

Die Reaktion ist durchaus analog derjenigen, welche Baeyer von der Isophenylmethancarbonsäure zum Phenylanthranol führte.

Es kann diese sehr interessante Naphtolbildung wohl als eine Bestätigung der heute fast allgemein angenommenen Formel des Naphtalins und zugleich davon angesehen werden, dass die α -Wasserstoffatome des Naphtalins an Kohlenstoffatomen sitzen, die der Verbindungsstelle benachbart sind.

Strassburg, den 4. Januar 1883.

13. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Coniferin in den verholzten Geweben der Zuckerrübe.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass der schon seit langem beobachtete vanilleartige Geruch und Geschmack gewisser Rübenroh Zucker durch einen Gehalt derselben an Vanillin verursacht wird, und fast zu gleicher Zeit hatte auch Scheibler²⁾ das Auftreten von Vanillin im Rohzucker beobachtet und gleichfalls dessen Identität mit dem aromatischen Prinzip der natürlichen Vanille festgestellt. Die Frage, wie die Entstehung und das Vorkommen dieses Körpers zu erklären sei, musste damals offen gelassen werden; ich glaubte in einigen, in älteren Arbeiten Stammer's erwähnten Thatsachen einen Hinweis darauf zu erblicken, dass das Vanillin bei der Scheidung des Rübensaftes durch die Einwirkung des Kalkes auf gewisse lösliche Bestandtheile des Rübenzellgewebes gebildet werde. Scheibler schreibt über diesen Punkt: »Ich vermuthete die Muttersubstanz des Vanillins (Coniferin?) namentlich im Mark der Rüben, da gerade die aus Macerations-Fabriken, also aus der Verarbeitung sehr pülpereicher Säfte hervorgehenden Zucker den Geruch nach Vanillin zeigten;« da aber Scheibler aus Rübenmark kein Vanillin zu gewinnen vermochte, wohl aber dasselbe dem mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuerten Rübensafte durch Aether entziehen konnte, so gab er später die obige Ansicht auf und war der Meinung, dass jene Muttersubstanz nicht in dem unlöslichen Rübenmarke, sondern unter den löslichen Nichtzuckerbestandtheilen des Saftes zu suchen sei. Die folgenden Zeilen werden zeigen, dass sowohl meine wie Scheibler's Vermuthungen Richtige enthielten; die Muttersubstanz des Vanillins ist in der That

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie B. 30, S. 134. — Diese Berichte XIII, 663.

²⁾ Ebd., XIII, 335.

das Coniferin und dieses tritt in der Rübe als löslicher Bestandtheil des Zellgewebes auf.

Das Coniferin, welches zuerst von Hartig, später von Kubel, sowie von Tiemann und Haarmann im Cambialsafte aller Nadelhölzer, besonders aber in dem des Fichtenholzes aufgefunden wurde, ist bekanntlich das Glycosid des Coniferylalkohols, welcher bei der Oxydation, ebenso wie das Coniferin selbst, Vanillin liefert; es besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit Phenol und concentrirter Salzsäure, sehr rasch und im Sonnenlichte fast augenblicklich eine intensiv blaue Farbe anzunehmen, welche Erscheinung dem längst bekannten Nachweis von Phenol durch mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz zu Grunde liegt. Bereits 1867 machte Wiesner in seiner »Technischen Mikroskopie« darauf aufmerksam, dass das verholzte Zellgewebe der Zuckerrübe eine ähnliche Reaktion zeige; v. Höhnel¹⁾ folgte aus der Untersuchung von über hundert Holzarten, welche sämmtlich die oben erwähnte Blaufärbung ergaben, dass das Coniferin ein constanter Begleiter der Holzsubstanz sei, und zum gleichen Schlusse kam auch Singer²⁾, welcher auch auf die wahrscheinlich allgemeine Verbreitung des Vanillins im Pflanzenreiche hinwies und die Eigenschaft desselben entdeckte, sämmtliche für verholzte Gewebe charakteristische Farbenreaktionen zu zeigen. Keiner dieser Forscher hat jedoch durch Isolirung des Coniferins einen unzweifelhaften Beweis für die erwähnten Behauptungen geliefert.

Da es nun nahe lag, das Coniferin auch als Quelle des in den Produkten der Zuckerfabrikation auftretenden Vanillins zu betrachten, so war ich seit dem Erscheinen meiner zu Anfang erwähnten Arbeit fortwährend bemüht, das Vorkommen dieser Substanz in der Rübe nachzuweisen. Bei den diesbezüglichen Versuchen stiess ich jedoch auf mannigfaltige Schwierigkeiten; erst nach vielen vergeblichen Bemühungen, auf die ich hier nicht weiter eingehen will, gelang es, dieselben zu überwinden und auf dem unten beschriebenen Wege das gewünschte Ziel zu erreichen.

Als Rohmaterial diente eine stark verholzte, jedoch zuckerreiche, vollkommen reife Rübe, deren Zellgewebe die Reaktion mit Phenol und Salzsäure in ganz besonderer Stärke zeigte. Etwa fünfzig Centner dieser Rübe wurden in feinste Schnitzel geschnitten und diese Schnitte in einem kupfernen Gefässe mit Rückflusskühler partienweise so lange mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis die alkoholische Flüssigkeit keine Polarisation mehr ergab. Ein drei- bis viermaliges anderthalb-

¹⁾ Berichte der Wiener Akademie, 1877.

²⁾ Monatshefte für Chemie, B. 3, S. 395.

bis zweistündiges Kochen erwies sich zur vollständigen und sicheren Erreichung dieses Zweckes nothwendig; ein bloß zweimaliges Extrahiren genügte zwar zuweilen, lieferte aber in andern Fällen Schnitzel, die noch Zucker enthielten. Nachdem hierauf der Alkohol abgesogen war (jedes Pressen oder Quetschen ist unbedingt zu vermeiden) und die Schnitzel sich vollkommen erkaltet zeigten, wurden sie unter öfterem langsamem Umrühren zwei- bis dreimal je einen Tag mit kaltem Wasser stehen gelassen; da das Coniferin in starkem Alkohol, sowie in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist, so war zu erwarten, dass es seiner Hauptmenge nach in dem nun vom weitaus grössten Theile der löslichen Stoffe befreiten Zellgewebe enthalten sein müsse, worauf auch die andauernd starke Färbung des Letzteren mit Phenol und Salzsäure hinwies. Die Schnitte wurden deshalb nunmehr mit siedendem Wasser übergossen und stark aufgekocht; da heisses Wasser das Coniferin leicht löst, so glaubte ich dasselbe ohne Schwierigkeit in den Extrakt überführen und den Fortgang der Auflösung mittels der Phenolreaktion am Zellgewebe verfolgen zu können. Merkwürdigerweise leistet aber das Coniferin dem Lösungsmittel einen sehr bedeutenden Widerstand, wie dies inzwischen auch Singer in seiner oben erwähnten Arbeit fand, und man muss nicht nur Stunden, sondern viele Tage und selbst Wochen lang kochen, bis das Zellgewebe keine oder nur mehr eine schwache Reaktion giebt. Diesen Punkt abzuwarten, erweist sich jedoch nicht als zweckmässig, weil die Schnitzel während der langen Kochdauer stark aufquellen, theilweise selbst zerfallen und an das Wasser schleimige und gummöse Substanzen abgeben, die später grosse und, falls sie in beträchtlicher Menge vorhanden sind, unüberwindliche Schwierigkeiten verursachen. Sobald sich daher obige Erscheinungen bemerkbar machen, was je nach der Natur der in Arbeit genommenen Rüben verschieden lange dauert, stellt man das Kochen ein, presst die in ein Tuch eingeschlagenen Schnitte vorsichtig aus, vereinigt die Filtrate, die vollkommen klar sein müssen und in der Regel nur schwach gefärbt sind, und kocht dieselben ein; wenn die Hauptmenge des Wassers verjagt ist, versetzt man die Lösung mit etwas Bleizucker und, falls dieser keine oder (wie zumeist) nur eine schwache Fällung liefert, das Filtrat mit Bleiessig und etwas Ammoniak, welche Reagentien das Coniferin in wässriger Lösung nicht fällen. Mittelst dieser, auch von Tiemann und Haarmann bei ihren Untersuchungen angewandten Methode lässt sich die Lösung leicht reinigen und klären; es ist aber wesentlich, dass der Zusatz des Bleiessigs nur in kleinen Antheilen und mit der grössten Vorsicht geschehe, weil der anfängliche Niederschlag Gummistoffe enthält, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflösen und dann nicht mehr zu entfernen sind. Eine Regel

lässt sich hierbei nicht aufstellen, doch ist es bei genauer Beobachtung nicht schwer den richtigen Punkt zu treffen. Man filtrirt, nimmt einen etwaigen kleinen Rest von Blei durch Kohlensäure weg und filtrirt abermals; giebt dieses Filtrat mit Schwefelwasserstoff noch eine Reaktion auf Blei, so enthält es organische, durch Kohlensäure nicht zerlegbare Bleisalze, und in diesem Falle ist eine weitere Reinigung nicht zu erzielen und jede fernere Arbeit fruchtlos. Andernfalls dampft man dasselbe vorsichtig zum dicken Syrup ein, wobei Färbung eintritt und der Geruch nach Vanille sich deutlich bemerkbar macht. Von diesem Syrup erhält man, auch wenn man grössere Partien Rüben in Arbeit genommen hat, nur eine ganz geringe Menge. Die eingedickte Masse, die in mehreren kleinen Schälchen wochenlang über concentrirter Schwefelsäure stand, zeigte keine Neigung zum Festwerden und färbte sich langsam aber sichtlich dunkler, während der Geruch nach Vanille stetig zunahm; als aber nach Ablauf dieser Zeit in jedes Schälchen einige Stückchen reinen, aus Fichtencambialsaft gewonnenen Coniferins eingerührt wurden, begannen sich nach Kurzem Kryställchen abzuschneiden, und es gelang eine zwar geringe aber zur näheren Untersuchung ausreichende Menge derselben rein zu gewinnen. Die durchwegs dunkel gefärbten Krystalle wurden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit viel Aether versetzt und die ausgefällte Substanz wiederholt derselben Behandlung unterworfen; der letzte Rest der Farbstoffe lässt sich nur mittelst Thierkohle entfernen, doch führt die Anwendung derselben einen namhaften Verlust an Material herbei. Die zuletzt aus wässriger Lösung gewonnenen Krystalle bilden weisse, sternförmig geordnete Nadeln von lebhaftem Glanze, die sämtliche Eigenschaften des Coniferins zeigten; insbesondere ergab Phenol und Salzsäure eine prachtvoll blaue, concentrirte Schwefelsäure eine intensiv rothviolette Färbung, und Eisenchlorid wirkte nicht ein. Die Krystalle schmolzen bei 180° (unkorr.) und ergaben in wasserfreiem Zustande bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_8$	Gefunden
C	56.14	56.00 pCt.
H	6.43	6.52 »
O	37.43	37.48 »

Ursprünglich sind zwei Moleküle Krystallwasser vorhanden, die jedoch schon bei 100° sehr leicht entweichen; 0.1146 g wasserhaltige Krystalle ergaben 0.1040 g wasserfreie (berechnet: 0.1036 g). In wässriger Lösung erwies sich die Substanz linksdrehend, doch reichte die Menge derselben zu näheren Bestimmungen nicht aus.

Wenn nun nach Obigem die Möglichkeit aus dem verholzten Zellgewebe der Rube Coniferin zu gewinnen, als erwiesen angesehen

werden darf, so ist doch hiermit die eigentliche Herkunft dieses Stoffes nicht klargestellt. Man wird kaum annehmen können, dass derselbe in grösserer Menge schon fertig gebildet im Zellgewebe enthalten sei, wenigstens wäre dann die Schwierigkeit ihn in Lösung zu bringen nicht leicht erklärlich; vielmehr scheint es, dass das Coniferin nur zum kleinsten Theile in freier Form präexistirt, seiner Hauptmenge nach aber erst während des Kochens aus einem complicirteren Stoffe (Lignin) abgespalten wird. Da jedoch das Studium dieser Frage in den Arbeitskreis Singer's eingreift, will ich auf dieselbe nicht weiter eingehen.

Für sicher halte ich jedoch, dass auch in der Zuckerrübe das Coniferin die Muttersubstanz des Vanillins ist. Bei der Saftgewinnung geht dasselbe in Lösung, und zwar jedenfalls in desto grösserer Menge, je länger und inniger die Berührung zwischen Wasser und Rübe ist, woraus sich Scheibler's Beobachtung betreffs der Zucker aus Macerations-Fabriken leicht erklären lässt. Bei der Behandlung der Rübensäfte mit Kalk wird das Coniferin zersetzt und es spaltet sich Vanillin ab, welches vermuthlich zum Theil an Basen gebunden wird; hierauf scheint mir die Beobachtung zu deuten, dass Aether, selbst aus stark nach Vanille riechenden Rohzuckern, erst nach der Neutralisation mit einer Säure beträchtlichere Mengen Vanillin extrahirt. Aber auch beim andauernden Kochen von Coniferin-Lösungen tritt schon derselbe Zerfall ein und es wird Vanillin gebildet, dessen charakteristischer Geruch unverkennbar hervortritt, während die tieferen Zersetzungsprodukte des Traubenzuckers die Lösung dunkel färben; in der That konnte in sämtlichen Nebenprodukten, die bei der Darstellung des Coniferins entfielen, Vanillin nachgewiesen werden; welches zumeist nur in öligen Tropfen aus der ätherischen, von der Fällung des fast reinen Coniferins herrührenden Lauge, aber auch in feinen Krystallen erhalten wurde. Es kann sein, dass ein ähnlicher Process bereits innerhalb der lebenden Zelle vor sich geht und wäre dann das Vorkommen von freiem Vanillin auch im frischen Rübensaft leicht erklärlich; diesem aber Vanillin zu entziehen ist mir wenigstens nur dann gelungen, wenn, wie dies auch Scheibler angiebt, vorher stark angesäuert wurde. Da aber in diesem Falle auch die Möglichkeit einer Zersetzung des ursprünglich vorhandenen Glykosids gegeben ist, so bleibt dieser Punkt noch weiterer Aufklärung bedürftig.