

catechusäuren begegnet sind, wird diese theoretische Voraussetzung vollständig bestätigt.

Welche von den beiden genannten Monomethylprotocatechusäuren ist nun die Vanillinsäure, welche die ausserdem beobachtete schwer löslichere Monomethylprotocatechusäure? Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche auf die Beantwortung dieser Fragen abzielen.

#### 142. Ferd. Tiemann und Carl Reimer: Ueber Zuckervanillinsäure, ein neues Glucosid.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCXLV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Bei der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Darstellung der Vanillinsäure fiel es auf, dass die Ausbeute an dieser Säure eine viel bedeutendere wurde, ja mit der aus der angewandten Coniferinmenge berechneten nahezu übereinstimmte, wenn man die mit Kaliumpermanganat oxydirte Coniferinlösung, anstatt sie nach dem Ansäuern direct mit Aether zu schütteln, zuvor wie angegeben, in saurer Lösung 20—30 Minuten auf eine Temperatur von 60—70° C. erhitzte. Wir haben gemeinschaftlich Versuche angestellt, um den Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung aufzufinden.

Wir bemerkten alsbald, dass die oxydirte Coniferinlösung, wenn man sie auf ein sehr geringes Volum (etwa  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{15}$  ihres ursprünglichen) eindampft oder besser zur Verhütung stärkerer Bräunung in einer Retorte abdestillirt und dann sofort abkühlt, nach dem Ansäuern in kurzer Zeit vollständig zu einem Krystallbrei erstarrt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von Aether nicht aufgenommen, sind daher nicht Vanillinsäurekrystalle, können jedoch durch Schütteln mit Aether leicht von geringen Mengen anhaftender Vanillinsäure befreit werden. Man trennt sie am besten durch Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe von der Flüssigkeit. Sie lösen sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak selbst in sehr verdünnten Lösungen mit Bleiacetat einen weissen, dichten Niederschlag. Dieses Verhaltens kann man sich mit Vortheil bedienen, um die neue Säure alsbald im reinen Zustande zu gewinnen. Das ausgefällte, gut gewaschene Bleisalz wird zu diesem Zwecke in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt. Filtrirt man kurzer Zeit zu einem Brei unendlich feiner, glänzend weisser, prismatischer Krystalle.

Dieselben sind in reinem Zustande vollständig geruchlos, schmel-

zen, nachdem man sie im Wasserbade vollständig getrocknet hat, wie die Vanillinsäure bei 211—212° C. (uncorr.), sind jedoch nicht unzersezt sublimirbar. Erhitzt man die getrocknete Säure für sich in einem engen Probirrohrechen, so schmilzt sie zunächst, bräunt sich dann stark und es sublimirt Vanillinsäure, welche leicht an dem eigenthümlichen Vanillegeruch, ihrer Löslichkeit in Aether und ihrem Schmelzpunkt erkannt werden kann.

Wie bei der trocknen Destillation erhält man aus der neuen Verbindung auch Vanillinsäure, wenn man eine wässrige Lösung derselben mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure kurze Zeit erhitzt. Es krystallisirt in diesem Falle, vorausgesetzt dass die Lösung concentrirt genug ist, beim Erkalten nicht mehr die unveränderte Substanz, sondern Vanillinsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Aether leicht völlig rein gewonnen wird.

Fehling'sche Lösung giebt mit einer alkalischen Lösung der neuen Säure keine Reaction; kocht man aber eine wässrige Lösung der letzteren nur einige Minuten mit verdünnter Schwefelsäure und fügt dann Alkali im Ueberschuss, wie auch Fehling'sche Lösung hinzu, so erhält man sofort eine reichliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul, ein Beweis, dass Zucker ein zweites Zersetzungsprodukt der neuen Säure ist.

Emulsin verhält sich bei mehrtägiger Einwirkung genau wie verdünnte Säuren und zerlegt die neue Verbindung gerade auf in Traubenzucker und Vanillinsäure. Die Spaltung geht hier wie dort quantitativ, ohne Bildung irgend eines anderen Zersetzungsproductes, von Statten. Im letzteren Falle kann der Traubenzucker, nachdem man die Vanillinsäure durch Ausschütteln mit Aether, das Emulsin durch Coaguliren (die Flüssigkeit muss zu diesem Zwecke einige Minuten gekocht werden) und Filtriren entfernt hat, bei vorsichtigem Verdunstenlassen der Lösung leicht krystallisirt und rein erhalten werden.

Die neue, durch Oxydation aus dem Coniferin entstandene Verbindung ist nach dem beschriebenen Verhalten noch ein Glucosid und enthält die Elemente des Traubenzuckers und der Vanillinsäure, voraussichtlich weniger ein Mol. Wasser. Diese Voraussetzung wird durch die Elementaranalysen, welche wiederholt mit der vollständig getrockneten Verbindung angestellt worden sind, in willkommener Weise bestätigt; die gemachten Bestimmungen beweisen unzweifelhaft, dass das neue Glucosid nach der Formel:  $C_{14}H_{18}O_9$  (Vanillinsäure  $C_8H_8O_4$  + Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  — Wasser  $H_2O$ ) zusammengesetzt ist und daher Zuckervanillinsäure genannt werden muss.

Die sich aus einer wässrigen Lösung ausscheidenden, weissen, durchscheinenden Krystalle der Zuckervanillinsäure werden, wenn man sie bei höherer Temperatur (60 — 100° C.) trocknet, durch Krystallwasserverlust matt; sie enthalten nach den mehrfach ausgeführten

Krystallwasserbestimmungen 1 Mol. Krystallwasser, so dass die Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Zuckervanillinsäure durch die Formel:  $C_{14} H_{18} O_9 + 1 aq$  ausgedrückt wird.

Das Krystallwasser ist rasch und vollständig schon bei  $100^{\circ} C$ . auszutreiben, doch kann die Säure, ohne Zersetzung zu erleiden, im Luftbade auf  $180-200^{\circ} C$ . erhitzt werden.

Die Zuckervanillinsäure ist löslich auch in Alkohol, vollständig unlöslich dagegen, wie schon bemerkt, in Aether. Sie giebt mit Eisenchlorid keine Reaction; eine Lösung derselben in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen schwach gelb. Die Salze der Säure sind mit Ausnahme des Bleisalzes leicht löslich in Wasser.

Durch die im Vorstehenden beschriebene Versuche wird die an der Spitze dieser Mittheilung aufgeworfene Frage: Wie kommt es, dass die mittelst Kaliumpermanganat oxydirte Coniferinlösung nicht sofort nach dem Ansäuern, sondern erst nach längerem Erhitzen in saurer Lösung die dem angewandten Coniferin entsprechende Menge Vanillinsäure an den Aether abgiebt? in befriedigender Weise beantwortet; das Coniferin wird unter diesen Umständen zunächst zu Zuckervanillinsäure oxydirt, welche letztere erst bei längerem Erhitzen in saurer Lösung vollständig in Traubenzucker und Vanillinsäure zerfällt.

Das Entstehen von Zuckervanillinsäure aus dem Coniferin forderte dazu auf, durch eine entsprechend gemässigte Oxydation die Darstellung eines dem Helicin, der zuckersalicylygen Säure, analog zusammengesetzten Glucosids in der Coniferinreihe zu versuchen; wir haben eine derartige Verbindung, welche Zuckervanillinaldehyd genannt werden müsste, jedoch bislang nicht erhalten können.

Das Verhalten des Coniferins bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat darf wohl einige Beachtung beanspruchen; es ist auffallend, dass in diesem Falle nicht die im freien Zustande so leicht veränderliche Zuckergruppe, sondern der, wenn isolirt, weit beständigere aromatische Atomcomplex zuerst angegriffen wird, und es liegt die Frage nahe, ob dieses Verhalten ein dem Coniferin eigenthümliches, oder allen Glucosiden gemeines ist.

Wir haben nach dieser Richtung zunächst das am besten untersuchte Glucosid, das Salicin, geprüft.

Lässt man auf eine verdünnte Salicinlösung Chamaeleonlösung einwirken, so tritt wie bei dem Coniferin sofort eine Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat ein; die davon abfiltrirte, auf ein geringes Volum verdampfte, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit verändert Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht im Geringsten und scheidet, wenn man sie in der Kälte mit verdünnten Mineralsäuren versetzt, keine Salicylsäure ab. Erhitzt man dieselbe aber nach dem Ansäuern mit Salzsäure etc. nur einige Minuten, so krystallisirt beim

Erkalten Salicylsäure und die davon abfiltrirte Lösung giebt, nachdem man sie mit Alkali im Ueberschuss versetzt hat, mit Fehling'scher Lösung eine deutliche Zuckerreaction.

Schon diese Versuche zeigen, dass die Oxydation bei dem Salicin genau in derselben Weise wie bei dem Coniferin verläuft, d. h. dass auch Salicin durch Kaliumpermanganat zunächst in eine Glucosidsäure umgewandelt wird. Allein die entstehende Zuckersalicylsäure ist nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen so leicht löslich in Wasser und so leicht zersetzbar durch freie Säuren, dass es uns bislang nicht gelungen ist, sie in reinem Zustande zu gewinnen.

Wir beabsichtigen die Oxydationsversuche auch mit anderer Glucosiden fortzusetzen, um so zu einer definitiven Entscheidung der zuletzt aufgeworfenen Frage zu gelangen.

Bei den mit Salicin angestellten Versuchen sind wir von Hrn. U. Matsumoto aus Yeddo freundlich unterstützt worden und unterlassen wir nicht, demselben auch an dieser Stelle für die uns geleistete Hilfe unseren verbindlichen Dank zu sagen.

#### 143. A. Steiner: Weiteres über die Wirkung des Ammoniaks und substituirtter Ammoniakke auf Knallquecksilber.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLVI; vorgetragen vom Verf.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Anilins auf Knallsäuresalze gemacht<sup>1)</sup>; heute will ich auf diese Reaction theils berichtigend, theils erweiternd zurückkommen. Wie a. a. O. erwähnt wurde, entstehen bei der Einwirkung des Anilins auf Knallquecksilber zwei Körper, von denen der eine in seinen Eigenschaften neutral ist und den Schmelzpunkt 149° besitzt, der andere dagegen eine Base darstellt und bei 146° schmilzt. Der letztere bei 146° schmelzende Körper ist ein diphenylirtes Guanidin; er existirt jedoch nicht frei im Reactionsprodukte, sondern ist darin, wie ein genaueres Studium der Reaction mich belehrte, in Form einer Quecksilberverbindung vorhanden.

Bei neuen Versuchen über diesen Gegenstand fand ich es zweckmässig, die stark roth gefärbte, halfeste Reactionsmasse anstatt wie früher mit verdünnter Salzsäure auszukochen, mit Alkohol auszuziehen, wodurch die beiden Körper vollständig getrennt werden. Die Anwendung von Salzsäure, welche das Quecksilberdiphenylguanidin zu Diphenylguanidin und Quecksilberchlorid umsetzt, liess mich bei meinen früheren Versuchen die Bildung einer Quecksilberverbindung übersehen.

Der durch Alkohol vom Quecksilberdiphenylguanidin getrennte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1244.