aus Coniferin und Gründung der ersten Vanillin-Fabrik durch Wilhelm Haarmann 1874 sind viele ausgefeilte Verfahrensprozesse für die Synthese entwickelt worden, um ausreichende Mengen dieses Aromastoffes für den Weltmarkt sicherzustellen. Hauptsächlich wird Vanillin heute aus Guajacol und zu einem geringeren Teil aus dem Lignin der Sulfitablaugen bei der Holzverarbeitung sowie gelegentlich durch Oxidation von Eugenol und Isoeugenol hergestellt. Da diese standardisierte Substanz durch einen chemischen Prozess hergestellt wird, handelt es sich dabei um einen naturidentischen Aromastoff, der in der Vanilleschote ebenfalls mit einem Anteil von ca. 2% neben vielen weiteren Aromastoffen als Hauptkomponente anzutreffen ist.

Bei bestimmten Produkten werden allerdings natürliche Aromastoffe gefordert, es gibt auch eine steigende Nachfrage nach hochkonzentrierten natürlichen Aromen. Unter natürlichen Aromastoffen versteht man chemisch definierte Stoffe mit Aromaeigenschaften, gewonnen durch geeignete physikalische Verfahren wie Extraktion und Destillation, durch enzymatische oder mikrobiologische Verfahren aus Ausgangsstoffen pflanzlicher oder tierischer Herkunft, die als solche verwendet oder mittels herkömmlicher Lebensmittelzubereitungsverfahren wie z. B. Rösten und Fermentieren für den menschlichen Verzehr aufbereitet werden.

Durch Extraktion mit Lösungsmitteln konnte man immer schon das natürliche Vanillin aus der Vanilleschote gewinnen, allerdings sind hier quantitativ durch Anbau und Ernte Grenzen gesetzt, ganz abgesehen von den hohen Herstellungskosten.

Deshalb lag es auf der Hand, dass Chemiker und Biologen sich die Aufgabe stellten, ein Herstellungsverfahren für natürliches Vanillin unabhängig von der Vanilleschote im großtechnischen Maßstab zu entwickeln.

Ein chemischer Prozess kam dabei nicht in Frage, Ausgangsstoff sollte ein Naturstoff sein und die Umwandlung in Vanillin durch einen biologischen Vorgang erfolgen.

Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten erstreckten sich bei H&R über mehrere Jahre und hatten als Zielvorstellung ein Fermentationsverfahren, das natürliches Vanillin mit guter Ausbeute liefern sollte [71].

5.1 Zweistufiges Fermentationsverfahren

Am 1.9.1995 war es dann so weit, man konnte ein Patent anmelden [72] über ein zweistufiges Verfahren, in dem zunächst natürliche Ferulasäure fermentativ aus Eugenol gewonnen wurde. In einer zweiten Fermentationsstufe wurde dann die Ferulasäure zu Vanillin abgebaut.

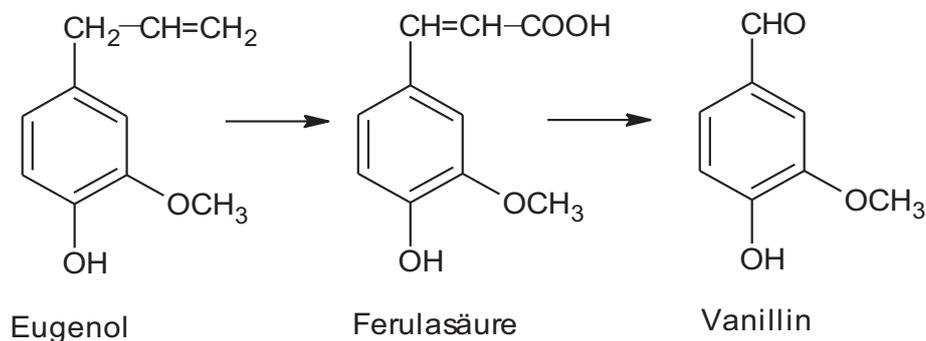


Abb. 34: Fermentationsverfahren

Als Zwischenstufen treten beim Abbau von Eugenol Coniferylalkohol (Hydroxylase) und im zweiten Schritt Coniferylaldehyd (Dehydrogenase) auf [73]. Das so gebildete Vanillin entsprach nach dessen Isolierung und Reinigung völlig dem naturidentischen Vanillin bezüglich seiner Reinheit.

Auch die Geschmackseigenschaften waren identisch. Deshalb konnte das fermentativ hergestellte Vanillin in allen Anwendungen zum Einsatz kommen, bei denen natürliches Vanillin vorgeschrieben war.

Nur wenn ausdrücklich Produkte der Vanilleschote gefordert werden, muss natürliche Vanille zurückstehen.

Beschreibung des Verfahrens [72]:

„Verfahren zur Herstellung von Vanillin und dafür geeignete Mikroorganismen

Mit Hilfe von neu entdeckten Mikroorganismen aus der Gattung *Pseudonocardia* lässt sich aus Ferulasäure Vanillin in hohen Ausbeuten gewinnen.

*Die als Ausgangsmaterial bevorzugte natürliche Ferulasäure kann aus natürlichem Eugenol durch Umsetzung mit *Pseudomonas* sp. DSM 7062 erhalten werden (DE-OS 4227076).*

Die drei formulierten Patentansprüche lauten im einzelnen:

- 1. *Amycolatopsis* sp.[74] aus der Gattung *Pseudonocardia* mit den bei der Deutschen Sammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH in Braunschweig unter den Nummern DSM 9991 und DSM 9992 hinterlegten Stämmen.*
- 2. Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Ferulasäure in Gegenwart von *Amycolatopsis* sp. DSM 9991 oder DSM 9992 oder dessen Enzymen oder von Mikroorganismen mit genetischem Material aus *Amycolatopsis* sp. DSM 9991 oder DSM 9992, das die Struktur- und Regulorgene für die Enzyme kodiert, die in dieser Reaktion wirksam sind.*
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, wonach man als Ausgangskomponente natürliche Ferulasäure einsetzt.“*

In der Patentanmeldung werden Beispiele für Ansätze im Schüttelkolben (500 ml) und einem Fermenter(10 l) angeführt.

Zunächst erfolgt die Herstellung einer Vorkultur [72]:

„Ein 500 ml Erlenmeyerkolben mit seitlichem Einstich wurde mit 100 ml Medium, bestehend aus 1 g Malzextrakt, 0,4 g Glucose und 0,4 g Hefeextrakt ad 100 ml Wasser, gefüllt und anschließend 20 Minuten bei 121°C sterilisiert. Nach dem Abkühlen wurde der Kolben mit 200 µl einer eingefrorenen Glycerinkultur Amycolatopsis sp. DSM 9992 beimpft. Die Kultur wurde auf einer rotierenden Schüttelmaschine bei 45°C und 100 Upm inkubiert. Nach 24 Stunden wurde diese Kultur zur Beimpfung des Produktionsmediums verwendet.“

Produktion im Schüttelkolben [72]:

„Acht 500 ml Erlenmeyerkolben mit seitlichem Einstich wurden mit je 100 ml Medium (4g/l Glucose, 10 g/l Malzextrakt und 4g/l Hefeextrakt) gefüllt und anschließend 20 Minuten bei 121°C dampfsterilisiert.

Nach dem Abkühlen wurden die Kolben mit je 2 ml einer Kultur von Amycolatopsis sp.

DSM 9992 aus der Vorkultur angeimpft. Die Kulturen wurden auf einer rotierenden Schüttelmaschine bei 37°C und 100 Upm inkubiert.

16 Stunden nach dem Animpfen wurden 20 ml, nach 24 Stunden 40 ml und nach 44 Stunden nochmals 10 ml einer 3,3 %igen sterilfiltrierten Ferulasäurelösung zu jedem Kolben zugegeben. Nach 47 Stunden wurde die Kulturbrühe der Kolben vereinigt und der Gehalt an Vanillin und nicht umgesetzter Ferulasäure bestimmt.

Der Gehalt an Vanillin in der Kulturbrühe lag gemäß HPLC-Analysen bei 7317 ppm. 1526 ppm Ferulasäure waren noch nicht umgesetzt. Das Endgewicht der Kultur der 8 Kolben betrug 1480 g, dies ist eine Umsetzung von ca. 72% der Theorie, bezogen auf die umgesetzte Ferulasäure.“

5.2 Einstufiges Fermentationsverfahren

Inzwischen hatten die Wissenschaftler mit Hochdruck daran gearbeitet, den Zwischenschritt zur Erzeugung der Ferulasäure einzusparen. Bereits ein Jahr später war es dann wieder so weit. Am 29.11.1996 konnte H&R das entsprechende Patent anmelden [75]:

„Syntheseenzyme für die Herstellung von Coniferylalkohol, Coniferylaldehyd, Ferulasäure, Vanillin und Vanillinsäure und deren Verwendung.

Die vorliegende Erfindung betrifft Syntheseenzyme sowie für diese Enzyme codierte DNA sowie mit dieser DNA transformierte Mikroorganismen.

1. Verfahren zur Herstellung von natürlichem Vanillin, dadurch gekennzeichnet, dass man Eugenol und/oder Isoeugenol mikrobiell unter Verwendung von Mikroorganismen der Gattung *Serratia*, *Klebsiella* oder *Enterobacter* zu Vanillin oxidiert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Mikroorganismen der oben angeführten Gattungen Stämme von *Serratia ficaria*...., *Enterobacter aerogenes*...., *Klebsiella pneumoniae*... verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die mikrobielle Oxidation in üblichen Kulturmedien vornimmt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Kulturmedium Absorptionsmittel wie Aktivkohle oder Adsorberharze zusetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Inkubation bei Temperaturen von 10 bis 45°C vornimmt.“

Auf der Suche nach einem neuen, praktisch anwendbaren Herstellungsverfahren für natürliches Vanillin fand man, dass dieses auf wirtschaftliche Weise mit Hilfe bestimmter, gut zugänglicher Mikroorganismen durch mikrobielle Oxidation von Eugenol und/oder Isoeugenol in guten Ausbeuten erhalten wird. Vertreter der verwendeten Mikroorganismen sind z.B. bei der deutschen Sammlung für Mikroorganismen, Braunschweig, hinterlegte Stämme mit den Nummern DSM 49, 1608, 1636.... Zunächst wird der Mikroorganismus in einem üblichen Kulturmedium kultiviert. Nach der gezielten Zugabe von Eugenol bzw. Isoeugenol wird schließlich der Verlauf der Oxidation durch Bestimmung des Vanillingehaltes der Kulturbrühe durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie verfolgt.

Nachdem die optimale Menge an Vanillin entstanden ist, wird dieses durch bekannte physikalische Verfahren wie Extraktion, Destillation oder Chromatographie aus der Kulturbrühe isoliert. Das so erhaltene Roh-Vanillin kann durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden.

Beispiel für die Produktion im Schüttelkolben [75]:

*„Zehn 500 ml Erlenmeyerkolben werden mit je 100 ml einer Lösung von 3 g Fleischextrakt, 5 g Fleischpepton, 1 g Hefeextrakt und 1 g Inositol in 1 l Wasser gefüllt (pH-Wert der Lösung: 7) und 20 Min. bei 121°C sterilisiert. Nach dem Abkühlen werden die Kolben mit dem Mikroorganismus *Seratia macescens* DSM 30126 beimpft und auf einer rotierenden Schüttelmaschine bei 27°C und 150 Upm inkubiert. Nach 24 Stunden werden die Kulturen mit je 2 g Eugenol versetzt und weiter bei 27°C rotierend geschüttelt. Nach 13 Tagen beträgt der Vanillingehalt in den Kulturbrühen, bestimmt durch HPLC, 18 mg/l.“*

5.2.1 Wirtschaftlichkeit

Die Fermentationsverfahren zur Herstellung von natürlichem Vanillin sind zwar zeitlich aufwändig, haben sich aber am Markt durchgesetzt. Man hat sich von den schwankenden Ernteerträgen auf den Inseln im Indischen Ozean unabhängig machen können und kann ein Produkt anbieten, das nur halb so teuer ist wie Vanillin aus echten Vanilleschoten. Auf der anderen Seite erzielt man dafür einen Verkaufspreis, der fünfzig- bis hundertmal so hoch liegt wie bei naturidentischem Vanillin [11].

5.2.2 Weitere Verfahren

Bei den biotechnischen Verfahren ist auch die enzymatische Spaltung des roten Capsaicins zu nennen, die mit dem Enzym Carboxylesterase durchgeführt wird [76]. Capsaicin ist verantwortlich für den scharfen Geschmack des Chillies.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Gentechnik an, man kann auch Vanillin über Zellkulturen herstellen.

In der Praxis zeigt sich jedoch, dass die Ausbeuten noch zu gering sind, denn die Zellkulturen wachsen zu langsam und sind sehr anfällig für die Kontamination mit Fremdorganismen [77].

6 Das Vanillearoma

6.1 Allgemeine Wirkung von Duftnoten

Ein geringer Duftimpuls reicht oft aus, um Erlebnisse der Vergangenheit ins Gedächtnis zu rufen. Im Gehirn erfolgt offensichtlich eine Speicherung von Erinnerungen und Gefühlen, die dort wieder abgerufen werden können.

Duftmoleküle lösen in der oberen Nase an dem Geruchsepithel Nervenimpulse aus, die dann über das limbische System unsere Gesundheit und unser Verhalten beeinflussen. Sie können Neurotransmitter wie Noradrenalin oder Serotonin ausschütten oder auch hemmen.

So wirkt der Duft von Rosmarin über das Noradrenalin konzentrationsfördernd. Duftnoten von Kamille und Lavendel dagegen führen über das Ausschütten von Serotonin zur Beruhigung. Der Duft von Jasmin und Rose wirkt andererseits euphorisch und aphrodisisch, ausgelöst durch sogenannte Endorphine und Enkephaline [78].

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für diese Duftimpulse ist die Aromapsychologie. Die Wirkung von Duftreizen lässt sich allerdings nicht objektiv messen, sondern nur an den psychologischen und physiologischen Reaktionen von Testpersonen überprüfen.

6.2 Die Erforschung des Riechsystems

Man hat zwar die biochemischen und biophysikalischen Vorgänge von Rezeptoranbindung bis Neurotransmitterausschüttung detailliert erforscht, trotzdem sind über die eigentliche psychologische Duftwirkung bisher nur sehr theoretische Aussagen möglich gewesen.

Die Erforschung des olfaktorischen Codes wurde ganz wesentlich durch Richard Axel geprägt [79]. Der Genforscher Richard Axel hatte sich zunächst mit der Reizübertragung an das Gehirn beschäftigt, um sich später mit seiner Assistentin Linda Buck ganz dem Gebiet der olfaktorischen Reize zu widmen. Sie erforschten dabei neben den Geruchsrezeptoren den Mechanismus von Geruchsreizen im Gehirn und den Transfer in Verhaltensweisen.

Bei dem Vergleich der Geruchswahrnehmung verschiedener Tiergruppen wie Taufliege *Drosophila melanogaster* und Säugetieren mit deren Genetik konnte Axel eine große Ähnlichkeit feststellen. Entdeckt wurde eine Genfamilie von ca. 1000 Genen, die für die Geruchswahrnehmung zuständig sind und mit Rezeptoren codieren.

Die Geruchsrezeptoren befinden sich in der Riechschleimhaut. Über Nervenbahnen sind sie verbunden mit der für die Geruchswahrnehmung zuständige Gehirnregion (Bulbus olfactorius). Von dort werden die Eindrücke einerseits in die Großhirnrinde geleitet, um Denkprozesse in Gang zu bringen und andererseits an das limbische System, um Stimmungen und Gefühle zu erzeugen.

In der Riechschleimhaut sind die gleichen Rezeptoren ganz zufällig verteilt, werden jedoch im Bulbus olfactorius alle in der gleichen Region wahrgenommen. Unabhängige Forschungsergebnisse zeigten, dass jedes einzelne Neuron jeweils einen zuständigen Rezeptertyp ansteuerte. Dadurch kommt es im Gehirn zu einer bestimmten Geruchsempfindung als Resultat der Reize aus verschiedenen Regionen der Schleimhaut[79].

6.3 Der Duft von Vanille

Die bekannte Köchin und Kochbuch-Autorin Wildeisen [80] beschreibt den typischen Vanilleduft als *„reich und schwer, würzig und balsamisch mit einer süßlichen Note, der bei genauem Hinschmecken auch leicht holzige und tabakähnliche Geschmackskomponenten verrät.“*

Vanille und Vanillin wurden schon frühzeitig als Duftkomponenten in der Parfümerie eingesetzt. Die Herren setzten Pomade und Brillantine für Haar und Schnurrbart ein, die mit Vanille parfümiert waren, während der

Parfümeur Aimé Guerlain²⁶ als erster das synthetisch hergestellte Vanillin im Jahr 1889 für das Parfüm *Jicky* einsetzte.

Er setzte sich damit ab von der herkömmlichen Parfümeriekunst, die nur die Natur imitieren wollte, sondern erfand die „gefühlbetonte“ Parfümerie, die Emotionen wecken sollte. Es war damals kühn, der Chemie den Vorrang vor der Natur zu geben.

Er kombinierte Vanillin und Cumarin mit Ambra, dem Sekret der Zibetkatzen mit den frischen Noten von Bergamotte und Lavendel und kreierte damit das erste moderne Parfüm. Die Riechstoffindustrie bot zahlreiche auf Vanillin basierende Spezialitäten an wie Heliotropin Amorphe, eine „nach Gebäck“ riechende Kombination von Vanillin und Heliotropin oder Ambre 83 von Delaire. Nahezu in jedem Parfüm von Pivert, Guerlain, Houbigant oder Coty waren Vanillin enthalten sowie Tinkturen natürlicher Vanille.

6.4 Vanille zur Aromatisierung

Neben Citrus- und Mintaromen zählen Vanillearomen schon seit Jahrhunderten zu den bedeutendsten Aromatisierungsmitteln, besonders bei Speisen wie Schokolade, Eiscreme und Puddings.

Nach dem aufwändigen Fermentationsprozess der Vanilleschoten entfaltet sich der unverwechselbare Duft der Vanille, und man kann die Gewinnung von Aromaextrakten in Angriff nehmen.

Geschmack und Geruch von Vanilleschoten sind je nach Anbaugebiet und Sorte sehr unterschiedlich. Es gibt für den Fachmann sensorische Unterschiede zwischen den Sorten *Vanilla Fragans* (*Planifolia*), *Vanilla Tahitensis* und *Vanilla Pompona*.

Die entscheidende Rolle bei der Qualitätsbeurteilung spielt das Aroma der Schoten, deshalb wurde dazu eine Profilbeschreibung entwickelt.

Das Geschmacksprofil ist von geschmacksgebenden Einzelstoffen abgeleitet.

²⁶ H&R Contact: Guerlain Paris, Vanille en Parfum (2)

Das Vanillin allein ist übrigens nicht nur vorrangig ausschlaggebend für den Aromacharakter, sondern Begleitstoffe haben aufgrund ihres sehr niedrigen sensorischen Schwellenwertes einen wesentlichen Einfluss auf das Aroma. Sie sind teilweise 10- bis 10000fach stärker, dazu gehören Guajakol und Anisaldehyd.

In Fachkreisen gilt die „Bourbon-Vanille“ als sehr aromatisch und in ihrer Aromazusammensetzung als besonders fein und abgerundet.

6.5 Aromaprofile von Vanille

Als Beispiel wird das Aromaprofil eines Schotenextraktes der Vanilla Fragans aus Madagaskar vorgestellt [81] :

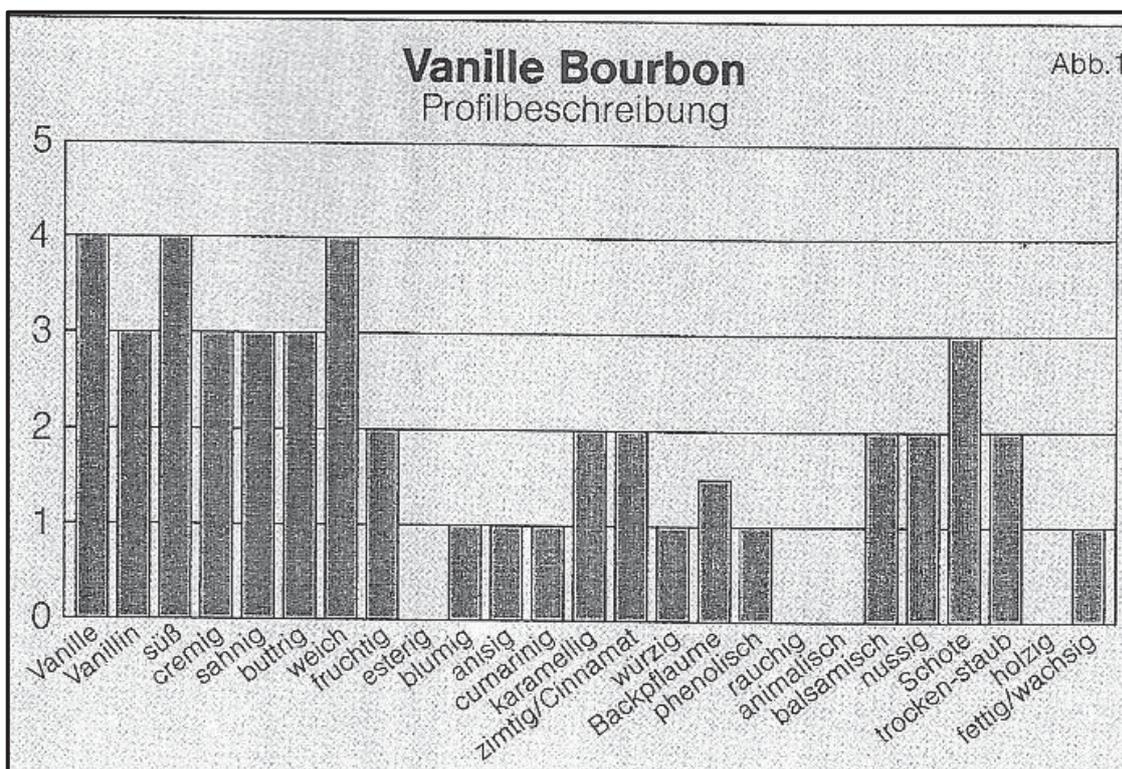


Abb. 35: Aromaprofil Vanille (2)

Die Profilbeschreibung (s.Abb. 35) zeigt, dass die Bourbon-Vanille weiche, buttrig-sahnige Noten aufweist, dagegen phenolige und blumige Noten nur sehr schwach vorhanden sind.

Ganz anders dagegen fällt das Profil bei der Vanilla Tahitensis (s. Abb. 36) aus, deren Hauptanbaugebiete auf den Inseln Tahiti und Moorea liegen [81]:

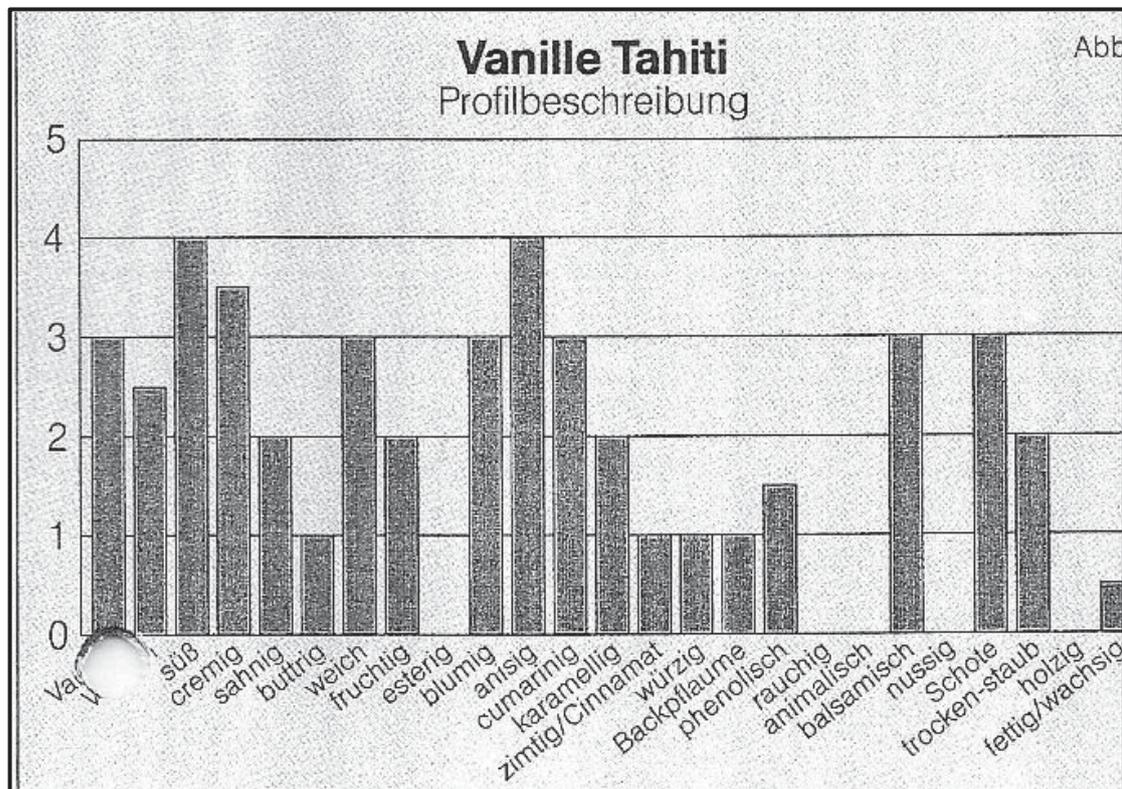


Abb. 36: Aromaprofil Vanille (2)

Es überwiegen die anisigen, blumigen und cumarinigen Noten. Der Geschmackstyp wird besonders beim italienischen Speiseeis bevorzugt.

Die aus den Vanilleschoten verfügbaren Extrakte reichten jedoch weltweit nicht aus, um den Aromabedarf zu decken.

6.6 Die Beistoffe in der Vanille

Die Aufgabe der Forscher bestand deshalb darin, die charakterisierenden „Beistoffe“ der Schoten zu identifizieren und dann naturidentische Vanillearomen zu entwickeln, die möglichst vollständig in ihrem Aromaprofil mit dem Vorbild übereinstimmen.

Mit der sogenannten Vakuum-Headspace-Methode [82] konnte man bei H&R das Vanillearoma aus der Gasphase anreichern und untersuchen. Dabei stellte man auch fest, dass über 400 sensorisch relevante

Das Vanillearoma

Aromastoffe vorhanden sind, die mengenmäßig nur ca. 1% des Vanillins ausmachen. Die Trennung der Stoffe gelang chromatographisch über Kieselgel und man konnte jetzt 16 Fraktionen abtrennen.

Man fand viele Übereinstimmungen mit den zuvor beschriebenen Profilbeschreibungen und konnte so ableiten, dass die für die entsprechenden Aromen verantwortlichen Substanzen verstärkt in einzelnen Fraktionen angereichert wurden.

Die vorgetrennten Fraktionen können dann mit Hilfe der Kapillargaschromatographie weiter analysiert werden. Dabei kann man Gemische mit mehr als 200 Einzelkomponenten auftrennen und gleichzeitig die Substanzen noch im Konzentrationsbereich von einigen millionstel Milligramm nachweisen.

Vorgestellt ist ein Kapillargaschromatogramm (s.Abb. 37) eines Vanilleextraktes [82]:

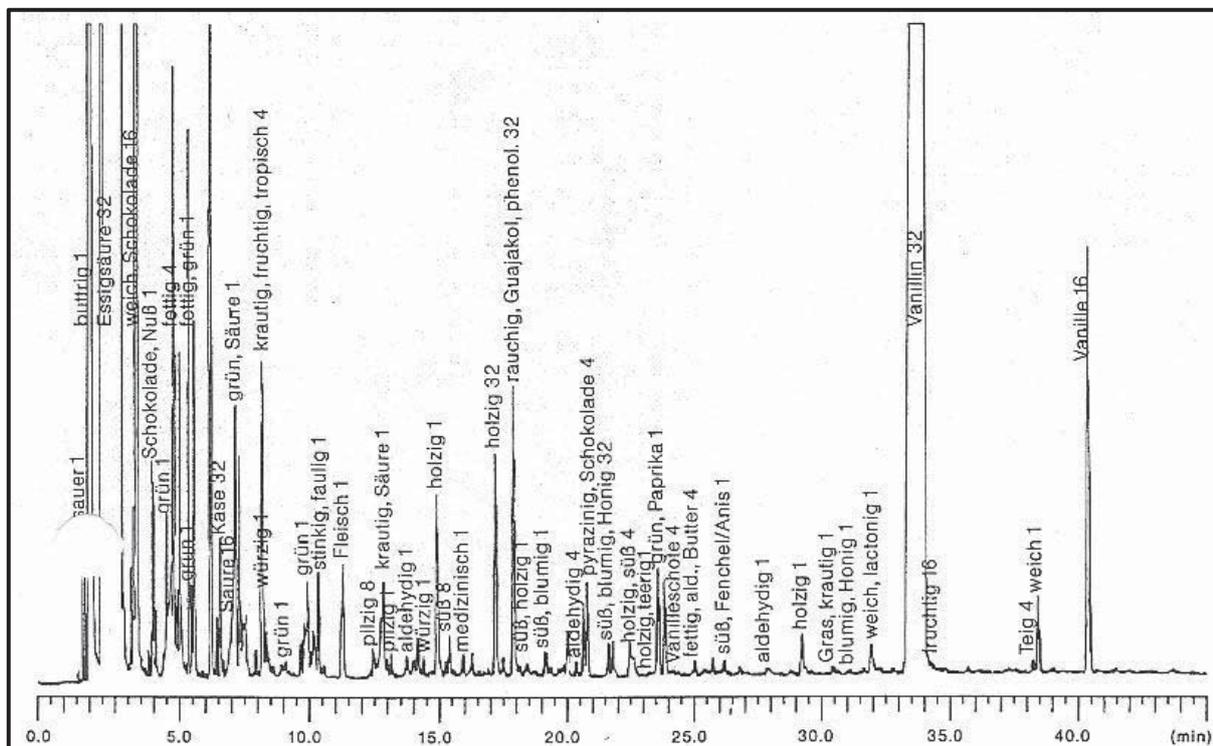


Abb. 37: Kapillargaschromatogramm (2)

Neben Noten wie Schokolade und Vanille treten auch unerwartete Aromenoten wie Essigsäure und Käse auf, außerdem lässt sich erkennen, dass einige Hauptkomponenten von vielen Spurenkomponenten begleitet werden.

In einem nächsten Schritt erfolgt die Strukturaufklärung der isolierten Aromastoffe vorwiegend über die Massenspektrometrie oder auch Kernresonanzspektroskopie bei neuen Substanzen.

Der Aromaextrakt wird jeweils auf halbe Konzentration mit dem Lösungsmittel verdünnt und dann abgerochen. Es wird entsprechend weiter verdünnt, bis der Geruch noch eben wahrnehmbar ist. Stoffe mit der höchsten Verdünnung von 1:32 tragen also am meisten zum Vanillearoma bei.

Das Vanillearoma wird besonders von zwei Begleitstoffen stark geprägt, nämlich von Guajacol und Anisaldehyd.

Betrachtet man jeweils den Geschmackschwellenwert, also die Konzentration, bei der ein Geschmack gerade noch wahrgenommen werden kann, so wird der Einfluss der Begleitstoffe deutlich. Der Geschmackschwellenwert von Guajacol ist im Vergleich 1000fach höher als der des Vanillins, seine Konzentration beträgt im Vergleich aber nur 1/2000 des Vanillingehaltes in der Schote.

Daraus lässt sich ableiten, dass Guajacol deutlich am Vanillearoma beteiligt ist trotz geringer Konzentration.

Noch stärker ist der Einfluss von Anisaldehyd auf das Aroma bei der *Vanilla Tahitensis*. Vom Vergleich beim Geschmackschwellenwert her ist Anisaldehyd ca. 3000mal intensiver, wobei die Konzentration nur 1/100 des Vanillingehaltes ausmacht. Das bedeutet, dass bei der *Vanilla Tahitensis* der Anisaldehyd in der Geschmackscharakteristik einen deutlich höheren Beitrag als Vanillin leistet. Insgesamt konnte die Forschung bei H&R neben den 180 bekannten weitere 227 Aromastoffe in der Vanilleschote identifizieren.

6.7 Aromaprofil von Vanillin

Vergleicht man das Geschmacksprofil des Vanillins (s.Abb. 38) mit dem Extrakt der Vanilleschote, dann stellt man fest, dass wesentliche Geschmacksnoten wie z.B. „Backpflaume“ fehlen. Im Bereich der süßen Noten ergibt sich dadurch ein relativ einseitiges Geschmacksbild [81].

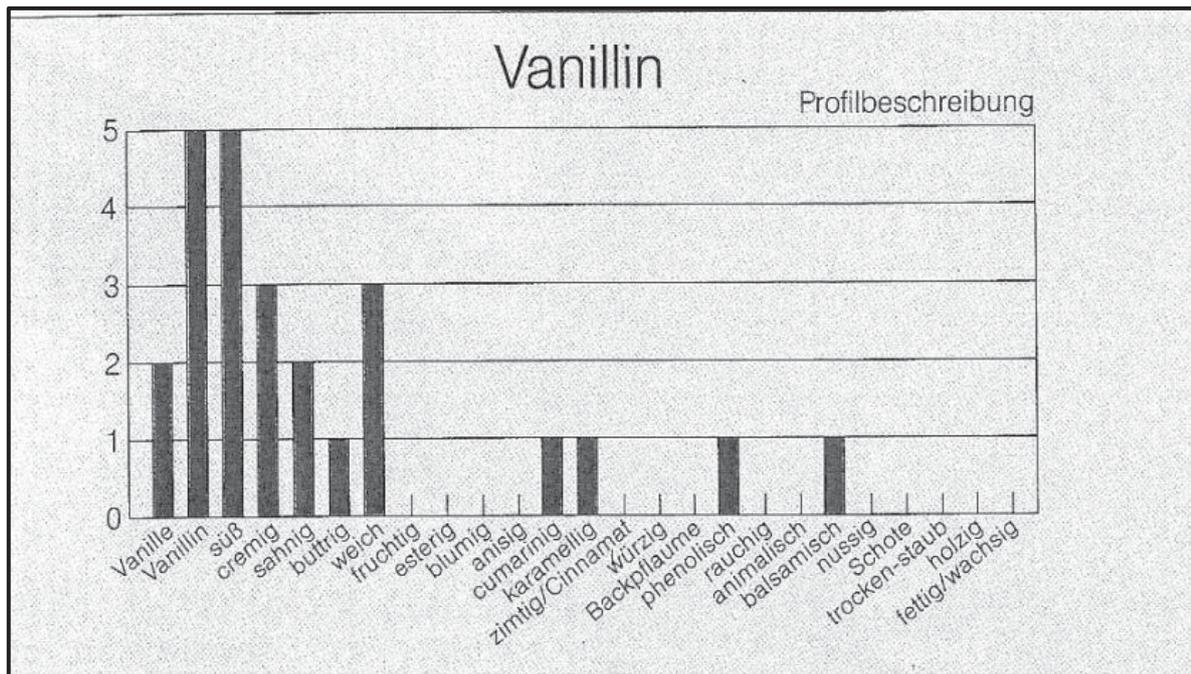


Abb. 38: Aromaprofil Vanillin (2)

Deswegen wurden bei H&R sogenannte Basiskonzentrate entwickelt, die selektiv die entscheidendsten Beistoffe des Vanillins enthalten, so dass die Flavouristen damit die spezifischen Charakteristiken einzelner Vanillesorten nachstellen können.

In einer Festschrift zum 100-jährigen Firmenjubiläum [83] wurde das Zusammenwirken von Geruch und Geschmack sehr treffend mit der Musik verglichen:

„Man kann den Geschmacksprozeß mit einem Lied vergleichen, in dem der Geschmack die Singstimme und der Geruch die Pianobegleitung darstellt. Beide sind derart verwoben, dass die Singstimme ohne das Piano nicht nur dünn und leer sondern geradezu verwaist erklingt.“

7 Schulpraktischer Einsatz

7.1 Didaktische und methodische Strategien zum Erarbeiten der Lernfelder Vanille/Vanillin im Unterricht

Die Fülle des vorangegangenen sowohl historisch als auch chemisch interessanten Materials über Vanillin legt nahe, dieses Thema für den Schulunterricht zu erschließen.

Geschichtliche Gesichtspunkte einzubeziehen wird in verschiedenen chemiedidaktischen Ansätzen befürwortet. Zu nennen sind hier zum einen das historisch-problemorientierte Konzept von Jansen [84], zum anderen die Publikationen von Wagenschein über Funktionsziele eines physikalischen Unterrichts [85], die man problemlos auf den Chemieunterricht beziehen kann, insbesondere Funktionsziel Nummer 6, worauf auch H. Wenck hinweist [86].

Grundsätzlich bietet sich der Einsatz in verschiedenen Schulformen vom Berufsgrundschuljahr über die Fachschulen und Berufsschule bis zur Fachoberschule und den allgemeinbildenden Schulen bis zur gymnasialen Oberstufe an. Hier ist das Fach Chemie angesprochen, es ergeben sich aber auch unterschiedliche Bezüge zu Technologie, Fachkunde, Warenkunde, Ökonomie und Ökologie und auch dem Verbraucherverhalten. Aber auch die geschichtliche Entwicklung von Wissenschaft und Technik im 19. Jahrhundert durch die Entdeckung der Vanillin-Synthese kann als Projekt betrachtet werden. Anhand von wissenschaftlichen Original-Quellen können die Schüler das methodische Vorgehen der Chemiker bei ihrer Forschungsarbeit nachvollziehen. Durch das Kennenlernen der Menschen, die die Chemie geprägt haben, wird eine menschliche Komponente in den Unterricht eingebracht, die die emotionale Distanz zur Chemie verringert [84]. Hingewiesen sei auch auf den regionalen Aspekt, der zumindest für Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen zutrifft. Immerhin hat sich an der Weser ein Global-Player

der Aroma-Industrie entwickelt, und eine ganze Stadt - Holzminden - identifiziert sich damit, nennt sich „Stadt der Düfte“ und bietet im Stadtbereich zahlreiche „Duft-Stelen“ zum Testen an.

7.2 Schulchemische Experimente und Lektüre von Originaltexten

Es kann davon ausgegangen werden, dass Schüler sich von dem Thema Aromastoffe angezogen fühlen, weist doch ihre Lebenswelt diesbezüglich zahlreiche Ansatzpunkte für Riech- und Aromastoffe auf, man denke nur an Vanillin in Coca Cola oder Parfum.

W. Gräber hatte bereits 1992 bei seinen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen kognitiver Entwicklung und dem Leistungsvermögen im Chemieunterricht darauf hingewiesen, dass man nur das Interesse der Schülerinnen und Schüler für Chemie wecken kann, wenn man eine Beziehung zu deren Lebenswelt herzustellen in der Lage ist [87].

Vom geschichtlichen Aspekt erscheint es naheliegend, sich bei Experimenten zum Thema Vanille an der historischen Synthese ausgehend vom Fichtensaft zu orientieren. Es ist immer wieder erstaunenswert für den Nichtfachmann, dass eine Verbindung zwischen Fichtenholz und Vanille besteht, die vor 130 Jahren erforscht und industriell entwickelt worden ist und weltweit den Grundstein für die Riechstoffindustrie gelegt hat. Insofern erscheint es sinnvoll, bei geplanten Experimenten mit dem Fichtenholz zu beginnen.

Fast ebenso faszinierend ist der Zusammenhang zwischen Nelkenöl und Vanillin, wobei diese auf Eugenol beruhende Vanillin-Synthese den großen wirtschaftlichen Erfolg brachte.

Deshalb werden hier im Anschluss an den Rohstoff Holz schulische Synthesemöglichkeiten ausgehend vom Eugenol aufgeführt.

7.3 Historische Versuche

Ausgangspunkt waren dabei zunächst vier historische Versuchsvorschriften zur Gewinnung von Coniferin und Vanillin als Entwurf für die Entwicklung von neuen Schulversuchen.

7.3.1 Gewinnung von Coniferin aus Fichtensaft

Voraussetzung: Eine im Frühjahr frisch gefällte Fichte wurde zur Saftgewinnung bearbeitet.

Hinweis: Versuche 1 und 2 basieren auf einer Vorschrift von 1895, veröffentlicht im GURDIAN unter dem Titel: „Vanillin, das aromatische Princip der Vanille.“

Versuch 1:

„Cambialsaft wird durch Abschaben der von Rinde befreiten frisch gefällten Fichten bis zur Koagulation des Eiweisses aufgekocht, auf 1/5 eingedampft und der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden in heißem Wasser gelöst, mit Kohle filtriert und umkristallisiert. Coniferin bildet farblose Kristalle, Schmelzpunkt 185°C.“ Vorschrift (1895) (2)

7.3.2 Gewinnung von Vanillin aus Coniferin

Voraussetzung: Coniferin aus dem Chemikalienhandel oder aus Fichtensaft gewonnen.

Versuch 2:

„Man löst 10 Teile Coniferin in heißem Wasser, lässt die konzentrierte Lösung in einem dünnen Strahl in eine mässig warme Mischung von 10 Tl. Kaliumbichromat, 5 Tl. Schwefelsäure und 80 Tl. Wasser fließen und erwärmt etwa 3 Stunden lang am Rückflußkühler bis zum Sieden. Das gebildete Vanillin wird nach der Filtration mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt das Vanillin als ein gelbes, nach einigen Tagen kristallinisch erstarrendes Öl, welches durch Umkristallisieren aus Wasser mit Kohle zu reinigen ist.“ Vorschrift (1895), (2)

7.3.3 Gewinnung von Vanillin aus Aceteugenol

Hinweis: Handschriftliche Vorschrift, Verfasser nicht mehr auszumachen.

Versuch 3:

„Im Emailletopf 7,5 g NaHCO_3 und 400 g H_2O vorgelegt, auf 42° erwärmt.

Dann in 5 Minuten folgende Lösung I zulaufen lassen:

12,5 g NaHCO_3 , 21,7 g KMnO_4 und 1,4 l Wasser bei 42° .

Gleichzeitig 10 g flüssiges Aceteugenol unter dauerndem Rühren zulaufen lassen.

Dann noch 3 Minuten nachrühren, Temperatur steigt etwas (manchmal bis 45°)

Dann das Oxydationsprodukt in eine aufgeschlämmte Kalklösung (340 g CaO in 2 l Wasser) eingegossen und das ganze Kalk-Braunstein-Gemisch 20 Minuten aufgekocht.

Dann durch Filtertuch filtriert und mit 1 l kochendem Wasser nachgewaschen.

Dann das Filtrat mit H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert.

Gewonnenes Rohvanillin = 4 g

(auch schon eine ganze Menge Vanillinsäure enthaltend).“ (2)

7.3.4 Gewinnung von Vanillin aus Isoeugenol („Basler Verfahren“)

Hinweis: Vorschrift v. 1903 in der 1. Person verfasst, Verfasser nicht mehr auszumachen.

Versuch 4:

„Bei meinen Versuchen zur Verbesserung des Basler Verfahrens oxydirte ich unter anderem auch mit m-Nitrobenzolsulfonsaurem Kali und fand, dass sich Isoeugenol damit in guter Ausbeute zu Vanillin oxydieren lässt.

Die beste Ausbeute lieferte folgender Versuch:

41 gr. Isoeugenol, 56 gr. Kaliumhydroxyd, 224 gr. Wasser, 70 gr. meta-nitrobenzolsulfosaures Kali werden drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wird angesäuert und ausgeäthert, das Vanillin an Bisulfit gebracht und mit Schwefelsäure daraus wieder abgeschieden.

Ausbeute: 30,7 gr. Rohes Vanillin, welches sofort erstarrte, also ca. 75 %.“(2)

7.4 Durchführung der schulchemischen Experimente

7.4.1 Versuch 1: Gewinnung von Fichtensaft

Lektüre des Originaltextes von Kubel aus dem Jahr 1865:

(Der Text befindet sich im Anhang)

Die Schüler können sich anhand des Textes auf die Exkursion in den Fichtenwald vorbereiten und gewinnen einen ersten Eindruck der damaligen Gewinnung des Saftes.

7.4.1.1 Geräte

Handsäge, Keil, Hammer, (Schäleisen), Messer, Spatel, Schwamm, Kunststoffbehälter, Heizplatte, Trichter, Filtriergestell, Faltenfilter, Zentrifuge.

7.4.1.2 Chemikalien

Konz. Schwefelsäure (w=96%) (C=ätzend)

7.4.1.3 Durchführung

Durch Kontaktaufnahme mit dem Revierförster wird zunächst der Ort lokalisiert, an dem eine möglichst frisch gefällte Fichte verfügbar ist. Zeitlich geeignet ist die Hauptvegetationszeit, also im Frühjahr bis Ende Juni.

Der Lehrer sucht mit seinen Schülern die entsprechende Stelle im Wald auf und sichert zunächst den Arbeitsplatz (Vorsicht bei Holzstapeln!).

Der Lehrer löst ein Stück Baumrinde (s.Abb. 39) mit entsprechendem Werkzeug (Handsäge, Keil, Hammer, evtl. Schäleisen).



Abb. 39: Abgetrennte Baumrinde (3)

Abgeschälter Stamm und Baumrinde müssen feucht sein.

Der Lehrer führt auf der Innenseite der Baumrinde einen Test auf Coniferin durch.

Einige Tropfen konz. Schwefelsäure ergeben eine intensive Violettfärbung als Nachweis für Coniferin (s.Abb. 40).



Abb. 40: Coniferin-Nachweis (3)

Vorsicht beim Umgang mit Schwefelsäure, anschließend Entsorgung mit reichlich Wasser. Die Gewinnung des Cambialsaftes erfolgt nunmehr durch Abschaben sowohl der Innenseite der abgelösten Rinde als auch des entblößten Stammes mit einem Messer oder Spatel. Durch leichten Druck

wird dabei zusätzliche Flüssigkeit sowie eine weiße, faserige Bastmasse freigesetzt. Beides wird mit einem kleinen Schwamm aufgenommen (s.Abb. 41), der nach Sättigung von Zeit zu Zeit in einem verschließbaren Kunststoffbehälter ausgepresst wird.



Abb. 41: Cambialsaft-Gewinnung (3)

Anschließend wird der Fichtensaft noch am selben Tag durch Auspressen oder Zentrifugieren gewonnen. Als zweckmäßig erwies sich dafür eine Haushalts-Saftzentrifuge.

Nach zweistündigem Schaben durch zwei Personen ließen sich auf diese Art und Weise etwa 200 ml Fichtensaft gewinnen. Diese wurden dann sofort bis zum Sieden erhitzt, wobei sich ein Niederschlag bildete, der dann durch ein Faltenfilter abgetrennt wurde.

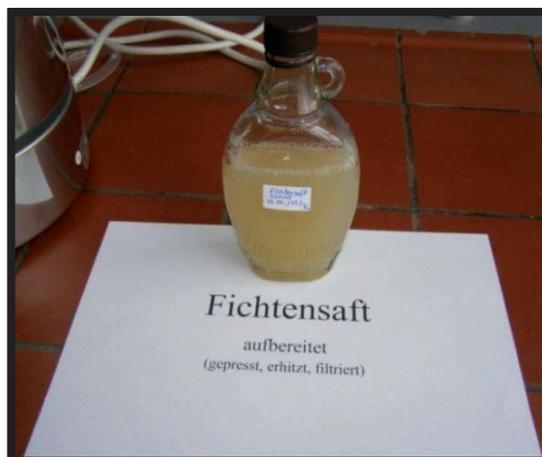


Abb. 42: Aufbereiteter Fichtensaft (3)

Das Ergebnis ist ein gelblich gefärbter Saft (s.Abb. 42) von süßem, leicht bitteren Geschmack, der auf das enthaltene Coniferin und einen weiteren Zucker zurückzuführen ist.

7.4.2 Versuch 2: Nachweis von Coniferin

7.4.2.1 Geräte

Uhrglas, Pipette

7.4.2.2 Chemikalien

Konz. Schwefelsäure (w=96%) (C=ätzend)

7.4.2.3 Sicherheitsvorschriften

Tragen von Schutzhandschuhen und Schutzbrille

7.4.2.4 Durchführung

Der Nachweis dafür wird mit einem Uhrglas durchgeführt: Man legt eine kleine Menge Fichtensaft vor und fügt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Es bildet sich augenblicklich eine deutliche Violettfärbung. Bei Zugabe von wenig Wasser entsteht ein Niederschlag, der sich indigoblau färbt

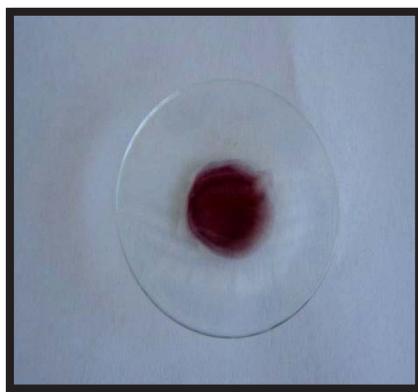


Abb. 43: Coniferin Farbreaktion (3)

Der so gewonnene Saft kann eine Zeitlang gekühlt in einem geschlossenen Gefäß gelagert werden, besser jedoch als tiefgefrorener Block.

7.4.2.5 Untersuchung von Fichtensaft nach einem modernen Analysenverfahren

Diese Untersuchung diente dazu, den Schülerinnen und Schülern einen Einblick in moderne Analysenverfahren zu geben und dabei die Suche nach Inhaltsstoffen im Fichtensaft fortzusetzen.

Zum Nachweis von Coniferin wurde ein HPLC/MS-UV-Chromatogramm angefertigt (s.Abb. 45). Untersucht wurde eine Probe, die am 29.06.09 im Wald von einem zwei Tage zuvor gefällten Fichtenbaum gesammelt worden war. Nach dem Aufkonzentrieren bildete sich nach mehreren Wochen ein feiner, weißer Niederschlag mit kristallinem Gefüge, der sich schlecht abfiltrieren ließ von der sirupartigen gelblichen Lösung. Die Trennung erfolgte durch Zentrifugieren.

Analyse des Zentrifugats:

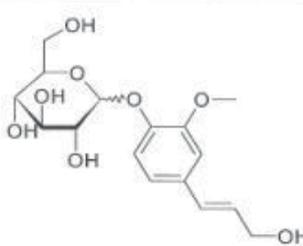
FNRI Flavor Science & New Molecules			30.09.09	
Synthese-Probenbez.	erweiterte Probenbezeichnung		Produkt-Nr.	RAF-Proj.-Nr.
Zentrifugat aus Coneferin-Lsg. (Kuhse, 29,6/27,8)				
Probe kühl lagern?	Reinsubstanz	Konzentration / Lösung in	löslich in	
Analysenmethoden			Erweiterte Ergebnisausgabe	
NMR	LC/MS	IR	NMR/IR	MS
	X			
Fragestellung (Reaktionsgleichung, Gefahrenhinweise, Thermolabilität, Sonstiges)				
 <div style="margin-left: 20px;"> <p>Molecular Weight =342.35 Molecular Formula =C₁₆H₂₂O₈</p> </div>				

Abb. 44: Analyseauftrag Symrise (2)

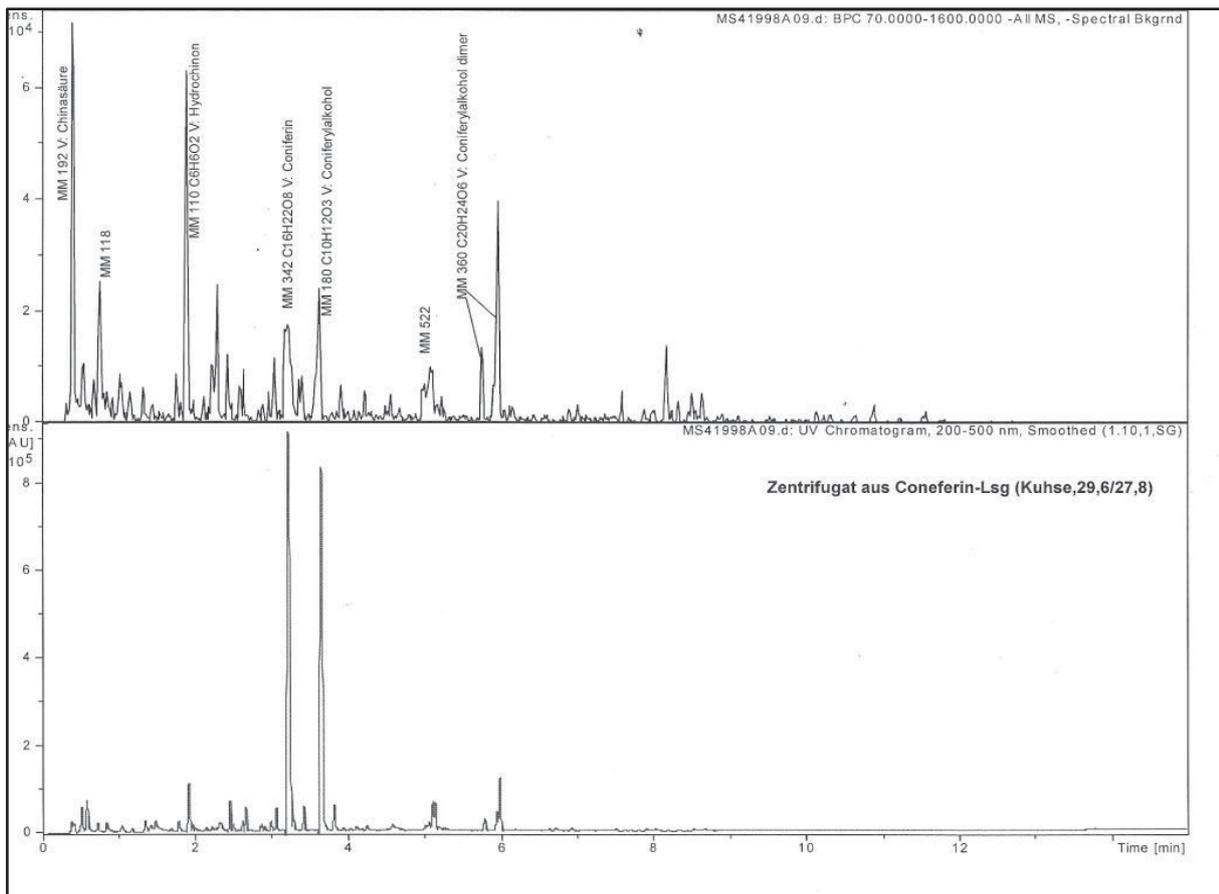


Abb. 45: HPLC/MS-UV-Chromatogramm (2)

7.4.2.6 Auswertung

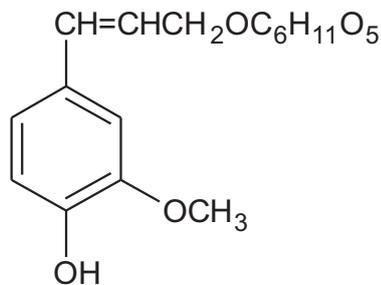
Das Muster enthielt nach einer vorläufigen Auswertung des LC/MS-Experimentes im wesentlichen Coniferin (MM=342 g/mol, $C_{16}H_{22}O_8$) und Coniferylalkohol (MM=180 g/mol, $C_{10}H_{12}O_3$) neben Chinasäure (MM=192 g/mol), Hydrochinon (MM=110 g/mol), Coniferylalkohol dimer (MM=360 g/mol, $C_{20}H_{24}O_6$) und 2 weitere Verbindungen mit den Molmassen MM=118 g/mol und MM=522 g/mol. Das Sediment zeigte ein identisches Chromatogramm - wohl durch anhaftendes Zentrifugat - und zusätzlich ein Disaccharid (MM=342 g/mol, $C_{12}H_{22}O_{11}$). Eine Bestätigung der Inhaltsstoffe gegen Referenzsubstanzen wurde nicht durchgeführt.

7.4.2.7 2. Auswertung

Im Forschungslabor von Symrise wurden anschließend Sediment und Zentrifugat weiter aufgearbeitet mit dem Ziel, durch eine RP-

Chromatographie (s.Abb. 46 - 48) das vermutete Coniferin weiter anzureichern und zu einem Kristallisat zu gelangen. Am Ende des Trennvorganges konnte zwar ein Feststoff in einer Reinheit von ca. 90% analysiert werden, hierbei handelte es sich dabei laut NMR (s.Abb. 50) aber nicht um das nach der LC/MS-Messung vorgeschlagene Coniferin, sondern um ein isomeres Glucosid Isoconiferin (der Zucker sitzt nicht am Phenol, sondern am Allylalkohol). Ob das isolierte Isoconiferin bereits zu der LC/MS-Messung in der Probenlösung bzw. originär in dem frischen Fichtensaft vorlag, wurde nicht abschließend geklärt. Isoconiferin wurde bereits in der Fichte (*Picea abies*) beschrieben²⁷.

7.4.2.8 Strukturformel



Glucosid

Formel 12: Isoconiferin

²⁷ (Pan, Hefeng; Lundgren, Lennart N.; PYTCAS; Phytochemistry (Elsevier); English; 39; 6; 1995; 1422 – 1428; ISSN: 0031 – 9422)

7.4.2.9 Versuchsprotokoll

<p>Projekt: <u>Coniferin aus Fichtensaft</u></p> <p> <u>Flash-Chromatographie von Fichtensaft (Kuhse, 29.6/27.8) an RP-18-Phase</u></p> <p><u>Versuchsbeschreibung:</u></p> <p>1. Zentrifugation</p> <p>Das trübe Muster 29.6/27.8 wurde zunächst zentrifugiert. Das Zentrifugat und das feuchte Sediment wurden via LC/MS analysiert.</p> <p>Die Zusammensetzungen der Proben waren laut UV-Chromatogramm sehr ähnlich. <u>Ein Molekül mit der molekularen Zusammensetzung identisch zu Coniferin wurde im Sediment nicht angereichert.</u></p> <p><u>Das Sediment konnte in verschiedenen Lösungsmitteln (Acetonitril, Methanol, Wasser) nicht vollständig gelöst werden. Der Verdacht liegt deshalb nahe, dass nur die Restfeuchte im Sediment die entsprechende Zusammensetzung aufwies.</u></p> <p>LC/MS: MS41997A09 (Sediment), MA41998A09 (Zentrifugat)</p> <p>2. Vortrennung an einer RP-18-Phase</p> <p>Das Sediment und das Zentrifugat wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zähflüssige Rückstand (ca. 12 g) wurde mit etwas Wasser und Ethanol verdünnt und auf die Säule aufgetragen. Es wurden 20 ml-Fractionen genommen. Die Fractionen wurden per DC analysiert und je nach ihrer Zusammensetzung vereinigt und eingeeengt.</p> <p>Auswertung:</p> <p>Die Fraction Ba 091 212 SC Fr. 1-3 wog 8,73 g. Sie enthielt laut LC/MS Chinasäure, verschiedene Zucker. Moleküle mit der <u>molekularen Zusammensetzung identisch zu Coniferin und Coniferylalkohol wurden nicht detektiert.</u></p> <p>LC/MS: MS42148A09</p> <p>Die Fraction Ba 091 212 SC F. 4-15 wog 2,1 g. Sie enthielt laut LC/MS Chinasäure, verschiedene Zucker, Dihydroxybenzoesäure, Brenzcatechin und viele kleinere Verunreinigungen. <u>Laut LC/UV war ein Molekül mit einer molekularen Zusammensetzung identisch zu Coniferin das Hauptprodukt.</u></p> <p>LC/MS: MS42147A09</p> <p>Die Fraction Ba 091 212 SC Fr. 18-32 wog 0,2 g. <u>Sie enthielt laut LC/UV hauptsächlich Coniferylalkohol.</u></p> <p>LC/MS: MS42149A09</p>

Abb. 46: Versuchsprotokoll 1 (Symrise)

3. Haupttrennung an einer RP-18-Phase

Die Fraktion **Ba 091 212 SC Fr. 4-15** wurde mit 3 ml Laufmittel (Wasser/EtOH, 4:1) verdünnt und auf die Säule aufgetragen. Es wurden 20 ml-Fractionen genommen. Die Fraktionen wurden per DC analysiert und je nach ihrer Zusammensetzung vereinigt und eingengt.

Auswertung:

Die Fraktion **Ba 091 212 SC2 Fr. 2-5** wog 1,32 g. Sie enthielt laut LC/MS Chinasäure, verschiedene Zucker und andere Verbindungen. Verbindungen mit einer molekularen Masse wie Coniferin und Coniferylalkohol wurden nicht detektiert.

LC/MS: **MS42153A09**

Die Fraktion **Ba 091 212 SC2 Fr. 6-9** wog 0,11 g. Sie enthielt laut LC/MS verschiedene Zucker und viele andere Verbindungen. Laut LC/UV war eine Verbindung mit einer molekularen Zusammensetzung identisch zu Coniferin die Hauptverbindung.

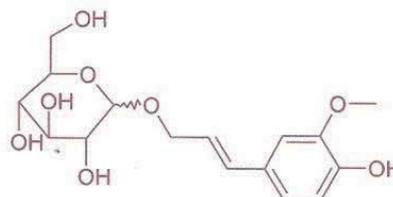
LC/MS: **MS42154A09**

Die Fraktion **Ba 091 212 SC2 Fr. 10-15** wog 0,31 g. Sie enthielt laut LC/MS wenig Disaccharid, Brenzcatechin, Brenzcatechin-glucosid und Coniferin. Laut LC/UV war eine Verbindung mit einer molekularen Zusammensetzung identisch zu Coniferin die Hauptverbindung.

LC/MS: **MS42155A09**

Die Fraktionen **Ba 091 212 SC2 Fr. 6-9** und **Ba 091 212 SC2 Fr. 10-15** wurden in Methanol gelöst, vereinigt und am Rotationsverdampfer eingengt. Die resultierende Fraktion **Ba 091 212 SC2 Fr. 6-15** wog 0,35 g und bildete einen erstarrten Schaum, den man verreiben konnte. Der Feststoff bestand laut NMR nicht aus Coniferin. Laut NMR bestand der Feststoff zu über 90% aus 2-[(E)-3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-allyloxy]-6-hydroxymethyl-tetrahydro-pyran-3,4,5-triol (siehe Formel).

Molecular Weight = 342.35
Molecular Formula = C₁₆H₂₂O₈



LC/MS: **MS42257A09**

NMR-Vorgang: **3507464**

5. Chromatographische Parameter

Flash-Chromatographie:

Chromatographie-
anlage: Biotage Flash 40 mit Kartusche 40 x 150 mm

Stationäre Phase: 120 g POLYGOPREP 60-80 C18 (Macherey-Nagel)

Abb. 47: Versuchsprotokoll 2 (Symrise)

Mobile Phase: Wasser/Ethanol (4:1)
Arbeitsdruck: 1 bar (14,5 PSI)

DC-Chromatographie:

Stationäre Phase: DC-Folien Merck RP-18 F₂₅₄, Zuschnitte 6 x 6 cm
Mobile Phase: Wasser/Ethanol (4:1)
Detektion: UV-Licht (254 nm), Cer(IV)-sulfat/Molybdänphosphorsäure-Reagenz (Blaufärbung)
Rf-Werte: Disaccharid = 0,95, Coniferin = 0,37, Coniferylalkohol = 0,175

6. Abbildungen

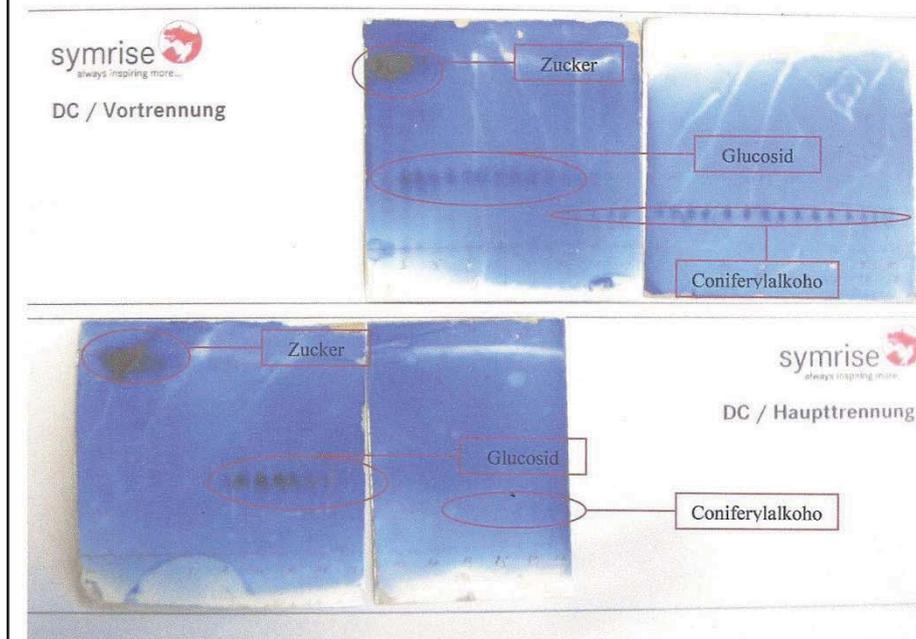


Abb. 48: Versuchsprotokoll 3 (Symrise)

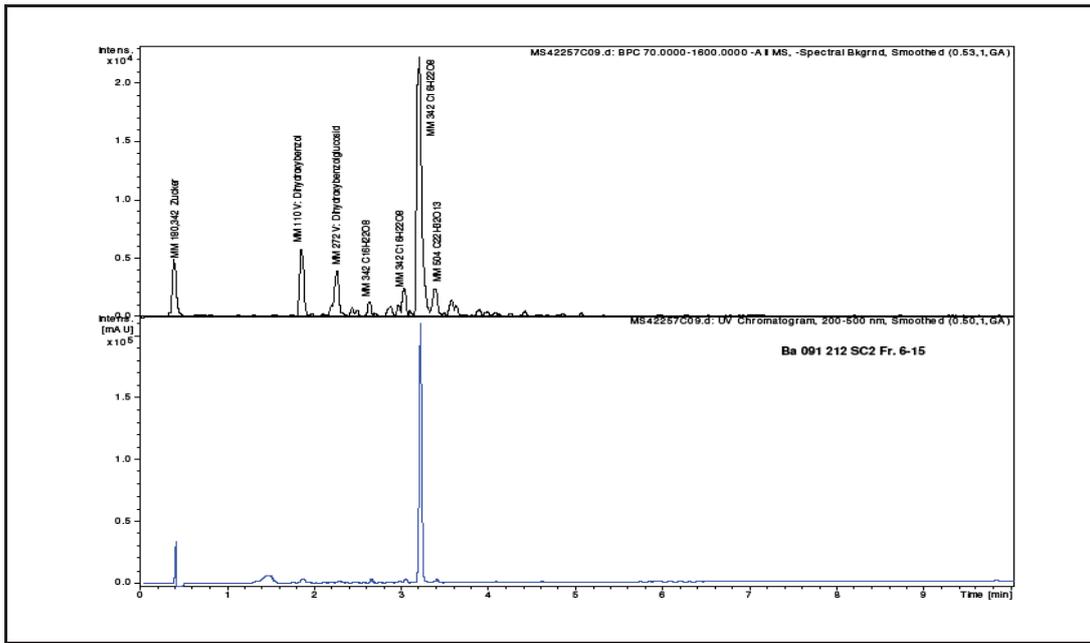


Abb. 49: LCMS-Isoconiferin (Symrise)

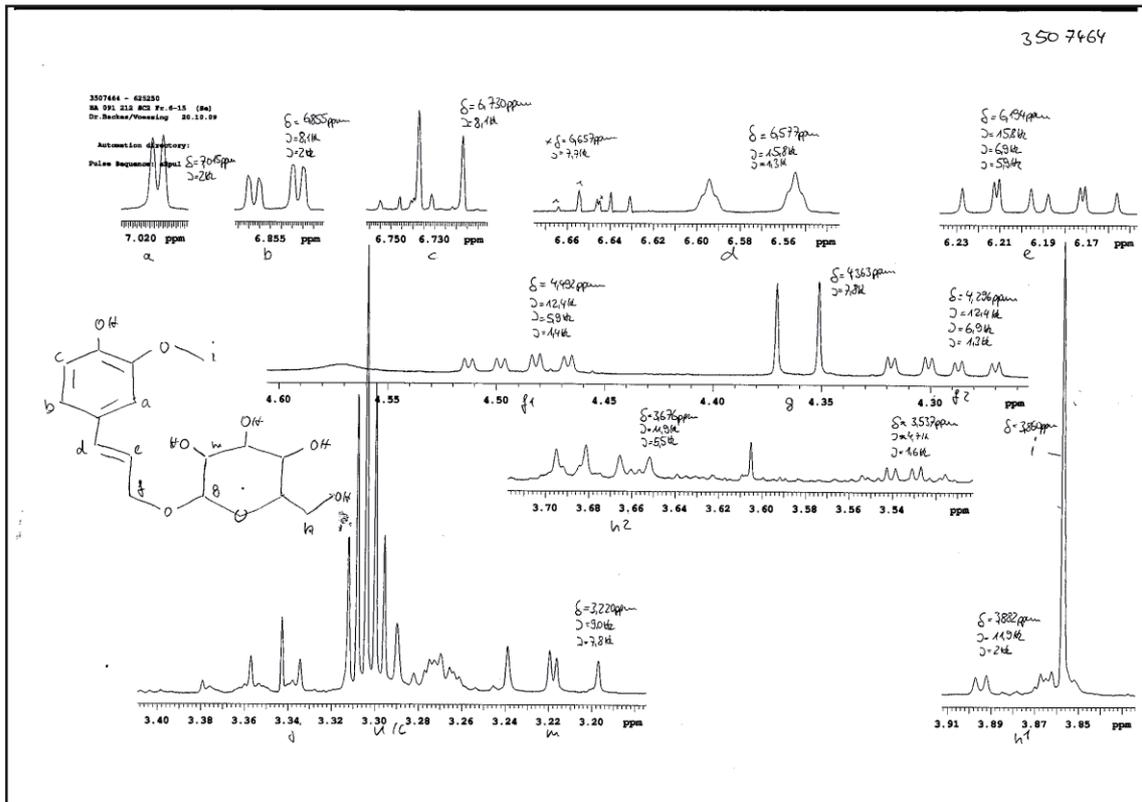


Abb. 50: HNMR Isoconiferin (Symrise)

7.4.3 Versuch 3: Gewinnung von Coniferin

7.4.3.1 Geräte

Wasserbad, Kristallisierschale

7.4.3.2 Chemikalien

Fichtensaft

7.4.3.3 Sicherheitsvorschriften

Tragen von Schutzhandschuhen und Schutzbrille

7.4.3.4 Durchführung

Früher erfolgte die Gewinnung von Coniferin durch Kristallisation aus einer konzentrierten Fichtensaft-Lösung, wobei die Abtrennung der Kristalle von dem anhaftenden flüssigen Zucker sicher für den Laboranten eine schwierige Aufgabe war. Die Löslichkeit von Coniferin in kaltem Wasser ist gering, in heißem Wasser dagegen gut. Das Aufkonzentrieren des Fichtensaftes erfolgte schonend in einem Wasserbad (s.Abb. 51 – 52).



Abb. 51: Eindampfen (3)



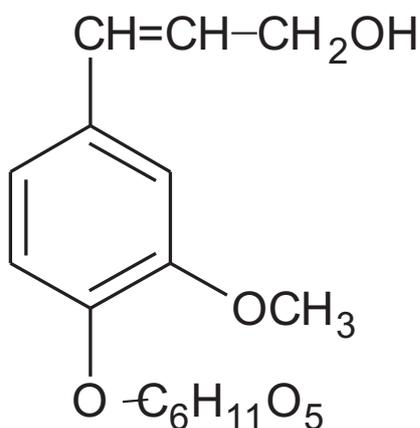
Abb. 52: Konzentrat (3)

Es wurde die wässrige Lösung auf 1/5 eingedampft und ein Konzentrat von ca. 40 ml erhalten.

Die konzentrierte Lösung, die sich etwas brauner verfärbt hatte, wurde anschließend in eine Kristallisierschale gegeben und zwei Wochen im Kühlschrank gelagert.

Dabei kam es nicht zur Kristallisation, obwohl theoretisch ca. 1 Gramm Coniferin enthalten sein sollte. Wahrscheinlich hatte der anhaftende sirupartige Zucker eine Kristallisation verhindert (Honig-Effekt). Einige Tropfen des Konzentrates dagegen, die in einem kleinen Becherglas trockneten, führten zu winzigen Kristallstrukturen:

7.4.3.5 Strukturformel



Formel 13: Coniferin

7.4.3.6 Die historische Synthese von Vanillin aus Coniferin

Die Schüler erhalten zunächst die historische Vorschrift zu diesem ältesten Verfahren, bei dem letztlich Fichtenholz als Rohstoffbasis zur Herstellung von Vanillin diente.

Aufgrund der heutigen Einstufung von Kaliumdichromat und der Bedenken des Einsatzes im Chemieunterricht an allgemeinbildenden Schulen wird auf die Durchführung dieses Experimentes verzichtet und ein anderer Schulversuch vorgeschlagen, der ebenfalls von der Rohstoffbasis Holz abzuleiten ist, wenn auch in chemisch vorbehandelter Stufe.

7.4.4 Versuch 4: Vanillin aus Ligninsulfonsäure

Heutzutage wird Vanillin zu einem geringen Anteil großtechnisch aus Sulfitablaugen der Papierindustrie hergestellt, die überwiegend Ligninsulfonsäuren enthalten.

Dieses Verfahren wurde bereits 1942 von Pearl [88] entdeckt, der zur Oxidation Kupferhydroxid erfolgreich einsetzte und als Patent anmeldete zwecks großtechnischer Produktion.

Blume [89] entwickelte daraus abgeleitet den folgenden Schulversuch.

7.4.4.1 Hinweis

„Unter Schulbedingungen kann Vanillin nur schwer als Reinstoff isoliert werden. Zum Nachweis seiner Bildung und zur Identifizierung dient die Geruchsprobe. Bei der Reaktion fällt Vanillin zunächst als nicht verdampfendes und daher geruchloses Phenolat an. Wenn man das duftende Phenol durch Ansäuern freisetzen will, entsteht dabei gleichzeitig stechend riechendes Schwefeldioxid. Deshalb darf man nur pH 8 einstellen, was völlig ausreicht, da der pKs-Wert von Vanillin bei 10 liegt.“

7.4.4.2 Geräte

Zweihalskolben (100 ml), Rückflußkühler, Heizpilz, Magnetrührer, Bechergläser, Pipetten, Uhrgläser, Indikatorpapier

7.4.4.3 Chemikalien

Ligninsulfonsäure Natriumsalz (Xi), Natriumhydroxid (C), Kupfersulfat (Xi), Salzsäure (w = 20%), Diethylether (F+)

7.4.4.4 Durchführung

„Man löst 10 g Natriumhydroxid unter Rühren portionsweise in 20 ml destilliertem Wasser. Außerdem werden 12,5 g Kupfersulfat in 50 ml Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden unter Rühren zusammengegeben. Das zunächst ausfallende Kupferhydroxid löst sich beim Erwärmen wieder auf. Dann werden portionsweise 5 g Ligninsulfonsäure zugegeben. Man

kocht die Reaktionsmischung unter Rückfluss. Nach etwa einer Stunde werden 5 ml der Mischung entnommen. Man lässt etwas abkühlen und stellt mit Salzsäure vorsichtig auf einen pH-Wert um 8 ein. Man bemerkt dabei einen deutlichen Geruch nach Vanillin. Man kann die auf pH 8 eingestellten Proben auch mit Diethylether extrahieren. Dazu gibt man zu 5 ml der Probe 20 ml Diethylether und schüttelt sie gut aus. Die organische Phase mit dem Vanillin saugt man mit einer Pipette ab und gibt sie auf ein Uhrglas. Im Abzug lässt man den Ether verdunsten. Zurück bleibt ein intensiv nach Vanillin riechender Film.“ [89]

7.4.4.5 Reaktionsgleichung

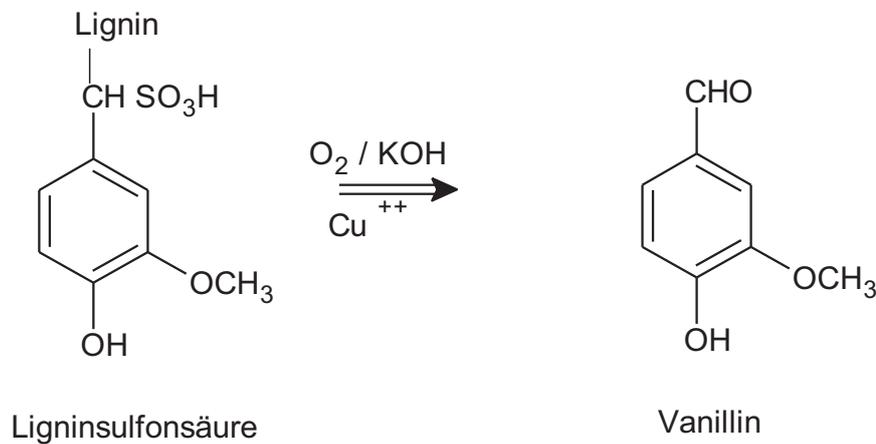


Abb. 53: Vanillin-Synthese/Schulversuch Blume

7.4.4.6 Entsorgung

Schwermetallabfall

Der Schulversuch wurde ergänzt durch eine gaschromatographische Produktkontrolle und veröffentlicht von K. Sommer et al. [90].

Schon frühzeitig hatte man bereits im 19. Jahrhundert mit dem Nelkenöl eine günstige Rohstoffbasis für eine weitere Vanillin-Synthese gefunden. Nelkenöl enthält bis zu 92% Eugenol, dieses konnte man leicht in das Isomere Isoeugenol überführen und dadurch bessere Ausbeuten erhalten.

Unter schulischen Bedingungen bieten sich zwei Synthesen für Vanillin an, das nachgestellte historische „Nitroverfahren“ und das von Pfeifer et al. beschriebene Ozon-Verfahren.

7.4.5 Versuch 5: Vanillin aus Isoeugenol

7.4.5.1 Hinweis

Es handelt sich hier um die Nachstellung eines historischen Industrie-Verfahrens, bei dem zur Oxidation Nitro-benzol-sulfonsäure eingesetzt wurde. Es wurde 1901 von A. Bischler in der Ciba entwickelt und beruht auf der Beobachtung, dass eine alkalische Lösung von Isoeugenol durch Nitrobenzol oder andere Nitroverbindungen zu Vanillin oxidiert wird, wobei Essigsäure und Anilin entstehen.

Die Schüler haben die Möglichkeit, anhand der vorliegenden Quelle vom U.S.-Patentamt [61] den folgenden Versuch vom Text her zu begleiten bzw. vorzubereiten.

Da die präparative Darstellung von Vanillin unter schulischen Bedingungen schwierig ist, wird auch hier als Nachweis die Geruchsprobe vorgeschlagen, zumal der Vanille-Geruch sich als sehr typisch darstellt.

7.4.5.2 Geräte

Rundkolben (1000 ml), Rückflusskühler, Heizpilz, Magnetrührer, Bechergläser, Scheidetrichter, Nutsche, Saugflasche, Rundfilter, Rotationsverdampfer, Kristallisier-Schale

7.4.5.3 Chemikalien

Isoeugenol (Xn=gesundheitsschädlich), Kaliumhydroxid (C=ätzend), Natrium-3-Nitro-benzolsulfonat (Xn=gesundheitsschädlich) (Xi=reizend), Diethylether (F+=hochentzündlich), verd. Schwefelsäure (C=ätzend), Natriumhydrogensulfit-Lsg (w=0.28) (C=ätzend)

7.4.5.4 Sicherheitsvorschriften

Tragen von Schutzhandschuhen und Schutzbrille, Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden

7.4.5.5 Durchführung

In einem 1l-Rundkolben werden 43g Kaliumhydroxid in 224 ml Wasser unter Rühren gelöst und 31 g Isoeugenol hinzugefügt.

Danach gibt man noch 50 g Natrium-3-nitrobenzolsulfonat unter weiterem Rühren hinzu.

Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden am Rückfluss gekocht (s.Abb. 54) und nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

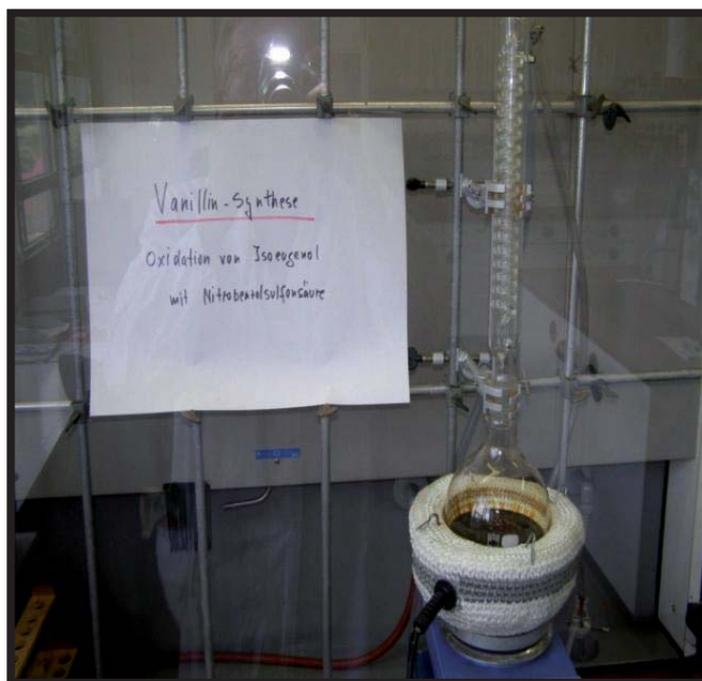


Abb. 54: Vanillin-Synthese (3)

Die wässrige dunkel gefärbte Reaktionslösung muss nun mehrfach mit Diethylether ausgeschüttelt werden. Die vereinigten Etherphasen sind dann gelb gefärbt und müssen zur Abtrennung bzw. Reinigung mit wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung ausgeschüttelt werden.

Dabei bildet sich das Additionsprodukt nach einiger Zeit als kristalliner Niederschlag. Dieser wird abgenutscht und mit Diethylether nachgewaschen.

Nach dem Lösen der Kristalle in verdünnter Schwefelsäure bildet sich eine Ölschicht, die erneut mit Diethylether ausgeschüttelt wird.

Nach dem Trocknen der etherischen Phase mit Natriumsulfat wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers die Hauptmenge Diethylether abdestilliert und die Restlösung in eine Kristallisier-Schale überführt und diese dann in den Abzug zum Verdampfen des restlichen Lösungsmittels gegeben. Es verbleibt ein öliger Rückstand, der nach einiger Zeit in feinen, weißen Nadeln (s.Abb. 55) auskristallisiert und intensiv nach Vanille riecht.



Abb. 55: Vanillin-Kristalle (3)

7.4.5.6 Reaktionsgleichung

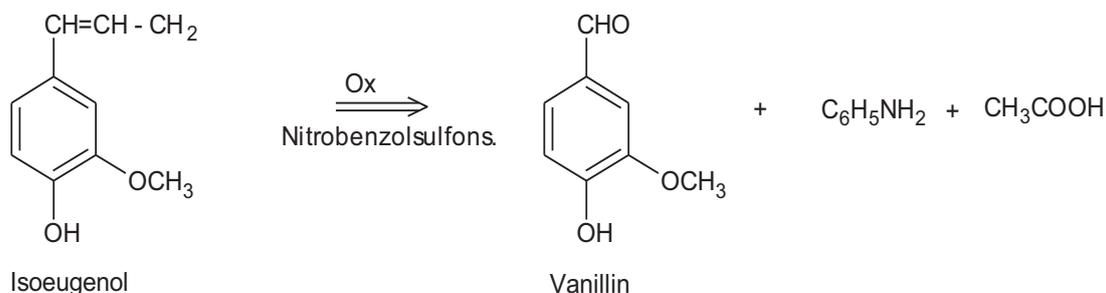


Abb. 56: Vanillin-Synthese/Schulversuch Kuhse

7.4.6 Versuch 6: Vanillin aus Isoeugenol durch Ozonolyse

7.4.6.1 Hinweis

Zur Oxidation der Allylgruppe beim Eugenol zur Aldehydgruppe beim Vanillin hatte man viele Oxidationsmittel im Laufe der Weiterentwicklung erprobt. Es zeigte sich, dass es von der Ausbeute her sehr viel günstiger war, wenn man die Allylgruppe vorher in die Propenylgruppe umlagert, was durch Erhitzen mit Alkali geschehen konnte. Somit gelangte man also zum Isoeugenol.

Bei der Erprobung der diversen Oxidationsmittel konnte man auch erfolgreich Ozon einsetzen (siehe auch Otto und Verley, DRP 97620, 1895).

Die Schüler haben die Möglichkeit, anhand der vorliegenden Quelle vom Kaiserlichen Patentamt den folgenden Versuch [91] [92] vom Text her zu begleiten bzw. vorzubereiten.

7.4.6.2 Geräte

Ozonisator, PVC-Schläuche, Gefäß mit Eis- und Kochsalzlösung, Wasserstrahlpumpe, Rotationsverdampfer

7.4.6.3 Chemikalien

Isoeugenol, Chloroform (Xn), Kaliumjodid-Stärke-Lösung, Diethylether (F+)

7.4.6.4 Durchführung

„Man füllt in eine Waschflasche (A) 50 ml Chloroform und löst darin 100 mg Isoeugenol. Durch diese Lösung leitet man ein Sauerstoff-Ozon-Gemisch. Dabei ist die Waschflasche durch Einstellen in eine Eis-Kochsalzlösung stark zu kühlen (-10°C bis -20°C). An die Waschflasche (A) ist eine zweite Waschflasche (B) angeschlossen. Sie enthält 1% Kaliumjodid-Stärke-Lösung (w=1%) und dient zur Beseitigung von nicht umgesetzten giftigem Ozon. Aus dem Reaktionsansatz werden ca. 5 ml entnommen und das erhaltene Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird mit 3 ml Wasser zur Entfernung von

Wasserstoffperoxid und Acetaldehyd-Resten versetzt und mit 3 ml Diethylether extrahiert. Bereits nach kurzer Zeit bemerkt man beim Öffnen der Waschflasche (A) Vanille-Geruch, etwas später tritt in Waschflasche (B) eine Blaufärbung durch die Jod-Stärke-Reaktion auf [91].“

7.4.6.5 Reaktionsgleichung

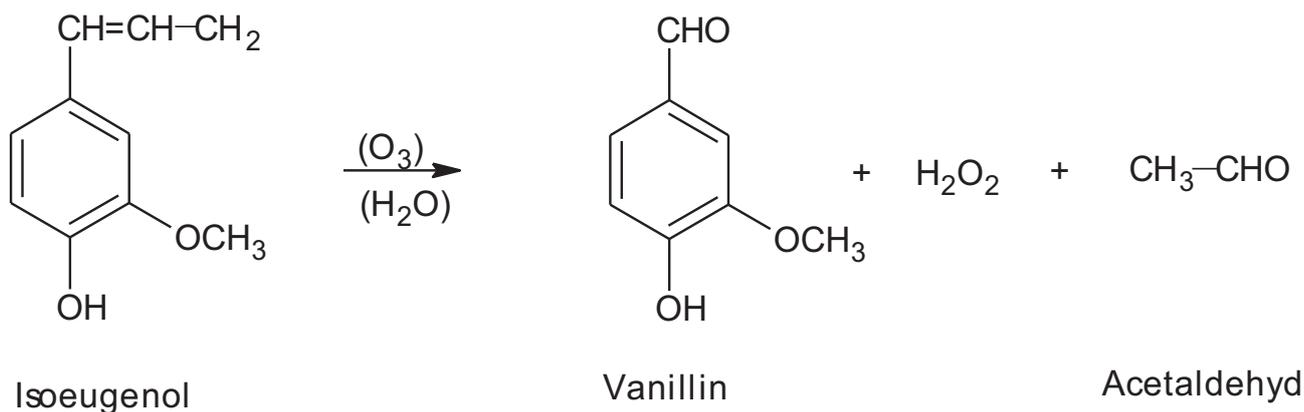


Abb. 57: Vanillin-Synthese / Schulversuch Pfeifer

7.5 Versuche mit Vanillin

Dem Arbeitskreis K. Sommer et al. [90] ist es zu verdanken, dass inzwischen ein weiterer experimenteller Zugang für die Schulchemie zum Thema Vanillin erschlossen werden konnte.

Es werden Versuche angeboten zur Strukturaufklärung von Vanillin und dabei Tests durchgeführt auf die phenolische Gruppe (A), die Aldehydgruppe (B), die Methoxygruppe (C) und die Bestimmung des pH-Wertes (D). Desweiteren wird eine Veresterung versucht (E).

Der saure Charakter von Vanillin lässt die Schüler zunächst vermuten, dass eine Carboxylgruppe vorliegt, deshalb der Versuch einer Veresterung (E) nach dem Ausschussverfahren.

Versuch	Reaktion von Vanillin mit ...	Ergebnis
A	Eisen(III)-chlorid-Lösung	Blaufärbung/Komplexbildung
B	Schiff'scher Lösung	Rotfärbung
C	Phloroglucin	Rotfärbung
D	pH-Indikator	Rotfärbung, pH=4
E	Ethanol und Schwefelsäure	Keine Veresterung

Tabelle 7: Schulversuche Vanillin

Schließlich wurden auch Versuche entwickelt, um die Zusammensetzung von Lebensmitteln wie Vanillezucker und Vanillinzucker zu ermitteln. Dabei bieten sich folgende Untersuchungsmethoden an:

Qualitativer Nachweis von Vanillin in Vanilleschote, Vanillezucker und Vanillinzucker mittels dünnschichtchromatographischer Untersuchung. Quantitative Bestimmung von Vanillin in Vanillinzucker mittels alkalimetrischer Titration.

8 Dokumente

A Coniferin-Gewinnung [25]

B Patent Vanillin-Synthese mit Ozon (DRP 97620)

C Patent Vanillin-Synthese mit Nitrobenzol [61]

Kubel: Coniferin.

243

XXXII.

Coniferin, ein Glucosid aus dem Cambialsafte der Nadelhölzer.

Von

Dr. W. Kubel.

Bei seinen Untersuchungen der Cambialsäfte fand Forst-rath Th. Hartig in dem Cambialsafte der Nadelhölzer einen Salicin ähnlichen krystallisirenden Körper, welchen derselbe mir zur weiteren Untersuchung überliess.

Dieser Körper, zur Gruppe der Glucoside gehörend, scheint in allen Coniferen vorzukommen, bisher wurde er gewonnen aus *Abies excelsa*, *pectinata*, *Pinus Strobus*, *Cembra*, *Larix europaea*, in einigen anderen wurde sein Vorkommen durch seine charakteristische Reaction festgestellt.

Von seinem Vorkommen wurde ihm der Name *Coniferin* gegeben*).

Sehr leicht gewinnt man das Coniferin aus dem Cambialsafte genannter Coniferen. Cambialsaft nennt Hartig die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn zur Zeit der Holzbildung die Bäume gefällt und entrindet werden, das auf der Oberfläche des Holzes zurückbleibende Cambium mittelst Glasscherben abgeschabt und die abgeschabte Masse ausgepresst wird. Durch Aufkochen des auf diese Weise von Nadelhölzern erhaltenen trüben Saftes wird darin enthaltenes Eiweiss coagulirt, wodurch zugleich die im Saft suspendirten Körnchen (Zellkerne, Stärkemehl etc.) niedergeschlagen werden. Der durch Filtriren nun leicht klar zu erhaltende Saft von süssem, schwach bitterlichem Geschmack wird auf etwa $\frac{1}{5}$ seines Volumens eingedampft, worauf sich nach dem Erkalten eine grosse Menge Coniferin in zarten spiessförmigen Krystallen ausscheidet. Durch Abpressen lässt sich der anhängende sehr süss schmeckende Syrup, der einen dem Rohrzucker sehr nahe stehenden Zucker enthält, ziemlich voll-

*) Der anfangs gewählte Name „Abietin“ wurde verlassen, da denselben schon ein aus dem Strassburger und Canadischen Terpentin gewonnenes Harz führt.

244 Kubel: Coniferin.

ständig entfernen; die gelblich gefärbten Krystalle werden wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle, auch aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Das reine Glucosid bildet weisse, seidengänzende äusserst zarte, scharf zugespitzte Nadeln, seltener tritt es in kleinen warzenförmigen Massen auf, welche aus concentrisch gruppirten Spiesschen bestehen. Die Krystalle enthalten Krystallwasser und verwittern in trockener Luft, bei 100° C. verlieren sie das Wasser vollständig.

Das Coniferin schmilzt bei 185° C. und erstarrt glasig, bei höherer Temperatur bräunt es sich und verkohlt schliesslich unter Entwicklung von Caramelgeruch, zugleich mit einem eigenthümlichen aromatischen Beigeruch.

Zur Analyse wurde Coniferin, aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnen, verwandt. Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (mittelst Kupferoxyd) wurden die Krystalle vorher bei 100° C. entwässert.

I. 0,254 Grm. Coniferin aus *Pinus Larix* gaben:
0,517 Grm. $\text{CO}_2 = 0,141$ Grm. C und $0,145 \text{ H}_2\text{O} = 0,0161$ H.

II. 0,221 Grm. Coniferin aus *Pinus Strobus* gaben:
0,451 Grm. $\text{CO}_2 = 0,123$ Grm. C und $0,127 \text{ H}_2\text{O} = 0,01411$ H.

III. 0,246 Grm. Coniferin aus verschiedenen Nadelhölzern gemischt gaben:
0,505 Grm. $\text{CO}_2 = 0,13772$ Grm. C und $0,141 \text{ H}_2\text{O} = 0,01566$ H.

IV. 0,225 Grm. desselben Coniferin gaben:
0,462 Grm. $\text{CO}_2 = 0,126$ Grm. C und $0,132 \text{ H}_2\text{O} = 0,01466$ H.

V. 0,251 Grm. desselben Coniferin gaben:
0,514 Grm. $\text{CO}_2 = 0,14018$ Grm. C und $0,143 \text{ H}_2\text{O} = 0,01588$ H.

1) 0,592 Grm. des krystallisirten Coniferins verloren
beim Erhitzen auf 100° C. 0,056 Grm. H_2O
2) 1,027 Grm. verloren 0,098 " "
3) 0,570 Grm. " 0,054 " "

Die Untersuchung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat.

Die der gefundenen Zusammensetzung am besten entsprechende Formel ist



Kubel: Coniferin.

245

	Ber.	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	56,25	55,51	55,65	55,98	56,0	55,85
Wasserstoff	6,25	6,33	6,38	6,36	6,51	6,32
Krystallwasser	9,54	—	—	9,45	9,54	9,47

In kaltem Wasser ist das Coniferin wenig löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich 0,51 p.C. (wasserfrei), kochendes Wasser löst dasselbe dagegen sehr reichlich. In starkem Weingeist ist die Löslichkeit sehr gering, Aether wirkt nicht lösend.

Die wässrige Lösung hat einen schwach bitteren Geschmack und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links, sie giebt mit essigsauerm Bleioxyd, Bleiessig, Natronlauge, Eisenchlorid weder Niederschlag noch Färbung. Beim Kochen der Lösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht sehr bald eine starke Trübung durch Ausscheidung eines harzartigen Körpers von schwach bläulicher Färbung, zugleich entwickelt sich ein höchst angenehmer Vanillegeruch. Der Niederschlag hat nach dem Trocknen eine dunklere Farbe, er löst sich in Natronlauge mit schwach gelblicher Farbe, durch Zusatz von Säuren wird er aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Beim Erhitzen entwickelt derartige Körper abfiltrirte Flüssigkeit dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und der darin enthaltene Zucker lässt sich leicht durch die Trommer'sche Probe nachweisen.

Ausgezeichnet ist das Coniferin durch eine sehr charakteristische Reaction. Wie Salicin concentrirte Schwefelsäure roth färbt, so wird die Schwefelsäure durch Coniferin dunkelviolett gefärbt. Auf Zusatz von wenig Wasser zu dieser Lösung entsteht ein Niederschlag, durch welchen die Flüssigkeit indigoblau gefärbt erscheint, offenbar derselbe Niederschlag, welcher sich auch beim Kochen der wässrigen Lösung des Coniferins mit verdünnten Säuren bildet; getrocknet zeigt letzterer dieselbe Reaction mit Schwefelsäure.

Concentrirte Salzsäure löst das Coniferin in der Kälte ohne Färbung, beim Erwärmen und Verdampfen der Lösung tritt jedoch sogleich der intensiv blau gefärbte Niederschlag auf.

Eigenthum
des Kaiserlichen
Patentamts.

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 97620 —

KLASSE 12: CHEMISCHE VERFAHREN UND APPARATE.

AUSGEGEBEN DEN 7. MAI 1898.

MARIUS OTTO UND ALBERT VERLEY IN COURBEVOIE B. PARIS.

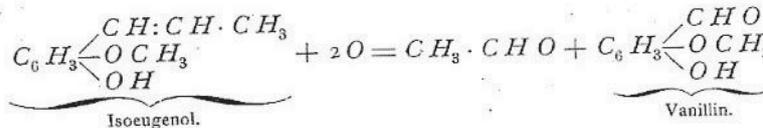
Verfahren zur Ueberführung der C_3H_5 -Gruppe ($CH:CH \cdot CH_3$ oder $CH_2 \cdot CH:CH_2$)
aromatischer Kohlenstoffverbindungen in die Aldehydgruppe mittels Ozons.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 20. April 1895 ab.

Es wurde gefunden, daß Ozon auf gewisse Kohlenstoffverbindungen und speciell auf jene mit Benzolkern, welche die Seitenkette C_3H_5 enthalten, derart einwirkt, daß sie in Aldehydverbindungen übergeführt werden. Die erwähnte Seitenkette C_3H_5 kann in einer der beiden isomeren Formen $CH:CH \cdot CH_3$ und $CH_2 \cdot CH:CH_2$ vorhanden sein.

Es wurde zunächst dieses Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen, wie Vanillin, Heliotropin, Aubepin, angewendet.

Mit den Körpern, in welchen sich die Seitenkette in der Form $CH:CH \cdot CH_3$ befindet, wie z. B. beim Isoeugenol, Isosafrol, Anethol, vollzieht sich die Reaction, wie nachfolgend z. B. für das Isoeugenol angegeben ist.

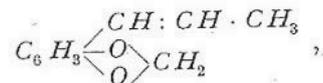


Bekanntlich war es bei den bisher bekannten Verfahren zur Darstellung von Vanillin nothwendig, die Phenolgruppe OH zu blockiren, d. h. mit einem Alkyl- bzw. Säurerest zu verbinden, um sie vor der Oxydation zu schützen, wenn die Gruppe C_3H_5 allein durch die Oxydationsmittel angegriffen werden sollte, während bei der Oxydation des Isoeugenols vermittelst Ozons die Wirkung des Oxydationsmittels sich vorzugsweise auf der Gruppe C_3H_5 vollzieht, d. h. nur letztere oxydirt wird, die Phenolgruppe OH dagegen unangegriffen bleibt.

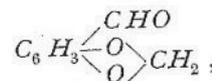
Es ist selbstverständlich, daß, wenn der Wasserstoff der Phenolgruppe OH substituirt wird, die Ueberführung des so erhältlichen Substitutionsproductes in substituirtes Vanillin sich auch vermittelst Ozons vollziehen läßt.

Behandelt man z. B. Kalium-Isoeugenol mit Ozon, so erhält man das Kaliumsalz des Vanillins, welches, mit einer Säure behandelt, freies Vanillin liefert.

Auf ähnliche Weise liefert Isosafrol

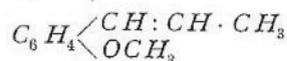


falls es mit Ozon oxydirt wird, Piperonal

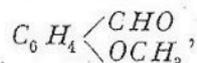


das in der Parfümerie mit Heliotropin bezeichnet wird.

Anethol

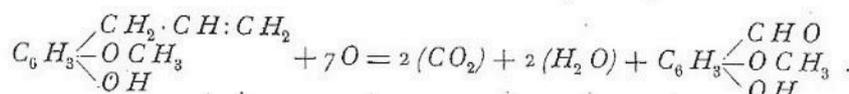


liefert ebenfalls durch Oxydation mit Ozon Anisal oder Anisaldehyd



das in der Parfümerie unter dem Namen Aubepin bekannt ist.

Die Oxydationen werden vorzugsweise unter Anwendung von Wärme vollzogen und ist es hierbei unnöthig, die zu oxydirenden Körper in einem größeren Quantum Flüssigkeiten aufzulösen, wie dies früher geschah, worin ein großer Vortheil des neuen Verfahrens liegt. In der That, wenn eine Oxydation vermittelst reiner Chromsäure oder Schwefelsäure und Kaliumchromat vollzogen wird, muß man im allgemeinen mit Massen



Hier kann auch wie beim Isoeugenol der Wasserstoff der Phenolgruppe OH vorher substituirt werden.

Im Nachstehenden sollen noch zwei typische Beispiele zur Ausführung des neuen Verfahrens beschrieben werden.

Beispiel I.

1 kg Eugenol wird in 5 kg Essigsäure aufgelöst und in ein Gefäß mit zwei Stützen gebracht, wovon einer mit einem bis beinahe zum Boden des Gefäßes hinabreichenden Rohr, das mit einem Ozon unter Druck enthaltenden Behälter in Verbindung steht, versehen ist. Nachdem die Temperatur des Gefäßsinhaltes auf 50° C. gebracht worden ist, läßt man 1 kg Ozon allmählig in das die essigsäure Eugenollösung enthaltende Gefäß einfließen und erhält hierbei die Temperatur dieser Lösung auf 50° C. Die durch die Einwirkung von Ozon auf Eugenol entstehenden Gase und Dämpfe (Kohlensäure und Wasserdampf) ziehen mit dem nicht polymerisirten Sauerstoff, der sich im Ozon befand, durch den zweiten Stützen des Gefäßes ab. Das im Gefäß verbleibende Vanillin wird, nach Abdestilliren der Essigsäure im Vacuum, in bekannter Weise in Form seiner Bisulfitverbindung isolirt.

Wird in diesem Beispiel das Eugenol durch eine äquivalente Menge Safrol bezw. Estragol

operiren, die 50 mal größer als jene des zu oxydirenden Körpers sind, aus welchen das Reactionsproduct nach vollendeter Reaction schwer zu isoliren ist.

Ozon, das dagegen stets mit einem Ueberschuß nicht polymerisirten Sauerstoffs verdünnt ist, kann auf den zu oxydirenden, in wenig Flüssigkeit aufgelösten Körper einwirken, ohne daß Gefahr für eine heftige Reaction vorhanden ist, so daß dort, wo früher Behälter von 50 l nöthig waren, jetzt mit dem neuen Verfahren ein Kolben bezw. Ballon von 6 l hinreichend ist.

Ist die Seitenkette C_3H_5 des zu oxydirenden Körpers in der Form $CH_2 \cdot CH:CH_2$ vorhanden, wie z. B. beim Eugenol, Safrol und Estragol, so reagirt Ozon auf ähnliche Weise, indem es Vanillin, Heliotropin oder Aubepin liefert.

So vollzieht sich z. B. für Eugenol die Reaction folgenderweise:

ersetzt, so wird statt Vanillin Heliotropin bezw. Aubepin erhalten.

Beispiel II.

1 kg Isoeugenol wird in 5 kg Essigsäure aufgelöst, in einen, wie im Beispiel I angegeben, construirten Behälter gebracht, und bei einer Temperatur von 50° C. wird 1 kg Ozon auf die essigsäure Isoeugenollösung einwirken gelassen. Der sich hierbei bildende Acetaldehyd zieht mit dem nicht polymerisirten Sauerstoff aus dem Gefäße ab, und das im Gefäß verbleibende Vanillin wird, wie im Beispiel I angegeben, isolirt.

Wird Isosafrol bezw. Anethol an Stelle von Isoeugenol verwendet, so wird, statt Vanillin, Heliotropin bezw. Aubepin erhalten.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Das Verfahren der Darstellung aromatischer Aldehyde durch Oxydation von Phenolen mit Allyl- oder Propenylseitengruppen mittels Ozons.
2. Die Darstellung von Vanillin, Piperonal (Heliotropin) und Anisal (Aubepin) aus Eugenol oder Isoeugenol, Safrol oder Isosafrol, Estragol oder Anethol nach dem Verfahren des Patent-Anspruchs 1 durch Einwirkenlassen von Ozon auf diese letzteren Körper in essigsaurer Lösung.

Patented Sept. 27, 1927.

1,643,804

UNITED STATES PATENT OFFICE.

RICHARD H. BOTS, OF SYRACUSE, NEW YORK.

PROCESS OF MANUFACTURING VANILLIN.

No Drawing.

Application filed January 25, 1926. Serial No. 83,728.

The most accepted and best known method for the making of vanillin consists in treating oil of cloves with potassium hydroxide at around 200° Cent. By this treatment the eugenol contained in the oil of cloves is transformed into a potassium compound of iso-eugenol. The iso-eugenol is then set free by the use of diluted sulphuric acid, and is extracted by the use of some solvent such as benzol. By distilling off the solvent the free iso-eugenol is obtained.

The further steps in the manufacture of vanillin as heretofore known consists, generally, in acetylating iso-eugenol and then oxidizing with some inorganic oxidizing agent such as ozone, potassium permanganate or dichromate, under varying conditions of temperature and sometimes with the addition of some other compounds which it is claimed facilitate the oxidizing action of the oxidizers used. Finally pure vanillin is obtained by using various processes generally used in the purification of chemical compounds.

My process is distinguished by the fact that it is not necessary to liberate the iso-eugenol from its potassium compound, and that the mass obtained by heating oil of cloves with potassium hydroxide at around 200° Cent. may be used directly in the further steps of the process.

My process is also distinguished by the fact that a nitro compound, such as nitrobenzol or mono nitro-toluol is used as an oxidizing agent. These nitro compounds, by giving up part of their oxygen, are themselves transformed into a very valuable product. For instance, in the case of nitrobenzol being used, the nitrobenzol, by giving up part of its oxygen, is transformed into azobenzol, a very valuable by-product which is easily and at small cost transformed into hydrazobenzol, which itself easily gives benzidine. It is a known fact that the most common method of obtaining hydrazobenzol consists in treating nitrobenzol with zinc dust in the presence of caustic soda. As is well known, zinc dust is a relatively expensive product. I avoid the use of zinc dust.

In my process nitrobenzol, by giving up its oxygen to iso-eugenol, is itself reduced to azobenzol, which can be easily transformed into hydrazobenzol without the use of the expensive zinc dust. In a similar

way, ortho-nitro-toluol, by giving up its oxygen, is itself transformed into azo-toluol, which can then be easily transformed into hydrazotoluol which, in turn, can be transformed into tolidine, all at a very small cost.

The oxidation of the combination of potassium with iso-eugenol by means of a nitro compound is greatly facilitated by the presence of an excess of an alkali such as sodium hydroxide. This oxidation is still further facilitated by first dissolving the potassium compound of iso-eugenol in an amino compound such as aniline or ortho-toluidine. A good way of operating is as follows:

The mixture of oil of cloves and potassium hydroxide which has been heated to around 205° Cent. is dissolved in an excess of aniline. The dissolving of the solid mass into the aniline is greatly accelerated by using moist aniline, such as aniline which has stood overnight in contact with water. When using absolutely dry aniline the solution is not completed after heating the mixture at 165-170° Cent. for 6 hours. If, however, moist aniline is used, the solution is completed in about 3 hours by keeping the mixture about 100° Cent. A large excess of aniline may be used for this operation.

When the solid mass has entirely entered in solution into the aniline, a good way of operating is to then add a strong solution of caustic soda in water and then distill off a great deal of the excess of aniline used. A satisfactory way of doing this is to raise the temperature of the mixture to about 125° Cent. and introduce a jet of steam over the top surface of the mixture. The steam which escapes is then condensed by means of a condenser and carries with it a great deal of aniline. This operation is very similar to a regular steam distillation, but differs from it in that it is not necessary to introduce the steam directly into the solution.

When the greater part of the excess aniline has distilled over, the mass, while still hot and before it has a chance to solidify, is drawn off into a covered apparatus having an efficient stirrer and containing an excess of cold nitrobenzol. Ortho-nitro-toluol may also be used.

If, after stirring the mixture thoroughly, the mass so obtained is set aside and let stand for several days at room temperature, it will be found that the iso-eugenol has

been transformed into vanillin and part of the nitro-benzol has been reduced to azo-benzol.

If, on the contrary, the mixture is heated to about 115° Cent. while the stirrer is still in operation, the reaction will take place suddenly and rather violently. Again isoeugenol will have been oxidized to vanillin and some nitro-benzol will have been reduced to azo-benzol.

The best way of operating is to keep the above mixture at 100° Cent. for about 2 hours, when the reaction will be practically complete and direct steam may be introduced. This will distill over the excess of aniline and of nitro-benzol. If it should happen that the reaction was not complete at the moment of introducing the steam, the reaction will still go on during the steam distillation. The distillate obtained will contain about equal parts of aniline and of nitro-benzol, according to the amounts of aniline and nitro-benzol used in the process.

When all the aniline and nitro-benzol has been distilled over, the mass, while still around 80° Cent. is drawn off into an open settling kettle. Enough water is added to ensure complete solution of the alkali compound with vanillin, and the mass is then allowed to cool down. The azo-benzol, which is insoluble in water, will settle to the bottom. The supernatant liquor is decanted, making sure that it does not contain any azo-benzol. The aqueous solution is concentrated and cooled down and the alkali combination with vanillin will crystallize out in reddish brown crystals. On separating these crystals from their mother liquors and treating them with sulphuric acid in an appropriate manner, crude vanillin is obtained. The mother liquors are in turn treated with sulphuric acid and worked up in an appropriate manner for the recovery of the vanillin contained in them.

From the foregoing it will be noted that, starting from oil of cloves and finishing with a solution of vanillin in a strong alkaline solution, there are three successive steps in the process:

1. Heating the mixture of oil of cloves and potassium hydroxide to around 205° Cent.

2. Dissolving the mass so obtained in an amino compound such as aniline, ortho-toluidine, then adding a strong caustic soda solution and recovering, by steam distillation, the greater part of the excess amino compound used.

3. Treating the mixture so obtained with a nitro-compound such as nitro-benzol, ortho-nitro-toluol; and then recovering by steam distillation the excess amino compound and nitro compound used.

In order to carry out successfully the first step it is essential that every particle of the

mass obtained should reach a temperature of about 205° Cent. Superheating should be avoided and access of the oxygen of the air should be prevented. A steel-jacketed kettle having a cover provided with the necessary holes should therefore be used. The bottom should be flat so that the mass will be a uniform layer of not more than three inches thick. The heating should be done preferably with some automatically controlled oil-heating system. It is best not to allow the temperature of the oil to exceed 210° Cent. Means should be provided for the admission of superheated steam near the cover of the kettle. This will permit expulsion of air and, in the second step of the operation, will allow the distillation of the excess aniline by means of steam. There should also be a bottom outlet.

Example: Into a kettle similar in construction to the one just described, introduce 55 pounds of potassium hydroxide (80%); add about 50 pounds of water. When the solution is complete, heating gently if necessary, add 100 pounds of oil of cloves. Heat gradually at first to about 125° Cent., then more rapidly to 210° Cent. Also introduce at the top of the kettle some superheated steam (preferably superheated to 205-210° Cent.).

Keep the temperature of the oil in the jacket at around 210° Cent. for about ½ hour to ¾ hour. Then cool the oil down to around 180° Cent. and, without shutting off the steam jet at the top of the kettle, introduce 400 to 500 pounds of aniline saturated with water. When all the aniline has been introduced shut off the steam jet. Keep the temperature of the aniline at about 100° Cent. for 3 hours. After that time open the manhole, taking the necessary precautions to prevent any aniline vapors escaping through the manhole, as aniline vapors when inhaled are deadly. By means of a small paddle make sure that all lumps are dissolved. When there are no lumps left add 100 pounds of a 50% caustic soda solution in water. Raise the temperature of the mass to around 125° Cent. Open the steam jet on top of the kettle; condense the vapors distilling over. Collect about 200 to 300 pounds of aniline. Stop the steam distillation. The total time required so far is 6 to 7 hours.

While still around 125° Cent. introduce the contents of the kettle into a covered kettle which is much larger, has an efficient stirrer and contains about 200 pounds of cold nitro-benzol. The temperature of the mixture then will be around 65° Cent. Heat the contents (using indirect steam) to 100° Cent. Watch the temperature carefully so that it shall not exceed 100° Cent. for two hours. After that time introduce direct steam until all the aniline and all the nitro-benzol has distilled over, or until, on taking some

of the distillate in a small beaker, orange crystals of azo-benzol can be seen. Cool down to around 80° Cent. Draw off in a settling kettle, where the azo-benzol is separated from the vanillin compound.

In a regular run and using oil of cloves containing 85% of eugenol, the yields of pure vanillin melting at 81.75° Cent. to 82° Cent. will be around 56 pounds or around 71.5% of the theoretical amount. There is also obtained about 60 pounds of crude azo-benzol which can be transformed into benzidine.

It will be seen that a mixture of about equal parts of aniline and intro-benzol is obtained. The aniline may be separated from the nitro-benzol by fractionation. It may also be deemed preferable to reduce the nitro-benzol contained in this mixture to aniline, as in a regular aniline manufacturing plant.

The advantages of my process over the known processes using oil of cloves as a starting point are:

1. Simplicity in operation.
2. Low cost of raw material used, besides the oil of cloves.
3. Practically no loss in raw materials, as the aniline and nitro-benzol are recovered. The potassium and sodium hydroxides used are transformed into the corresponding sulphates and these are the only raw materials which may be discarded.
4. There is some nitro-benzol which is transformed into azo-benzol. The yield of azo-benzol is about the same as that of vanillin; for each pound of vanillin produced there is produced about 1 pound of azo-benzol.

What I claim is:

1. The process of oxidizing a carbon compound having a benzene nucleus with a lateral chain $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ to produce the corresponding aldehydes, which consists in treating said compound with nitro-benzol.
2. The process of oxidizing a carbon compound having a benzene nucleus with a lateral chain $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ to produce the corresponding aldehydes, which consists in treating said compounds with nitro-benzol and an excess of a free alkali.
3. The process of oxidizing a carbon compound having a benzene nucleus with a lateral chain $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ to produce the corresponding aldehydes, which consists in treating said compounds with nitro-benzol and an excess of caustic soda.

4. The process of producing vanillin, which consists in treating an alkali compound of iso-eugenol with nitro-benzol and an excess of a free alkali.

5. The process of producing vanillin, which consists in treating an alkali compound of iso-eugenol with nitro-benzol and an excess of NaOH.

6. The process of producing vanillin, which consists in treating a potassium compound of iso-eugenol with nitro-benzol and an excess of a free alkali.

7. The process of producing vanillin, which consists in treating a potassium compound of iso-eugenol with nitro-benzol and an excess of NaOH.

8. The process of oxidizing a carbon compound having a benzene nucleus with a lateral chain $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ to produce the corresponding aldehydes, which consists in dissolving said compound in an amino compound and treating said solution with nitro-benzol in the presence of a free alkali.

9. The process of oxidizing a carbon compound having a benzene nucleus with a lateral chain $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ to produce the corresponding aldehydes, which consists in dissolving said compound in aniline and treating said solution with nitro-benzol in the presence of a free alkali.

10. The process of oxidizing a carbon compound having a benzene nucleus with a lateral chain $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ to produce the corresponding aldehydes, which consists in dissolving said compound in aniline and treating said solution with nitro-benzol in the presence of NaOH.

11. The process of producing vanillin, which consists in dissolving a potassium compound of iso-eugenol in an amino compound and then treating the mixture with nitro-benzol in the presence of an excess of a free alkali.

12. The process of producing vanillin, which consists in dissolving a potassium compound of iso-eugenol in aniline and then treating the mixture with nitro-benzol in the presence of an excess of a free alkali.

13. The process of producing vanillin, which consists in dissolving a potassium compound of iso-eugenol in aniline and then treating the mixture with nitro-benzol in the presence of an excess of NaOH.

In testimony whereof I hereunto affix my signature.

RICHARD H. BOTS.

9 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Untersuchung wurde anhand von umfangreichem Quellenmaterial vorwiegend im Firmenarchiv der heutigen Firma Symrise die historische Entwicklung der Vanillin-Synthese erforscht und neben anderen beteiligten Chemikern das Lebenswerk von Wilhelm Haarmann dargestellt.

Dabei zeigte sich zunächst, dass die wissenschaftlichen Vorarbeiten für die bahnbrechende Entdeckung in den Universitäten stattfanden, anfangs in Braunschweig und dann vor allem in Berlin. Überraschenderweise hatte bereits der angehende Apotheker Wilhelm Kubel in Braunschweig bei seinen Experimenten mit dem Naturstoff Coniferin einen Vanillegeruch bemerkt und diese Beobachtung schriftlich festgehalten. Er konnte seine Forschungsarbeit nicht weiter fortsetzen, weil er in Holzminden die Marktapotheke übernahm, übergab aber den Rest Coniferin an Wilhelm Haarmann zur weiteren Bearbeitung für seine Doktorarbeit.

Wilhelm Haarmann und Ferdinand Tiemann gelang der Durchbruch zur Vanillin-Synthese bei deren Assistententätigkeit in Berlin durch Oxidation des Coniferins mit Kaliumdichromat.

Ihr gemeinsamer Lehrer Hofmann charakterisierte Haarmann als Mitarbeiter mit selten praktischem Geschick und unerschütterlicher Geduld, während Tiemann sich durch scharfsinnigen Verstand bei der Deutung experimenteller Ergebnisse auszeichnete und ihm daher in erster Linie der Verdienst für die Entdeckung zuzuschreiben war.

Anhand der historischen Quellen wurde dargelegt, wie es Tiemann und Haarmann in congenialer Weise gelang, durch eine Abbaureaktion von Vanillin zu Protocatechusäure, einem bereits bekannten Stoff, die Strukturbestimmung von Vanillin durchzuführen.

Ergänzt wird die Beweisführung noch durch die Überführung der Protocatechusäure in Brenzcatechin.

Sowohl aus Coniferin als auch aus Vanillin dargestellte Protocatechusäure lieferte bei der trockenen Destillation reines Brenzcatechin, von Tiemann durch die Eisenchloridreaktion sowie durch den Schmelzpunkt klar erkannt.

Tiemann gelang auch die Strukturbestimmung des Spaltproduktes aus Coniferin nach anfänglichem Irrtum. Er nannte die Verbindung Coniferylalkohol.

Die Vanillin-Synthese aus Nelkenöl bzw. Eugenol basiert auf den Vorarbeiten von Erlenmeyer und Tiemann, die Quellen zeigen an dieser Stelle interessanterweise einen wissenschaftlichen Disput, wie ihn sich die Chemiker damals lieferten.

Es wird gezeigt, wie es Tiemann gelang, den Nachweis der sehr ähnlichen Konstitution des Eugenols und des Coniferylalkohols zu führen, indem er beide Verbindungen durch eine chemische Umsetzung in ein und dieselbe Substanz, nämlich Vanillin, überführte und ferner, wie Erlenmeyer die Oxidation von Eugenol mit Kaliumpermanganat zu Vanillin erzielte, allerdings in nur geringer Ausbeute. Erst die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol führte dann später zu höheren Ausbeuten an Vanillin.

Die Vanillin-Synthese aus Guajakol entwickelte Karl Reimer mit Ferdinand Tiemann im Jahr 1876, das Prinzip der Reaktion ging in die Chemiegeschichte ein als Reimer-Tiemann-Synthese. Abgesichert wurden die universitären Forschungsergebnisse durch Patentanmeldungen für Vanillin und auch Glucovanillin zunächst als sogenanntes Privileg in den einzelnen Fürstentümern vor der Reichsgründung 1871 und später beim Kaiserlichen Patentamt, aber auch weltweit im Ausland. So gilt die 1874 an Haarmann in England erteilte Patentschrift als Geburtsurkunde der Riechstoff-Industrie.

Der zweite Schwerpunkt der Archivarbeit widmete sich nunmehr der Produktionsphase von Vanillin, die 1874 eingeleitet wurde durch Gründung der „Vanillinfabrik Dr. Wilhelm Haarmann“ in Holzminden. Historische Firmenschriften zeigen, dass man sich bei H&R stolz als älteste Fabrik der Welt für Riech- und Aromastoffe bezeichnen konnte.

Wirtschaftlich gesehen stellte sich die Vanillin-Herstellung im 19. Jahrhundert als ein äußerst lukratives Geschäft dar, das belegen die damaligen Preise.

Vanillin war wertvoller als Gold²⁸, 1875 kostete synthetisches Vanillin 7000 - 9000 Reichsmark pro Kilogramm, das aus den Schoten extrahierte erzielte 10000 RM.

Wie arbeitsintensiv sich das erste historische Verfahren darstellte, belegen Aufzeichnungen. 5000 Fichten, die zwecks Holzbeschaffung gefällt wurden, mussten noch im Forst von Frauen bearbeitet werden, um daraus schließlich in der Fabrik 20 kg Coniferin bzw. 7 kg Vanillin zu erzeugen.

An der Ausweitung der Vanillin-Produktion nach Frankreich durch den Hofmann-Schüler de Laire wird das grenzüberschreitende Netzwerk der Chemiker schon in der damaligen Zeit deutlich.

Innovationen durch Neueinstellungen von Chemikern galten als Motto für Haarmann schon in der Aufbauphase der Fabrik, so war die Zahl der „technischen Beamten“ im Jahr 1900 auf bereits 8 angewachsen, neben 5 Kaufleuten und 65 Arbeitern.

Es lässt sich zeigen, dass die Aufnahme dieser neuen Generation von Chemikern sich für Haarmann auszahlte, steht doch häufig auch ein Name jeweils für ein neues Riechstoff-Produkt.

Bemerkenswert ist im Rückblick das für seine Zeit frühzeitige soziale Engagement des Unternehmers Haarmann, noch heute sind die von ihm errichteten Doppelhäuser für die Arbeiter auf der Liebigstrasse in Holzminden zu sehen.

Geprägt war bereits das auslaufende 19. Jahrhundert für Haarmann durch ständige gerichtliche Auseinandersetzungen mit der Konkurrenz um Eugenol-Patente sowie durch einsetzende Preiskämpfe, außerdem mussten hohe Lizenzgebühren aufgebracht werden. Deshalb bemühte sich Haarmann, eine Vanillin-Vereinigung mit anderen Produzenten aufzubauen, um den Vanillin-Markt zu steuern.

²⁸ Goldpreis 1875: 1 kg Feingold entsprach 2784 Mark, (Wikipedia)

Die Kriegsfolgen des 1. Weltkrieges führten 1919 für die Fabrikation zu erheblichen Engpässen bei Energie- und Rohstoff-Versorgung und führte zu zeitlich begrenzten Stilllegungen der Produktion.

Es konnte nachgewiesen werden, wie flexibel die Industriechemiker auf die schwierige Situation reagierten, indem sie ein anderes Verfahren entwickelten, bei dem man nicht mehr auf Nelkenöl angewiesen war. Eingesetzt werden konnte nunmehr vorübergehend das aus dem Steinkohlenteer stammende Guajakol, allerdings verdoppelte sich dadurch der Herstellungspreis für Vanillin.

In einer Art Zwangsbewirtschaftung mussten Auskünfte gegenüber dem Reichsernährungsministerium in Berlin und dem Landesernährungsamt in Braunschweig erteilt und Genehmigungen eingeholt werden. Von den Behörden wurde dann die Obergrenze für den Verkaufspreis pro Kilogramm Vanillin festgelegt.

Schon im 19. Jahrhundert war der Verbraucher misstrauisch gegenüber einem künstlich hergestellten Stoff und eine Pressekampagne gegen synthetisches und sogar auch natürliches Vanillin in den Schoten unterstützten diese Haltung. Man berichtete von Vergiftungen mit Vanille-Eis, wissenschaftliche Untersuchungen wurden in Auftrag gegeben, doch schließlich setzte sich die Einsicht durch, dass bei der Herstellung und Lagerung von Vanille-Eis die elementarsten hygienischen Bedingungen beachtet werden müssen.

Für Wilhelm Haarmann gab es keinen Ruhestand, bis zu seinem Tod am 6.03.1931 war er Geschäftsführer der Gesellschaft. Aus einer kleinen Fabrik an den Teichen in Holzminden hatte sich eine stattliche Fabrikanlage entwickelt mit 100 Mitarbeitern. Die Produktpalette war um das Vanillin herum um viele Riech- und Aromastoffe wie z.B. Cumarin, Terpeneol, Heliotropin, Ionon und Jonon ergänzt worden. Das Vanillin wurde inzwischen weltweit von 18 verschiedenen Gesellschaften erzeugt, so interessant war es geworden.

Bis in die heutige Zeit ist die Nachfolgegesellschaft Symrise ihrer „Leitsubstanz“ Vanillin treu geblieben, nach wie vor gehört der Aromastoff

zu ihrer Produktpalette und stellt durchaus einen wesentlichen Geschäftszweig auch besonders mit der Bourbon-Vanille dar.

Vom naturidentischen Vanillin ist man aber inzwischen zum sogenannten natürlichen Vanillin übergegangen, welches auf biologischem Wege nach einem Fermentationsverfahren aus Naturstoffen wie Eugenol und Ferulasäure produziert wird. Darüber hinaus hat das Haus Symrise durch die Übernahme der Firma Aromatics mit einer eigenen Produktionsstätte für Vanilleextrakte auf Madagaskar einen eigenen Zugang zu der Produktion und Verarbeitung von Vanilleschoten erworben.

Synthetisches Vanillin hat auch wegen seiner breit gefächerten Anwendung nach wie vor einen hohen Marktanteil, daneben findet natürliches Vanillin aus dem biologischen Verfahren und extrahiert als Vanillearoma aus der Schote zunehmend seinen Markt beim Verbraucher. Der Trend geht zum Naturprodukt Bourbon-Vanille mit dem Biosiegel und einer Fair Trade-Zertifizierung, allerdings sind hier insgesamt die Kapazitäten durch den landwirtschaftlichen Anbau begrenzt.

Die Aromaprofile von Vanille und Vanillin unterscheiden sich deutlich voneinander.

Bei der Vanille konnten über 400 sensorisch relevante Aromastoffe ermittelt werden, wobei besonders zwei Begleitstoffe, nämlich Guajacol und Anisaldehyd, das Vanillearoma stark prägen.

Vanille, der Star unter den Gewürzen, ließ schon die Azteken vor 500 Jahren Kakao damit aromatisieren und hat sich bis in die heutige Zeit unentbehrlich gemacht.

Um so größer ist der Verdienst von Haarmann und Tiemann zu würdigen, denen es gelungen ist, vom Naturstoff Vanillin die Konstitution aufzuklären und die erste Synthese durchzuführen.

Im zweiten experimentellen Teil der Arbeit werden Schülern und Lehrern Informationen und praktische Anleitungen zum Lernfeld Vanille/Vanillin vorgestellt.

Der experimentelle Zugang zum Lernfeld Vanille/Vanillin war bisher nicht allzu breit erschlossen. Mit den teilweise neu entwickelten Experimenten

und der Zusammenstellung von in der Literatur aufgeführten Versuchen soll den Lehrern und Schülern eine Anregung gegeben werden, das Thema im Unterricht vorzubereiten. Es kann auch als Einstieg dazu dienen, das gesamte Gebiet Aromastoffe einmal anzugehen, man denke nur an die interessanten Arbeitsfelder der Parfümeure und Flavouristen. Dem Schüler werden zur Rekonstruktion einer historischen Problemsituation geeignete Originaltexte wie Versuchsprotokolle und Patente an die Hand gegeben, so dass er daraufhin in der Lage ist, den Lösungsweg nachzuvollziehen. Darüber hinaus steht Lehrern und Schülern die vorliegende historische Aufarbeitung der Entwicklung der Riechstoffindustrie zur Verfügung.

Die Vanillin-Synthese reiht sich ein in die Synthese anderer Naturstoffe wie z.B. Indigo, die den Chemikern gelang, und es ist zu erwarten, daß diese wissenschaftlichen Glanzleistungen bei Schülerinnen und Schülern die organische Chemie sympathisch erscheinen lassen.

Das im Cambialsaft, dem Saft der Fichten, enthaltene Coniferin soll bei den Experimenten den Schülern einen ganz besonderen Zugang zum Lebensraum Wald mit der Naturstoffsynthese erschließen.

Sowohl die frühere Gewinnung von Fichtensaft als auch die Aufbereitung werden demonstriert, ebenso der Nachweis und der Versuch einer Isolierung von Coniferin.

Der Nachweis von Coniferin im Fichtensaft gelingt als Schulversuch durch eine Farbreaktion mit Schwefelsäure und wird durch ein vorgegebenes HPLC/MS-UV-Chromatogramm unterstützt. Dabei konnten Hinweise auf weitere Komponenten im Fichtensaft erhalten werden wie u.a. auf ein Disaccharid, Coniferylalkohol und Chinasäure.

Im Forschungslabor von Symrise ist es schließlich gelungen, den gewonnenen Fichtensaft (s.S. 96) durch eine RP-18 Chromatographie weiter zu trennen und als Feststoff ein dem Coniferin isomeres Glycosid zu isolieren, das Isoconiferin.

Die historische Vanillin-Synthese durch Oxidation von Coniferin wurde versuchsweise nachgestellt, so wie sie vor 130 Jahren praktiziert worden ist.

Schließlich wurde eine zweite historische Synthese ausgehend vom Nelkenöl bzw. Isoeugenol nachgearbeitet und als Schulversuch entwickelt.

Analog dem entsprechenden industriellen Verfahren erfolgte hierbei die Oxidation durch eine organische Nitrogruppe, als Nachweis für das gebildete Vanillin diente die Geruchsprobe. Dieser Versuch konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Er führte zu Kristallen mit deutlichem Vanillegeruch.

Wie bereits auf Seite 3 dargelegt, ergeben sich in der Schule mit dem Naturstoff Vanillin zahlreiche Anknüpfungspunkte für einen motivierenden Chemieunterricht auch gerade unter dem Gesichtspunkt „Chemie im Kontext“.

Durch das historische Aufarbeiten der „Human Story“, also der Persönlichkeiten mit ihren Schicksalen, die mit der Vanillin-Synthese verbunden sind, soll eine menschliche Komponente in den Unterricht eingebracht werden, um eine Vernetzung der Lernfelder zu erreichen (Storytelling).

Auch im Hinblick auf die aktuelle Diskussion über Nahrungsmittel und Zusatzstoffe sowie die neue EG-Aromen-Verordnung bietet sich der Naturstoff Vanillin besonders an, um das Thema Aromastoffe einschließlich der unterschiedlichen Begriffe echte, natürliche, naturidentische und künstliche Aromen im Unterricht zu behandeln.

Um den Schülerinnen und Schülern „Erlebte Chemie“ auf dem Gebiet der Aromastoffe zwecks Motivation für einen praxisorientierten Chemieunterricht anbieten zu können, ist diese Untersuchung mit einer Folge von Versuchen entwickelt worden.

Neben den Forschungsergebnissen über die

- historische Entwicklung der Vanillin-Synthese und der
- Strukturaufklärung von Vanillin durch Haarmann und Tiemann sind sicherlich die drei interessantesten experimentellen Resultate
- Gewinnung und Aufarbeitung von Fichtensaft
- Neue schulgeeignete Laborsynthese von Vanillin
- Isolierung und Analyse von Isoconiferin

dazu geeignet, nicht nur in die Welt der Duft-und Aromastoffe einzudringen, sondern auch um selbst praktische Erfahrungen zu sammeln und Handlungskompetenz zu erwerben.

Die Untersuchung soll dazu beitragen, Widerstände zu überwinden, mit denen Justus Liebig schon zu kämpfen hatte, als er sich zur Chemie bekannte und vielleicht gelingt es mit ihr, den Schülerinnen und Schülern die Naturwissenschaft Chemie näherzubringen.

„Als einst der ehrwürdige Rektor des Gymnasiums bei seiner Visitation meiner Klasse auch an mich kam und mir die ergreifendsten Vorstellungen über meinen Unfleiß machte, wie ich die Plage meiner Lehrer und der Kummer meiner Eltern sei, und was ich denn dächte, was einst aus mir werden sollte, und ich ihm zur Antwort gab, daß ich ein Chemiker werden wolle, da brach die Schule und der gute alte Mann in ein unauslöschliches Gelächter aus, denn niemand hatte eine Vorstellung davon, daß die Chemie etwas sei, was man studieren könne.“

Justus von Liebig

9.1 Summary

In the first part of this study, the historical development of the synthesis of vanillin was explored, based on material from the extensive archive of the company *Symrise*.

Amongst other scientists, a main focus is the description of the life and work of Wilhelm Haarmann.

W. Haarmann and F. Tiemann made breakthrough discoveries in the field of vanillin synthesis.

This process involves oxidizing coniferin, the glucoside of coniferyl alcohol, by potassium dichromate.

By investigation of historical sources it is shown how the structure of vanillin was determined by Haarmann and Tiemann. In a brilliant fashion they converted vanillin into protocatechuic acid, an already known substance. Erlenmeyer and Tiemann reported the synthesis of vanillin from eugenol and Reimer reported its preparation from guaiacol.

During this time there was an interesting dispute between the scientists Erlenmeyer and Tiemann about the synthesis of vanillin.

Reimer and Tiemann developed the synthesis of salicylaldehyd, which today is known as the Reimer-Tiemann-synthesis. The second main focus of this part of the study is the production of vanillin. In 1874, W. Haarmann set up a factory in his home town, Holzminden, to produce synthetic vanillin. This company can be referred to as the worldwide oldest factory of perfumes.

The synthetic production of vanillin was very profitable in the 19th century as the product was more expensive than gold with between 7 and 9 marks per gram.

The process was very labor-intensive. First, coniferin had to be produced. 5000 freshly felled spruce trees had to be processed to obtain 20 kg of coniferin, which was the amount required to produce 7 kg of vanillin (output in 1875).

Vanillin until today is a product of the company, indicating the historical importance of this key substance. However, today most of the vanillin is produced by biotechnological methods from natural compounds like eugenol and ferulic acid because many consumers prefer natural flavors to synthetic ones.

The flavor characteristics of vanilla and vanillin show major differences, nearly 400 relevant compounds have been discovered in natural vanilla with the most prominent compounds being guaiacol and anisyl aldehyd.

In the experimental part of this work, information as well as practical advice is summarized for students and teachers with regard to vanilla/vanillin.

Collection of cambial sap from spruce trees and the subsequent extraction of coniferin can inspire students for the biotope forest and the synthesis of natural compounds. The historical process to obtain spruce tree sap is demonstrated as well as detection and isolation of coniferin. In addition, another historical method for vanillin synthesis has been rediscovered and adapted for school experiments. The process involves oxidizing isoeugenol by nitro-compounds.

Vanillin can be obtained in a crystal form and identified by its smell.

The human story associated with

- the process of synthesizing vanillin and
- determining the structure of vanillin by Haarmann and Tiemann in combination with the three most interesting experimental results described in this work:
- extraction and processing of spruce tree sap
- development of a new laboratory method for vanillin synthesis
- isolation and analysis of isoconferin

can help to motivate students to develop competence in the field of chemistry and to get an insight into the world of flavor science. Therefore this could help to overcome the resistance regarding chemistry which already Justus Liebig had to fight against many years ago.

„Als einst der ehrwürdige Rektor des Gymnasiums bei seiner Visitation meiner Klasse auch an mich kam und mir die ergreifendsten Vorstellungen über meinen Unfleiß machte, wie ich die Plage meiner Lehrer und der Kummer meiner Eltern sei, und was ich denn dächte, was einst aus mir werden sollte, und ich ihm zur Antwort gab, daß ich ein Chemiker werden wolle, da brach die Schule und der gute alte Mann in ein unauslöschliches Gelächter aus, denn niemand hatte eine Vorstellung davon, daß die Chemie etwas sei, was man studieren könne.“

Justus von Liebig

10 Literaturverzeichnis

- [1] Lewicki, W., Wöhler und Liebig. Briefe von 1829-1873. J. Cromm Verlag, Göttingen 1982, S. 88.
- [2] Vaupel, E., Betört von Vanille, Kultur&Technik, Zeitschrift des Deutschen Museums, Jg. 26, 1, S. 47-51 (2002).
- [3] Humboldt, F. A. von, Zustand des Ackerbaus in Neu-Spanien. 3. Bd. Viertes Buch, Tübingen 1812. (digitalisiert Original von Oxford University)
- [4] Tiemann, F., Haarmann, W., Ueber das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille. Ber. Deut. Chem. Ges. 7, S.608-623, (1874).
- [5] Haller, R., Rummel, C., Henneberg, S., Pollmer, U., Koster, EP., The influence of early experience with vanillin on food preference later in life. Chem. Senses 24, S.465-467 (1999). Populärer Literaturhinweis: Ritter, G., Wie viel Vanille braucht der Ketchup?. Prisma vom 29.08.2009. S. 8-9.
- [6] Ministerium für Schule, Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW. Richtlinien Chemie, Gymnasiale Oberstufe, Die Schule in NRW, 4723. Ritterbach Verlag, Frechen.
- [7] Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes Nordrhein-Westfalen. Sekundarstufe II. Gymnasium/Gesamtschule. Chemie, Richtlinien und Lehrpläne, Schule in NRW 4723. Ritterbach Verlag, Frechen 1999.
- [8] <http://www.standardsicherung.schulministerium.nrw.de/lehrplaene/kernlehrplaene-sek-ii/gymnasium-g8/chemie/schulinterne-curricula>
- [9] <http://www.chemiedidaktik.uni-oldenburg.de>
- [10] Busse, W., Ueber Gewürze. IV: Vanille. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt. 15 Springer Verlag, Berlin 1899 S. 1-72.
- [11] Vaupel, E., Vanille und Vanillin. Pharmazeutische Zeitung. 147, Nr. 38, S.24-31, (2002).

- [12] Ramachandra Rao, S., Ravishankar, G. A., Vanilla Flavour: Production by conventional , and biotechnological routes. J. Science of Food Agriculture, S.289-304, **80** (2000).
- [13] <http://wikipedia.org/wiki/Gewürzvanille> S.1-4. (4.11.2007)
- [14] Oberdieck, R., Ein Beitrag zur Kenntnis und Analytik von Vanille. Deutsche Lebensmittel-Rundschau. 94. Jahrg. **2**, S. 53-59, (1998).
- [15] Frerichs, G., Arends, G., Zörnig, H.: Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, **2**, Springer Verlag, Berlin 1930 S.901.
- [16] Tiemann, F. und Haarmann, W., Ueber die Bestandtheile der natürlichen Vanille. Ber. Deut. Chem. Ges. **9**, S. 1287-1292, (1876).
- [17] Gobley, M., Recherches sur le principe odorant de la vanille. Journ. De Pharm. et de Chim. **34** , S. 401, (1858).
- [18] Carles, P., Etude chimique du givre de vanilla. Bull. Soc. Chim. France **17** , S.12-16, (1872).
- [19] Leong, G., Archavis, A. und Derbesy, M. M.: J. Ess. Oil Res. **1**, S. 33-41, (1989).
- [20] Scharrer, A., Vanille. Neues zur Authentizität. Dissertation. Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Biochemie, Chemie und Pharmazie. (2002).
- [21] Scharrer, A., Mosandl, A., Reinvestigation of Vanillin Contents and Component Ratios of Vanilla Extracts using High-Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography. Deutsche Lebensmittel-Rundschau. 97. Jahrg. **12**, S. 449-456, (2001).
- [22] Schmidt, C. O., Gatfield, I., Hilmer, J. M. Werkhoff, P., Krammer, G., Sommer, H., Herbrand, K., Meier, L., Bertram, H. J., Stable Isotope Analysis of Flavor Compounds. Perfumer & Flavorist. **26**, S.8-14, (2001).
- [23] GDCh: Grundlagenpapier der Arbeitsgruppe „Aromastoffe“ und „Stabilisotopenanalytik“ in der Lebensmittelchemischen Gesellschaft zum Thema: Herkunft und Authentizität von Vanillearomen, S. 1-11, (2010).
- [24] Hartig, T., Jahrbuch für Förster **1**, S.263ff, (1861).
- [25] Kubel, W., J. Prakt. Chem. **97**, S.243-246, (1865).
- [26] Haarmann, W., Tagebuch, Archiv Symrise, Holzminden. (Der Text wurde von Ilse Steude/Bielefeld vermutlich aus dem Familienbuch der

- Familie Haarmann übernommen und mit Schreibmaschine verfasst. Wilhelm Haarmann's Enkelin Ilse Schröder ist 1911 in Bielefeld geboren worden und war verheiratet mit Johannes Steude)
- [27] Haarmann, W., Ueber einige Derivate der Glucoside Coniferin und Salicin, Inauguraldissertation. Universität Göttingen, Buchdruckerei Schade Berlin 1872, S.3-38.
- [28] Tiemann, F., Haarmann, W., Ueber das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille. Ber. Deut. Chem. Ges. **7**, S.608-623, (1874).
- [29] Tiemann, F., Ueber die der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen. Ber. Deut. Chem. Ges. **9**, S.409-422, (1876).
- [30] Erlenmeyer, E., Liebig's Annalen. **179**, S. 369-388, (1875).
- [31] Tiemann, F., Ueber Coniferylalkohol, das bei Einwirkung von Emulsin auf Coniferin neben Traubenzucker entstehende Spaltungsprodukt, sowie Aethyl-und Methylvanillin. Ber. Deut. Chem. Ges. **8**, S.1135ff, (1875).
- [32] Tiemann, F., Ueber eine Bildungsweise der Vanillinsäure und des Vanillins aus Eugenol, sowie über die Synthese der Ferulasäure. Ber. Deut. Chem. Ges. **9**, S.52-54, (1876).
- [33] Erlenmeyer, E., Ueber Vanillinbildung aus Eugenol. Ber. Deut. Chem. Ges. **9**, S.273 (1876).
- [34] http://www.wikipedia.org/wiki/Emil_Erlenmeyer (27.11.2008)
- [35] Reimer, K., Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde. Ber. Deut. Chem. Ges. **9**, S. 423, (1876).
- [36] Hofmann, A. W., Gedenkrede Dr. Karl Ludwig Reimer. Ber. Deut. Chem. Ges. **16**, S.99-105, (1883).
- [37] Witt, O. N., Nekrolog Ferdinand Tiemann. Ber. Deut. Chem. Ges. **34**, S. 4403-4447, (1901).
- [38] Fischer, E., Gedächtnisrede Ferdinand Tiemann. Ber. Deut. Chem. Ges. **32**, S.3239-3255, (1899).
- [39] Witt, O. N., Georges de Laire. Ber. Deut. Chem. Ges. **42**, S. 3-6, (1909).
- [40] Römpp Lexikon, 10. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1998, S. 3355.

- [41] Herzog von Sachsen Coburg und Gotha: Privileg, Vanillin darzustellen aus Coniferin. Gotha 1874, Archiv Symrise, Holzminden.
- [42] Kaiserliches Patentamt: Patentschrift Nr. 576, W. Haarmann in Holzminden, Verfahren, das Vanillin künstlich darzustellen, Berlin 1877.
- [43] Kaiserliches Patentamt. Patentschrift Nr. 27992, Haarmann & Reimer, Vanillin-Fabrik in Holzminden, Verfahren zur Darstellung von Glucovanillin aus Coniferin, Berlin 1883.
- [44] Vogelmann, M., Aus der Geschichte der Riechstoffindustrie. Chemiker-Zeitung. **99**, S.49-53, Nr.2 (1975).
- [45] Tiemann, F., Haarmann, W., Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille. Ber. Deut. Chem. Ges. **8**, S.1115-1122, (1874).
- [46] Hopp, R., Some Highlights of H&R Research. Recent Developments in Flavor and Fragrance Chemistry. VCH Verlag, Weinheim 1993, S. 13-28.
- [47] Behn, W. F. G., Verleihung von Cothenius-Medaillen im Jahr 1876, Leopoldina, Heft XII. Nr. 13-14, Dresden 1876.
- [48] Kaiserliches Patentamt: Patentschrift Nr. 57808, Haarmann & Reimer in Holzminden, Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol, Berlin 1890.
- [49] Kaiserliches Patentamt: Patentschrift Nr. 93938, Haarmann & Reimer in Holzminden, Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus i-Eugenol oder Eugenol, Berlin 1896.
- [50] Ullmann, F., Encyklopädie der techn. Chemie: Riechstoffe. 2. Aufl. 8, Urban & Schwarzenberg Verlag, München 1931, S. 816.
- [51] Haarmann, W., Aufruf an die Fabrikarbeiter. Handschriftlicher Brief v. 5. Dezember 1894. Archiv Symrise, Holzminden.
- [52] Haarmann, W. jun., Ansprache zum 75. Firmenjubiläum 1949, Archiv Symrise, Holzminden.
- [53] Haarmann, W. jun., Betriebsordnung der Firma Haarmann & Reimer, chemische Fabrik zu Holzminden, G.m.b.H. 1934. Archiv Symrise.Holzminden.
- [54] Pankok, B., Sammelausstellung der Deutschen Chemischen Industrie. Weltausstellung zu Paris 1900. Berlin, Feyl-Verlag 1900.

- [55] Morgenstern, L., Kochrezepte mit Anwendung von Haarmann & Reimer's Vanillin. General-Vertreter Max Elb. Dresden. Archiv Symrise Holzminden.
- [56] Preusse, C., Ueber das Verhalten des Vanillins im Thierkörper. Separat-Abdruck aus der Zeitschrift für Physiologische Chemie. Bd. IV. Heft 33. Buchdruckerei Kayser, Strassburg 1875, S. 209-213.
- [57] Haarmann & Reimer, Schriftsatz zum Gutachten Prof. Dr. O. Wallach, 1899, Archiv Symrise, Holzminden.
- [58] Haarmann, W., De Laire, E., Hollenweger, H., Kunz, J., Vertrag zwischen der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel u. Haarmann & Reimer in Holzminden u. de Laire & Cie in Paris, 1895, Archiv Symrise, Holzminden.
- [59] Heliotrope (Vanillin), Originalvorschrift von Basel. Archiv Symrise, Holzminden.
- [60] Riedel, Process for the Preparation of Aromatic Oxyaldehydes. Brit. Pat. 285451, London 1928.
- [61] Bots, R. H., Process of Manufacturing Vanillin. US Pat. 1643804, New York 1927.
- [62] Haarmann, W., Vanillin-Herstellung. Handschriftlicher Brief an E. de Laire. Paris, 1902. Archiv Symrise, Holzminden.
- [63] Reichsernährungsministerium Berlin, Schreiben an Firma Haarmann & Reimer. Anforderung Kalkulation Vanillin, 1919, Archiv Symrise, Holzminden.
- [64] Landesernährungsamt Braunschweig, Schreiben an Firma Haarmann & Reimer v. 7. Juni 1918. Archiv Symrise, Holzminden.
- [65] Der Reichswirtschaftsminister Berlin, Schreiben an Firma Haarmann & Reimer v. 25. Mai 1920. Archiv Symrise, Holzminden.
- [66] Jaillet, Nagel, Jacobsens Repert, S. 107-145, (1881, 1884).
- [67] Haarmann, W., Ueber angebliche Vanille-resp. Vanillen-Vergiftungen. Sonderabdruck des Verbandes deutscher Chokoladefabrikanten, No. 3, X. Jahrgang, Archive Symrise, Holzminden.
- [68] Empoisonnement par la vanille. La Nature **28**, S.335 (1900).
- [69] Rüger, Vanille oder Vanillin? Der Bericht v. Verbandstag deutscher Chokoladen-Fabrikanten. Dresden. vermutlich 1889.

- [70] Houben, J., Vom Kampf der Stoffe. Sonderabdruck Rundschau Technischer Arbeit, **29**. (1935). Archiv Symrise, Holzminden.
- [71] Bröckel, W., Gatfield, I., Vanillin. Contact. Magazin der Haarmann & Reimer GmbH Holzminden. 4, (1997).
- [72] Rabenhorst, J., Hopp, R., Verfahren zur Herstellung von Vanillin und dafür geeignete Mikroorganismen. Deutsches Patentamt. Patentschrift DE 19532317, München 1995.
- [73] Gatfield, I., Biotechnological Production of Natural Flavor Materials. In: Flavor Chemistry: 30 Years of Progress. Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York, 1999, S. 211-227.
- [74] Achterholt, S., Dissertation, Untersuchungen zur Produktion von Vanillin durch *Amycolatopsis* sp. HR167, Ferulasäurekatabolismus und Etablierung eines Transformationssystems. Universität Münster 2001.
- [75] Steinbüchel, A., Priefert, H., Rabenhorst, J., Syntheseenzyme für die Herstellung von Coniferylalkohol, Coniferylaldehyd, Ferulasäure, Vanillin und Vanillinsäure und deren Verwendung. Deutsches Patentamt. Patentschrift De 19649655 A1, München 1996.
- [76] Hasenpusch, W., Vanillin-das vielseitigste Aroma. CLB Chemie in Labor und Biotechnik, 57. Jg., 12, S. 458-465 (2006).
- [77] Dignum, M. J., W., Kerler, J., Verpoorte, R., Vanilla Production: Technological, Chemical and Biosynthetic Aspects. Food Reviews International. 17, Nr. 2, S. 199-219. (2001)
- [78] Schmidt, H. O., Duft&Gesundheit. Contact, Magazin der Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden. **61**, o. J., S. 16-20.
- [79] http://de.wikipedia.org/wiki/Richard_Axel (5.05.2010)
- [80] Wildeisen, A., Vanille, 2.Auflage, At Verlag, Aarau 2003, S. 7.
- [81] Kindel, G., Vanilla. Contact. Magazin der Haarmann & Reimer GmbH Holzminden. **59**, 8, (1993).
- [82] Emberger, R., Das Vanillearoma als Forschungsaufgabe, Contact. Magazin der Haarmann & Reimer GmbH Holzminden. **60**. 1, S.7-8, (1994).
- [83] Geruch und Geschmack. Festschrift zum 100jährigen Bestehen von Haarmann & Reimer. 1984. Archiv Symrise, Holzminden.

- [84] Jansen, W. in: Pfeifer, P., Häusler, K., Lutz, B., Konkrete Fachdidaktik Chemie. R. Oldenbourg Verlag, München 1997, S. 223-234.
- [85] Wagenschein, M., Ursprüngliches Verstehen und exaktes Denken, Bd. I, Ernst Klett Verlag, Stuttgart 1965, S.257-262.
- [86] Wenck, H., Fachsystematik, Struktur und Bildungsqualität, in: R. Brechel (Hrsg.), zur Didaktik der Physik und Chemie, Tagung Dortmund 2001, Leuchtturm-Verlag Alsbach/Bergstr. 2002, S. 123-125.
- [87] Gräber, W., Untersuchungen zum Schülerinteresse an Chemie und Chemieunterricht, Chem. Schr. 39, 7/8, S.270-273, (1992).
- [88] Pearl, I., Vanillin from Lignin Materials. Journal of the American Chemical Society. 1429-1432. (1942).
- [89] <http://www.chemieunterricht.de> Blume, R., Vanille aus Orchideen, Vanillin aus Holz, Versuch 13a: Vanillin aus Ligninsulfonsäure. unveröffentlicht,
- [90] Sommer, K., Andreß, S., Kakoschke, A., Wieczorek, R., Hanisch, S., Hanss, J., Vanillezucker oder Vanillinzucker? Chemkon 16, Nr.1, S. 19-30. (2009).
- [91] Wenck, H., Brandl, H., Herstellung von Vanillin durch Ozonolyse von Isoeugenol. unveröffentlicht.
- [92] Pfeifer, P., Unterricht Chemie 15, 84, S.282-285, (2004).

11 Weitere Quellen

11.1 Abbildungsverzeichnis

ABB. 1: VANILLEBLÜTE (1)	ABB. 2: VANILLEPFLANZE/SEYCHELLEN (4)	8
ABB. 3: MANUELLE BESTÄUBUNG (2)		9
ABB. 4: GEOGRAPHISCHE VERBREITUNG (2)		10
ABB. 5: VANILLEFARM/MAURITIUS (3)		11
ABB. 6: VANILLEPFLANZE MIT SCHOTEN (3)		12
ABB. 7: FERMENTIERTE SCHOTEN (3)		13
ABB. 8: ISOTOPENVERHÄLTNISSE (2)		17
ABB. 9: THEODOR HARTIG (1805 - 1880) (5)		19
ABB. 10: VANILLIN		24
ABB. 11: STRUKTURBESTIMMUNG		29
ABB. 12: CONIFERINSPALTUNG		35
ABB. 13: EUGENOLOXIDATION		39
ABB. 14: FERDINAND TIEMANN (5)		40
ABB. 15: EMIL ERLLENMEYER (5)		40
ABB. 16: KARL REIMER (1845 - 1883) (2)		43
ABB. 17: VANILLIN-SYNTHESE NACH REIMER-TIEMANN		45
ABB. 18: FERDINAND TIEMANN (1848 - 1899) (2)		47
ABB. 19: GEORGES DE LAIRE (2)		54
ABB. 20: WILHELM HAARMANN (1847 - 1931) (2)		61
ABB. 21: GEBURTSHAUS VON WILHELM HAARMANN (6)		62
ABB. 22: DRP 576 (1877) (2)		65
ABB. 23: VANILLINPATENTE (1874 - 1876) (2)		66
ABB. 24: VANILLIN-WERBUNG (2)	ABB. 25: VANILLIN-WERBUNG (2)	70
ABB. 26: HISTORISCHES ETIKETT (2)		71
ABB. 27: VANILLIN-SYNTHESE		73
ABB. 28: VANILLIN-SYNTHESE		75

Weitere Quellen

ABB. 29: HISTORISCHER FABRIKATIONSRAUM (2)	78
ABB. 30: VANILLIN-PREISLISTE (2)	80
ABB. 31: NITROBENZOL-VERFAHREN	85
ABB. 32: WILHELM HAARMANN (2)	92
ABB. 33: FABRIK HAARMANN & REIMER (2)	92
ABB. 34: FERMENTATIONSVERFAHREN	96
ABB. 35: AROMAPROFIL VANILLE (2)	104
ABB. 36: AROMAPROFIL VANILLE (2)	105
ABB. 37: KAPILLARGASCHROMATOGRAMM (2)	106
ABB. 38: AROMAPROFIL VANILLIN (2)	108
ABB. 39: ABGETRENNTE BAUMRINDE (3)	114
ABB. 40: CONIFERIN-NACHWEIS (3)	114
ABB. 41: CAMBIALSAFT-GEWINNUNG (3)	115
ABB. 42: AUFBEREITETER FICHTENSAFT (3)	115
ABB. 43: CONIFERIN-FARBREAKTION (3)	116
ABB. 44: ANALYSENAUFTRAG SYMRISE (2)	117
ABB. 45: HPLC/MS-UV-CHROMATOGRAMM (2)	118
ABB. 46: VERSUCHSPROTOKOLL 1 (SYMRISE)	120
ABB. 47: VERSUCHSPROTOKOLL 2 (SYMRISE)	121
ABB. 48: VERSUCHSPROTOKOLL 3 (SYMRISE)	122
ABB. 49: LCMS-ISOCONIFERIN (SYMRISE)	123
ABB. 50: HNMR ISOCONIFERIN (SYMRISE)	123
ABB. 51: EINDAMPFEN (3) ABB. 52: KONZENTRAT (3)	124
ABB. 53: VANILLIN-SYNTHESE/SCHULVERSUCH BLUME	127
ABB. 54: VANILLIN-SYNTHESE (3)	129
ABB. 55: VANILLIN-KRISTALLE (3)	130
ABB. 56: VANILLIN-SYNTHESE/SCHULVERSUCH KUHSE	130
ABB. 57: VANILLIN-SYNTHESE / SCHULVERSUCH PFEIFER	132
ABB. 58: TIEMANN MIT STUDENTEN (2)	169
ABB. 59: ENGLISCHES VANILLINPATENT 709 (1874) (2)	169

ABB. 60: HOCHZEIT HAARMANN (2)	170
ABB. 61: FABRIKGELÄNDE (1874) (2)	170
ABB. 62: HISTORISCHES ETIKETT (2) ABB. 63: HISTORISCHES ETIKETT (2)	171
ABB. 64: DESTILLIERSAAL II (2)	171
ABB. 65: RIECHSTOFFCHEMIKER (2)	172
ABB. 66: BRIEF HAARMANN (2)	172
ABB. 67: VANILLIN-KOCHREZEPTE (2)	173
ABB. 68: TELEGRAMM TIEMANN (2)	174
ABB. 69: FICHTE MIT SCHÄLEISEN (3)	174

11.2 Bildnachweis

(1) Claude Stadelmann, AT Verlag

(2) Archiv Symrise

(3) Verfasser

(4) Stephanie Lienenlücke

(5) Wikipedia

(6) Stadtarchiv Holzminden

11.3 Interviews

Horst-Otto Gerberding, Drago Invest GmbH&Co.KG.,
am 2.07.2008 in Holzminden

Dr. I. Gatfield, am 6.05. und 1.10.2009 in Holzminden

Oliver Nembach, Symrise, am 9.12. 2009 in Holzminden

12 Anhang

12.1 Zeittafel Wilhelm Haarmann

24. Mai 1847 Geburt von Gustav Ludewig Friedrich Wilhelm Haarmann als erstes Kind von sieben Kindern des Oberkommissairs Heinrich Wilhelm Haarmann und seiner Frau Luise Haarmann, geb. Seulcke, in Holzminden an der Weser
- 1853-1866 Besuch der Bürgerschule und des Gymnasiums, wo er sein Abitur ablegte, in Holzminden
- 1866-1867 Studium der Chemie an der Bergakademie Clausthal
- 1867-1869 Studium der Chemie an der Universität Göttingen bei Fittig u. Wöhler
- 1869-1870 Studium der Chemie an der Universität Berlin bei Hofmann
Dort Bekanntschaft mit Ferdinand Tiemann
- 1870-1871 Kriegsdienst als Vicefeldwebel als Freiwilliger, Feldzug nach Frankreich
- 1871-1872 Studium der Chemie an der Universität Berlin
Beginn der Untersuchung von Coniferin als Doktorarbeit
- 1872 Promotion an der Universität Göttingen
- 1873 Entwicklung der Vanillin-Synthese
Auszeichnung
- 1874 Gründung der Vanillin-Fabrik in Altendorf bei Holzminden
- 1876 Hochzeit mit Luise Stieren
- 1876 Gründung der Zweigfirma mit de Laire in Paris
Aufnahme von Dr. Reimer als Gesellschafter in Holzminden
- 1877 20. Februar Geburt von Wilhelm Haarmann
- 1878 26. Juli Geburt der Zwillinge Luise und Ännchen Haarmann

- 1878 Erste Erfolge mit der Vanillin-Produktion nach Umstellung auf Eugenol
- 1883 Beginn der Patentprozesse über Isoeugenol
- 1884 Umzug in das Haus an der Allersheimerstrasse, Ännchen stirbt an Diphtherie
- 1887 Geschäftsreise nach New York
- 1890 30. Januar Geburt von Reinhold Haarmann
Bau Arbeiterwohnungen an der Liebigstrasse
- 1891 15. Juli Einzug in die neue Villa in Höxter
- 1898 Schwere Jononprozesse
- 1899 Errichtung der Haarmann Stiftung
- 1900 Kooperation mit Dr. Schäfer/USA
Stiftung für das Hofmannhaus
- 1903 Reise mit Wilhelm nach New York
- 1907 Stiftung des Gymnasiums Höxter
- 1914 Stiftung Stadt Holzminden
- 1917 Wilhelm Haarmann wird Ehrenbürger in Höxter
- 1918 16. Oktober stirbt Luise Haarmann
6. März 1931 Wilhelm Haarmann stirbt in Höxter an den Folgen eines Sturzes, zugezogen auf einer stürmischen Schiffsreise

12.2 Weiteres Bildmaterial

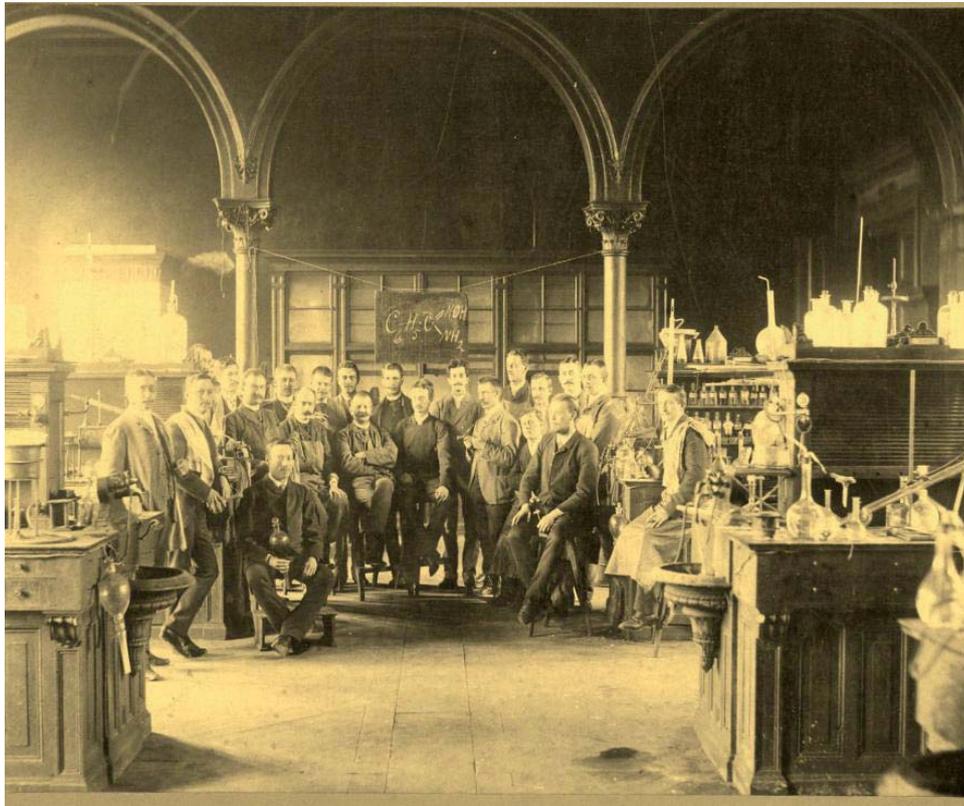


Abb. 58: Tiemann mit Studenten (2)



Abb. 59: Englisches Vanillinpatent 709 (1874) (2)



Abb. 60: Hochzeit Haarmann (2)

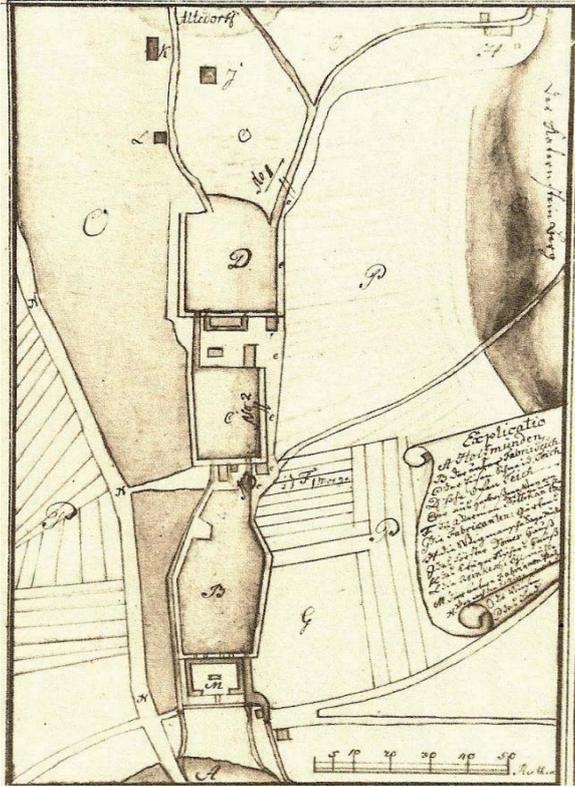


Abb. 61: Fabrikgelände (1874) (2)



Abb. 62: Historisches Etikett (2)



Abb. 63: Historisches Etikett (2)

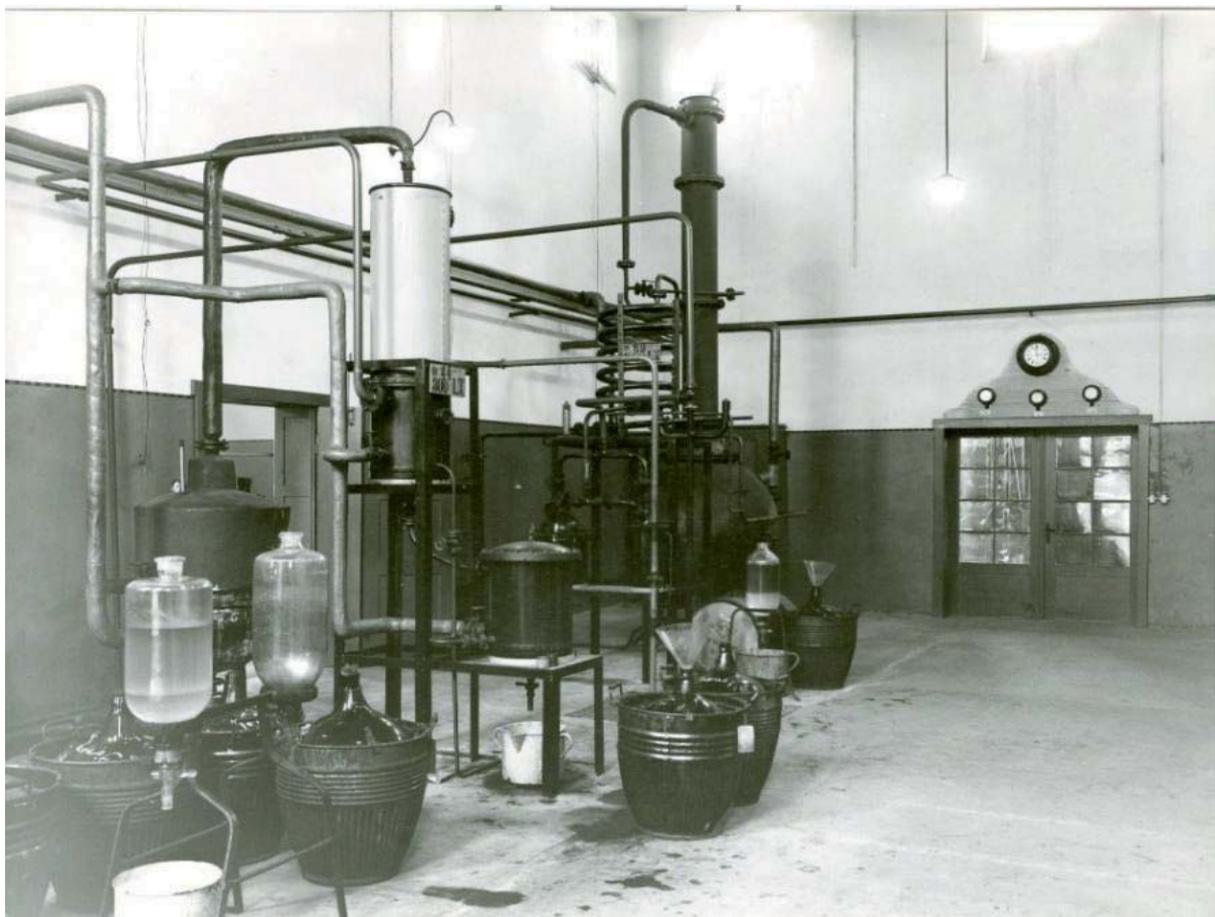


Abb. 64: Destilliersaal II (2)

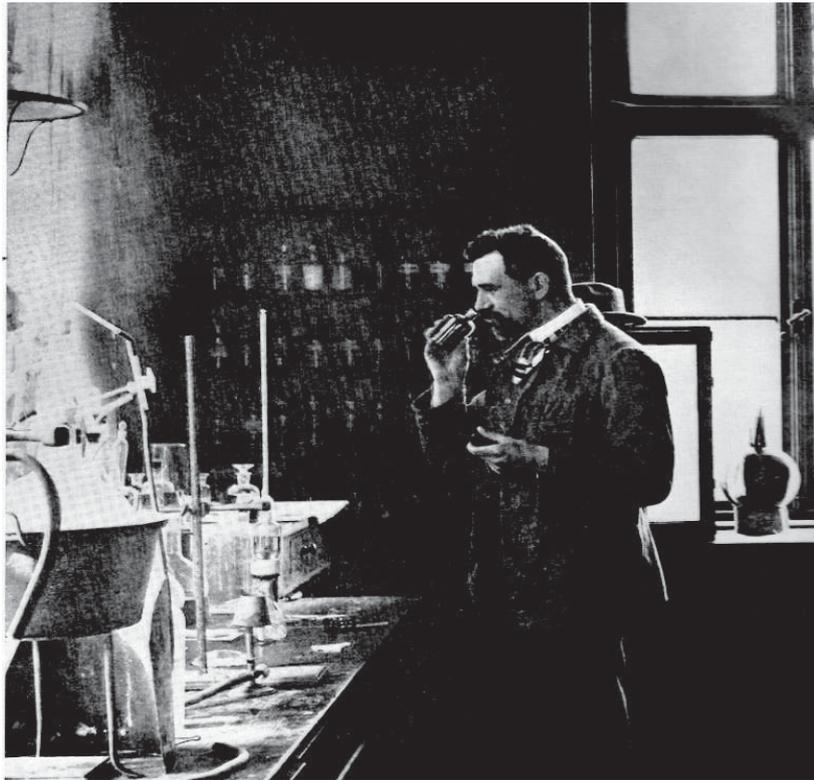


Abb. 65: Riechstoffchemiker (2)

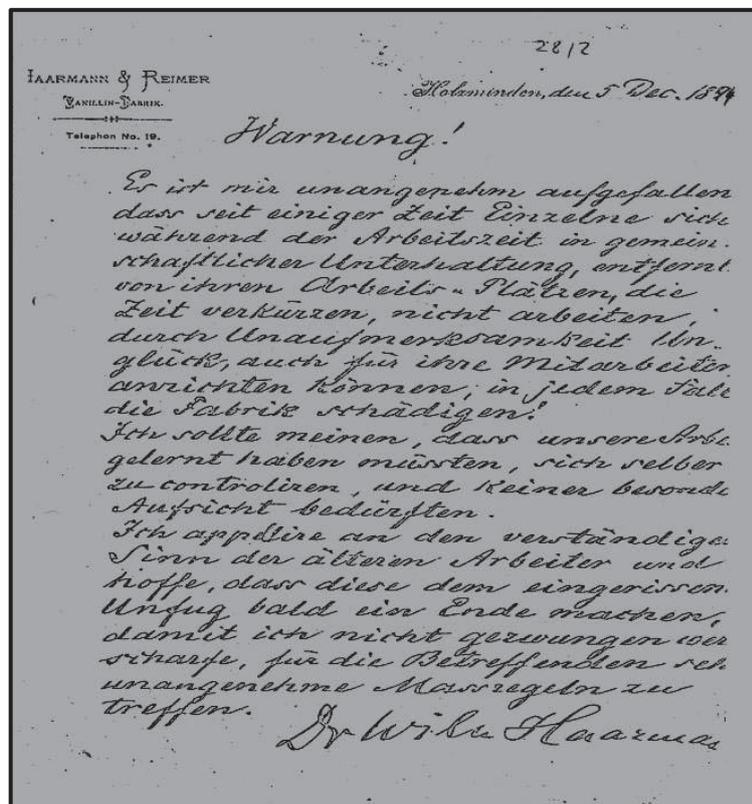


Abb. 66: Brief Haarmann (2)



Abb. 67: Vanillin-Kochrecepte (2)

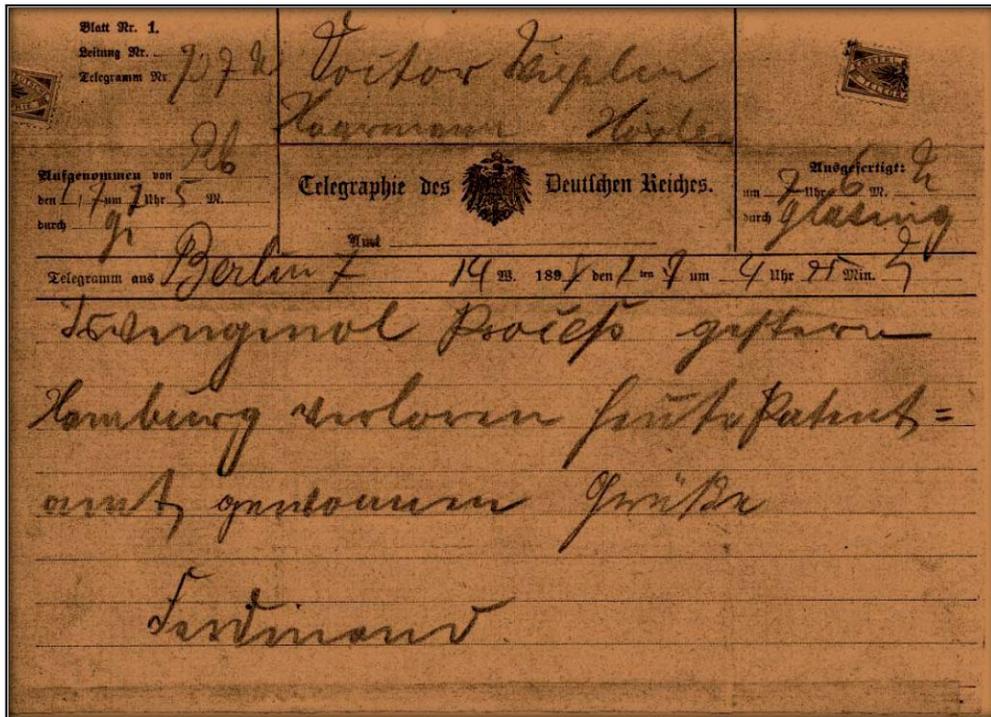


Abb. 68: Telegramm Tiemann (2)



Abb. 69: Fichte mit Schäleisen (3)

13 Das Unternehmen Symrise

Angefangen hatte alles in Holzminden mit der Gründung der Vanillin-Fabrik durch Wilhelm Haarmann im Jahr 1874. Nach dem Tod von Wilhelm Haarmann im Jahr 1931 wurde die Firma von seinen Söhnen Wilhelm und Reinhold weitergeführt. Bis zum Jahr 1954 blieb die spätere Firma Haarmann & Reimer im Privatbesitz und wurde dann von dem Bayer-Konzern übernommen.

Bereits 1919 kam es in Holzminden auf dem Sektor der Duftstoffe zu einer weiteren Firmengründung. Der Friseurmeister Carl Wilhelm Gerberding gründete mit August Bellmer die Dragoco („Dragon Company“ in Anlehnung an die ostasiatische Kultur, die Carl Wilhelm verehrte). Die Belegschaft bestand aus 15 Personen und man begann mit der Produktion von Parfüm- und Seifenkompositionen.

Bereits der Vater von Carl Wilhelm Gerberding besaß einen Friseursalon in Holzminden.

Die Firma Dragoco entwickelte sich gut, so dass ab 1928 das Firmengelände ausgebaut werden musste, ab 1930 erfolgte zusätzlich die Aufnahme der Geschmackstoffindustrie. 1945 übernahmen die Söhne Carl-Heinz und Horst Gerberding zusammen mit Prinz Wilhelm Karl von Preußen die Geschäftsführung.

In der Folgezeit entstanden zahlreiche Tochtergesellschaften im Ausland u.a. in den USA, in Großbritannien, Frankreich, Österreich, Italien und in der Schweiz.

1981 wurde Horst-Otto Gerberding Geschäftsführer der Firma.

1993 erfolgte die Umwandlung in die Dragoco Gerberding & Co. AG.

1999 wurde mit weltweit 1800 Mitarbeitern und 25 Tochtergesellschaften ein Umsatz von ca. 500 Millionen DM erwirtschaftet.

Zur Fusion der Firmen Haarmann & Reimer und Dragoco zur Symrise GmbH & Co. KG kam es im Februar 2003, nachdem Bayer sich von seinem Tochterunternehmen Haarmann & Reimer getrennt hatte.

Mit der Fusion erhielt die schwedische EQT (Northern Europe Private Equity Fonds) die Mehrheit von 76 % und Horst-Otto Gerberding 22%.

Damit wurde Symrise mit insgesamt 5800 Mitarbeitern und einem Jahresumsatz von 1,245 Milliarden Euro ein „Global Player“ und war zum weltweit viertgrößten Unternehmen der Duft-und Geschmackstoffindustrie aufgestiegen.

2006 wurden die beiden Geschäftsbereiche Fragrances (Düfte) und Sensory Ingredients zum Geschäftsbereich Scent & Care neben Flavors zusammengefasst.

2006 erfolgte dann der Gang an die Börse.

Selbst im Krisenjahr 2009 konnte man ein solides Wachstum verzeichnen. Es wurde ein Umsatzplus von 3,2 Prozent auf 1,36 Milliarden Euro erzielt. Der Weg geht weiter in Richtung Weltspitze und man möchte mittelfristig in die Top drei aufrücken. Weltmarktführer ist Givaudan aus der Schweiz mit 19 Prozent Marktanteil.

