

holung der früher von Hunaeus im hiesigen chemischen Institut angefangenen Versuche über die Bromadditionsproducte der Aconitsäure. Hierüber, sowie über die Einwirkung von Acetylchlorid auf diese dreibasischen Säuren und über die Zersetzung ihrer Phenyläther durch Hitze werden wir nächstens berichten.

Bonn, 12. Juli 1885.

**390. Ferd. Tiemann und Alfred Kees: Ueber einige aus dem Helicin dargestellte kohlenstoffreichere Glucoside.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 27. April von Hrn. Tiemann.]

Unter den zahlreichen, in der Neuzeit aufgefundenen Synthesen organischer Verbindungen giebt es verhältnissmässig nur wenige, von denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dass sie in gleicher Weise im pflanzlichen und thierischen Organismus erfolgen. Von Seiten der Chemiker ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass in dieser Beziehung diejenigen synthetischen Prozesse Beachtung verdienen, welche von Aldehyden ihren Ausgang nehmen. Unter diesen sind wiederum die Umwandlungen besonders bemerkenswerth, welche bei der Wechselwirkung zwischen Aldehyden für sich oder Aldehyden und Ketonen eintreten und zu Additions- und Condensationsproducten von Aldehyden und Ketonen führen. In den Mechanismus der dabei verlaufenden Reactionen hat man Einblick bekommen, seitdem Aug. Kekulé die früher als Acraldehyd bezeichnete, bezw. als Aldehydäther <sup>1)</sup>,  $(C_2H_3)_2O$ , angesprochene Verbindung, welche unter der Einwirkung von Salzsäure, Zinkchlorid, sowie beim Erhitzen mit Lösungen von Kaliumformiat, Natriumacetat u. s. f. aus dem Acetaldehyd nach der Gleichung  $2C_2H_4O = H_2O + C_4H_6O$  entsteht, als Crotonaldehyd,  $CH_3-CH=CH-COH$ , erkannt <sup>2)</sup> und Ad. Wurtz dargethan hat <sup>3)</sup>, dass unter dem Einfluss verdünnter Salzsäure 2 Moleküle Acetaldehyd zunächst zu Aldol, d. h.  $\beta$ -Oxybuttersäurealdehyd <sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> Ad. Lieben, Ann. Chem. Pharm., Supplementband I, 120.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXII, 92.

<sup>3)</sup> Compt. rend. LXXIV, 1361; LXXVI, 1165. — Bull. soc. chim. XVII, 436; XX, 4.

<sup>4)</sup> Siehe auch H. Kolbe, Journ. pr. Chem. N. F. V, 465, und VII, 327, welcher alsbald richtig gefolgert hat, dass Aldol der Aldehyd einer Oxybuttersäure ist.

$\text{CH}_3\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---COH}$ , zusammentreten, welche Substanz unter Abspaltung von Wasser leicht in Crotonaldehyd übergeht. Aus diesen Arbeiten ergibt sich auch, in welcher Weise die sechzehn Jahre früher von L. Chiozza<sup>1)</sup> aufgefundene Bildung des Zimmtaldehyds<sup>2)</sup> aus Benzaldehyd und Acetaldehyd erfolgt.

Im Verlauf des letzten Jahrzehends sind durch Wechselwirkung zwischen Acetaldehyd und anderen Aldehyden wiederholt Verbindungen dargestellt worden, welche nach dem Typus entweder des Crotonaldehyds oder des Aldols zusammengesetzt sind. Wir führen als Beispiele die Bildung des Furfuracroleins<sup>3)</sup>,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O---CH}::\text{CH---COH}$ , aus Furfurol und Acetaldehyd, sowie die Synthese des *o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyds<sup>4)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{CH}\cdot\text{OH---}\overset{1}{\text{CH}_2\text{---COH}})$ , aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd an.

Die obigen Arbeiten haben allmählich auch Licht über die chemische Constitution der Condensationsproducte des Acetons: Mesityloxyd  $\text{CH}_3\text{---CO---CH}::\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , und Phoron,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}::\text{CH---CO---CH}::\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , verbreitet<sup>5)</sup>, und sind ausserdem Veranlassung gewesen, dass die Wechselwirkung zwischen Aldehyden und organischen Verbindungen, die, wie z. B. viele Ketone, Ketonsäuren, Malonsäure u. s. f., in directer Verbindung mit CO-Gruppen, Methyl- bezw. Methylengruppen enthalten, von verschiedenen Seiten einem eingehenden Studium unterworfen worden ist<sup>6)</sup>.

Dabei hat sich herausgestellt, dass zumal das Aceton mit Aldehyden ähnlich leicht wie der Acetaldehyd reagirt, indem Verbindungen entstehen, welche entweder wie der Crotonaldehyd den Aethylenrest,  $\text{CH}::\text{CH}$ , oder wie das Aldol die Oxyäthylengruppe,  $\text{CH}\cdot\text{OH---CH}_2$ , enthalten. Das Vorhandensein von zwei Methylgruppen im Molekül des Acetons bedingt, dass Aceton unter Umständen mit 2 Molekülen eines Aldehyds in Wechselwirkung tritt. Als Typen der mittelst

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. XCVII, 350.

<sup>2)</sup> Siehe auch diese Berichte XVII, 2117, die neuerdings von Victor Krszysica ausgeführte Synthese des Zimmtaldehyds.

<sup>3)</sup> J. G. Schmidt, diese Berichte XIII, 2342.

<sup>4)</sup> Ad. Baeyer und Viggo Drewsen, diese Berichte XVI, 2205.

<sup>5)</sup> Siehe L. Claisen, Ann. Chem. Pharm. CLXXX, 1, und CCXVIII, 121, welcher in den angezogenen Abhandlungen auch die von anderen Forschern zur Aufklärung der chemischen Constitution des Mesityloxyds und Phorons unternommenen Untersuchungen ausführlich citirt.

<sup>6)</sup> Siehe L. Claisen, die zuletzt citirte Abhandlung, sowie L. Claisen und L. Crismer, Ann. Chem. Pharm. CCXVIII, 129; T. Komnenos, *ibid.* CCXVIII, 145; L. Claisen und F. E. Matthews, *ibid.* CCXVIII, 170, und Andere.

dieser Reactionen bis jetzt erhaltenen Verbindungen führen wir Benzalaceton,  $C_6H_5 \text{---} CH \text{=} CH \text{---} CO \text{---} CH_3$ , Dibenzalaceton,  $C_6H_5 \cdot CH \text{=} CH \text{---} CO \text{---} CH \text{=} CH \cdot C_6H_5$  <sup>1)</sup>, und *o*-Nitro- $\beta$ -phenylmilchsäuremethylketon <sup>2)</sup>,  $C_6H_4(NO_2)(CH \cdot OH \text{---} CH_2 \text{---} CO \text{---} CH_3)$ , an.

Die Bildung der Additions- und Condensationsproducte der Aldehyde und Ketone findet unter dem Einfluss sowohl von Säuren als auch Alkalien statt. Von physiologischem und besonders von pflanzenphysiologischem Standpunkte aus interessiren zumal die durch Alkalien eingeleiteten Prozesse, der Bedingungen wegen, unter denen sie verlaufen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass bei diesen Reactionen in einer ersten Phase immer aldolartige Verbindungen gebildet werden. Eine sehr geringe Menge Alkalihydrat genügt, um die Umwandlung von Aldehyden und Ketonen in aldolartige Substanzen herbeizuführen. Insofern wirkt das Alkalihydrat bei diesen Processen wie ein Ferment, unterscheidet sich aber von den bis jetzt bekannten, isolirten, löslichen Fermenten in der Wirkung dadurch, dass es Synthesen und nicht wie die letzteren Spaltungen veranlasst. Die Rolle, welche das Alkalihydrat im Uebrigen bei den betreffenden Reactionen spielt, ist zur Zeit ebensowenig klar, wie der Antheil, welchen die Fermente an den durch sie bewirkten Zersetzungen nehmen.

Der condensirende Einfluss, welchen Alkalien auf Aldehyde ausüben, ist seit langer Zeit bekannt; für die Zwecke der erörterten Synthesen wird Alkalihydrat erst verwendet, seitdem es J. G. Schmidt <sup>3)</sup> gelungen ist, durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Furfurol und Acetaldehyd krystallisirtes Furfuracrolöin darzustellen.

Von den auf diese Weise synthetisch dargestellten Verbindungen ist unseres Wissens bislang nur eine, nämlich der Zimmtaldehyd, unter den Naturproducten aufgefunden worden.

Will man die Frage weiter verfolgen, ob die erörterten Additions- und Condensationsvorgänge bei dem in lebenden Organismen stattfindenden Aufbau hochgegliederter Kohlenstoffverbindungen eine Rolle spielen, so erscheint es erwünscht, die auf dem angegebenen Wege bewirkte Synthese besonders solcher Substanzen näher zu studiren, welche zu natürlich vorkommenden Verbindungen in naher Beziehung stehen und von denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussetzen darf, dass man sie früher oder später in Pflanzensäften ebenfalls auffinden wird.

<sup>1)</sup> L. Claisen und A. Claparède, diese Berichte XIV, 350 und 2460

<sup>2)</sup> Ad. Baeyer und Viggo Drewsen, diese Berichte XV, 2857.

<sup>3)</sup> loc. cit.

Wir haben zu dem Ende einige Versuche mit einem Aldehydglucosid <sup>1)</sup>, dem Helicin, angestellt, über deren Ergebnisse wir im Nachstehenden berichten.

Gluco-*o*-cumaraldehyd,  $C_6H_4(O C_6H_{11}O_5) (CH = \overset{2}{C}H \dots COH)$ .

Zu dieser Verbindung kann man von dem Helicin aus auf verschiedenen Wegen gelangen. Wir haben dieselbe zuerst nach der folgenden Methode dargestellt.

Ein Theil feingepulverten Helicins wird in ca. 6 Theilen frisch destillirten Acetaldehyds vertheilt und das Gemisch mit einprocentiger Natronlauge versetzt, bis empfindliches, rothes Lackmuspapier dadurch dauernd schwach gebläut wird. Das Helicin hat sich inzwischen aufgelöst, und es wird schliesslich eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Man überlässt dieselbe während einer halben Stunde sich selbst, kocht sodann einmal auf, lässt erkalten, fügt wenig Wasser hinzu und giesst die Lösung in Aether. Nach kurzer Zeit sondert sich eine, das gebildete, neue Glucosid enthaltende, gelbe, wässrige Schicht von dem Aether ab, welcher überschüssigen Acetaldehyd, sowie Condensationsproducte der letzteren Verbindung aufnimmt. Um die in die wässrige Lösung übergegangenen Aldehydharze möglichst zu entfernen, fügt man Salzsäure hinzu, bis die wässrige Schicht nahezu entfärbt ist, schüttelt wiederholt um, trennt sodann den Aether ab und neutralisirt die saure, wässrige Lösung genau mit Natriumcarbonat. Aus der durch Verdampfen eingeeengten Flüssigkeit scheidet sich der Gluco-*o*-cumaraldehyd beim Erkalten als dunkel gefärbte, gelatinöse Masse ab. Die Substanz kann von Resten färbender Aldehydharze getrennt werden, entweder indem man sie aus stark verdünnter Schwefelsäure oder unter Zusatz von Thierkohle nacheinander aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Durch verdünnte Schwefelsäure werden die färbenden Verunreinigungen zuerst zerstört, es wird aber auch ein Theil des in der Lösung vorhandenen Glucosids immer unter Spaltung in Traubenzucker und sofort verharzenden *o*-Cumaraldehyd zerlegt. Die unzersetzten Antheile des Gluco-*o*-cumaraldehyds scheiden sich aus der sauren Flüssigkeit beim Erkalten in feinen Nadeln ab, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 199° schmelzen. In demselben Zustande wird die Verbindung nach der zu zweit angegebenen Reinigungsmethode gewonnen. Die Substanz ist im reinen Zustande völlig weiss; es gelingt nur äusserst schwierig, daraus die letzten Spuren der färbenden Verunreinigungen

<sup>1)</sup> Wir bezeichnen als Aldehydglucoside diejenigen Glucoside, welche eine intacte Aldehydgruppe (COH) im aromatischen Rest enthalten.

zu entfernen, welche übrigens die Ergebnisse weder der Schmelzpunktsbestimmung noch der Elementaranalyse zu beeinflussen vermögen. Der Gluco-*o*-cumaraldehyd wird gewöhnlich in hellgelben Nadeln erhalten. Der Körper löst sich bei Zimmertemperatur schwer in Wasser und Alkohol, leicht aber beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln und wird von Aether, sowie Chloroform nicht aufgenommen. Versuche, der Verbindung die färbenden Bestandtheile durch diese Flüssigkeiten zu entziehen, haben zu keinem Resultat geführt. Gluco-*o*-cumaraldehyd giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Farbenreaction; wässrige Lösungen der Substanz drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links, färben die Lösung des Rosanilins in überschüssiger schwefliger Säure sofort roth und wirken bei kurzem Erhitzen nicht reducirend auf Fehling'sche Lösung ein.

Für die bei dieser Untersuchung verfolgten Zwecke war es wichtig, zu constatiren, dass die Condensation zwischen Helicin und Acetaldehyd nicht nur bei niederer Temperatur, sondern auch bei Anwesenheit von viel Wasser erfolgte. Darauf bezügliche Versuche haben ergeben, dass dies in der That der Fall ist. Allerdings vollzieht sich die Condensation um so langsamer und unvollständiger, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Reaction in wässriger Lösung verläuft. Zu einer zweckmässigen Darstellungsweise des Gluco-*o*-cumaraldehyds aus Helicin gestaltet sich jedoch die Condensation in wässriger Lösung, wenn man dabei die folgenden Bedingungen inne hält.

Man lässt in eine auf ca. 50<sup>0</sup> erwärmte, durch Natronlauge schwach alkalisch gemachte Lösung von 15 Theilen Helicin (1 Mol.) in 300 Theilen Wasser allmählich und unter Umrühren eine Lösung von 3 Theilen (etwas mehr als 1 Mol.) frisch destillirten Acetaldehyds in 40 Theilen kalten Wassers fliessen, indem man aus einer Bürette von Zeit zu Zeit einige Tropfen fünfprocentiger Natronlauge hinzufügt, damit die Flüssigkeit während der Dauer des Versuches stets eine schwach alkalische Reaction zeigt. Sobald die gesammte Menge der Aldehydlösung verbraucht ist, säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt erkalten. Man muss möglichst rasch operiren und die verdünnte Natronlauge immer nur in kleinen Portionen hinzusetzen, wenn man verhindern will, dass sich gleichzeitig erhebliche Mengen von einem tiefgelb gefärbten, von dem Hauptproduct der Reaction schwierig abzutrennenden Aldehydharz bilden. Beobachtet man diese Vorsichtsmassregeln, so scheidet sich der grössere Theil des entstandenen Gluco-*o*-cumaraldehyds aus der hellgelb gefärbten Flüssigkeit beim Erkalten sofort im krystallinischen Zustande ab. Der Rest der Verbindung wird durch Eindampfen der von der ersten Krystallisation abfiltrirten, mit Natriumcarbonat genau neutralisirten Lösung gewonnen. Der so dargestellte Gluco-*o*-cumar-

aldehyd lässt sich leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigen.

Das Krystallwasser der Verbindung verflüchtigt sich bei mehrstündigem Erhitzen derselben auf 100°. Da bei der obigen Reaction unzweifelhaft zunächst ein aldolartiger Körper entsteht, haben wir uns wiederholt die Frage vorgelegt, ob das bei 100° austreibbare Wasser nicht Constitutionswasser sei, ob also in dem wasserhaltigen Glucosid nicht die fragliche, aldolartige Verbindung vorliege.

Diese Annahme ist unzulässig da die bei 100° getrocknete Substanz bei dem Umkrystallisiren aus Wasser sofort 1 Molekül Wasser wieder aufnimmt und die Verbindungen, welche durch Austausch des in der Aldehydgruppe des Glucosids vorhandenen Sauerstoffs gegen Reste des Phenylhydrazins und Hydroxylamins erhalten werden, sich nur von dem Gluco-*o*-cumaraldehyd ableiten lassen.

Bestimmung des Krystallwassers im Gluco-*o*-cumaraldehyd:

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> + 1H <sub>2</sub> O	Gefunden
H <sub>2</sub> O 5.49	5.46 pCt.

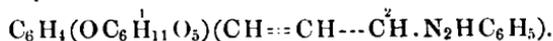
Elementaranalyse des wasserfreien Gluco-*o*-cumaraldehyds:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>15</sub>	108	58.06	57.22	58.13 pCt.
H <sub>18</sub>	18	5.81	6.05	5.83 »
O <sub>7</sub>	112	36.13	—	— »
	310	100.00.		

Elementaranalyse der krystallwasserhaltigen Substanz:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>15</sub>	180	54.88	54.80 pCt.	
H <sub>20</sub>	20	6.09	6.82 »	
O <sub>8</sub>	128	39.03	— »	
	328	100.00.		

Phenylhydrazinderivat des Gluco-*o*-cumaraldehyds



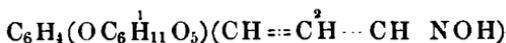
Wenn man in wässriger Lösung äquivalente Mengen von Gluco-*o*-cumaraldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin mit einander mischt und gelinde erwärmt, so scheidet sich sofort der Phenylhydrazinabkömmling des Gluco-*o*-cumaraldehyds als weisse, voluminöse, kaum krystallinische, in kaltem Wasser nahezu unlösliche Masse ab. Dieselbe wird von Alkohol und heissem Wasser aufgenommen und fällt aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel beim Erkalten wieder aus. Sie kann auf diese Weise gereinigt werden. Die Substanz färbt sich beim Trocknen an der Luft braun, ohne eine durch die Elementar-

analyse nachweisbare Zersetzung zu erleiden, und schmilzt bei 130 bis 132°

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C <sub>21</sub>	252	63.00	63.09	—	»
H <sub>24</sub>	24	6.00	6.12	—	»
N <sub>2</sub>	28	7.00	—	7.18	»
O <sub>6</sub>	96	24.00	—	—	»
	400	100.00.			

### Gluco-*o*-cumaraldoxim



entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Gluco-*o*-cumaraldehyd und salzsaurem Hydroxylamin mit Soda-lösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und das Gemisch mehrere Tage sich selbst überlässt. Ist die Lösung nicht allzu verdünnt, so beginnt das gebildete Aldoxim nach einiger Zeit auszukrystallisiren. Durch Eindampfen der Lösung werden davon weitere Mengen erhalten. Das Gluco-*o*-cumaraldoxim lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht von Kochsalz trennen. Die Substanz bildet lange, weisse Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und bei 230° schmelzen. Gluco-*o*-cumaraldoxim löst sich leicht in heissem Wasser, schwieriger in Alkohol und ist unlöslich in Aether.

Krystallwasserbestimmung:

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>7</sub> + 2H <sub>2</sub> O	Gefunden	
	I.	II.
H <sub>2</sub> O	9.97	10.35
		9.88 pCt.

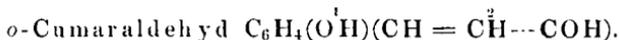
Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Theorie		Versuch				pCt.
			I.	II.	III.	IV.	
C <sub>15</sub>	180	55.38	55.53	55.95	—	—	»
H <sub>19</sub>	19	5.85	6.47	6.33	—	—	»
N	14	4.31	—	—	4.83	4.48	»
O <sub>7</sub>	112	34.46	—	—	—	—	»
	325	100.00					

### Spaltung des Gluco-*o*-cumaraldehyds.

Gluco-*o*-cumaraldehyd ist verhältnissmässig beständig gegen verdünnte Mineralsäuren, welche daraus beim Erwärmen der Lösung nur langsam Traubenzucker abspalten. Der gleichzeitig entstehende *o*-Cumaraldehyd verharzt immer unter diesen Bedingungen. Um

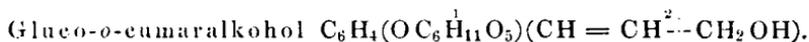
*o*-Cumaraldehyd zu gewinnen, muss man das Glucosid mit Emulsin zerlegen. Zu dem Ende wird Gluco-*o*-cumaraldehyd mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht und mit Emulsin versetzt, von welchem man 1 Theil auf 10 Theile Gluco-*o*-cumaraldehyd anwendet. Man überlässt das Gemisch drei bis vier Tage bei 30—40° sich selbst, wobei das Glucosid allmählich in Lösung geht. Nach einiger Zeit und zuweilen noch ehe die gesammte Menge des Glucosids gelöst ist, scheidet *o*-Cumaraldehyd sich in Flocken aus.



Bêhufs Gewinnung dieser Verbindung zieht man die trübe Flüssigkeit mit Aether aus, concentrirt die erhaltene ätherische Lösung und schüttelt sie mit einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfit, welche den *o*-Cumaraldehyd aufnimmt. Ein grosser Ueberschuss von saurem, schwefligsaurem Natrium ist zu vermeiden. Zersetzt man die durch gelindes Erwärmen von Aether befreite Bisulfitlösung möglichst bei niederer Temperatur (50—60°) mit verdünnter Schwefelsäure (2 Volumtheile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 2.5 Volumtheile Wasser) so krystallisirt der *o*-Cumaraldehyd sofort im chemisch reinen Zustande aus. Er wird so in langen, feinen, bei 133° schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem und kaum in kaltem Wasser lösen. Die Verbindung lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Sie verharzt jedoch, wenn geringe Mengen von Säuren oder Alkalien dem Wasser hinzugesetzt werden, riecht schwach aromatisch und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung des *o*-Cumaraldehyds einen schmutzig rothen Niederschlag hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	72.97	72.74 pCt.
H <sub>8</sub>	8	5.40	5.67 »
O <sub>2</sub>	32	21.63	— »
	148	100.00	



Dieses Glucosid bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Gluco-*o*-cumaraldehyd, welcher in Wasser von Zimmertemperatur vertheilt und fein gepulvert ist. Man wendet dreiprocentiges Natriumamalgam an und fügt dasselbe nach und nach in kleinen Portionen hinzu, so dass immer eine schwache Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach zwei bis drei Tagen ist die gesammte Menge des Gluco-*o*-cumaraldehyds in Lösung gegangen. Man neutralisirt die er-

haltene, gelbroth bis roth gefärbte Flüssigkeit genau mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, dampft auf ein geringes Volum ein und versetzt mit absolutem Alkohol, wodurch der grösste Theil des in der Lösung vorhandenen Mineralsalzes gefällt wird. Aus der alkoholischen Lösung scheidet man den Rest des Mineralsalzes, sowie färbende Verunreinigungen durch vorsichtigen Zusatz von Aether ab. Die alkoholische Lösung darf nicht zu concentrirt sein, da sonst auch erhebliche Mengen des gebildeten Gluco-*o*-cumaralkohols in den Niederschlag übergehen.

Die alkoholätherische Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die erhaltene wässrige Lösung durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle entfärbt. Verdunstet man dieselbe sodann im luftverdünnten Raume, so hinterbleibt der Gluco-*o*-cumaralkohol in Gestalt feiner, weisser Nadeln, welche um 115° schmelzen und 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Die Verbindung löst sich etwas weniger in kaltem als in heissem Wasser, wird von Alkohol leicht aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ähnlich wie das Salicin mit rother Farbe gelöst.

Der Gluco-*o*-cumaralkohol verliert das Krystallwasser erst durch Trocknen bei 106—108° und sintert bei dieser Temperatur zu einer hellgelb gefärbten, harten, zur Elementaranalyse wenig geeigneten Masse zusammen. Wir haben das Glucosid daher im krystallwasserhaltigen Zustande analysirt, wobei sich die nachstehenden Zahlen ergeben haben:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>15</sub>	180	54.55	54.49	54.29 pCt.
H <sub>22</sub>	22	6.66	6.66	6.81 »
O <sub>8</sub>	128	38.79	—	— »
	330	100.00		

Eine bei 106—108° ausgeführte Bestimmung des Krystallwassers der Verbindung lieferte das folgende Resultat:

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> + 1 H <sub>2</sub> O	Gefunden
H <sub>2</sub> O 5.45	5.84 pCt.

Der Gluco-*o*-cumaralkohol ist eine auf dem angegebenen Wege schwierig darzustellende Verbindung, von welcher wir nur wenige Gramme im reinen Zustande erhalten haben. Eine solche Menge genügt nach den bei der Reinigung anderer Glucoside von uns gemachten Erfahrungen nicht, um die Löslichkeitsverhältnisse sowie die Schmelzpunkte dieser Körper sicher festzustellen. Insoweit sind die obigen Mittheilungen über den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des Gluco-*o*-cumaralkohols daher mit Vorbehalt gemacht.

Wir haben ferner nicht unterlassen, die Frage zu prüfen, ob bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Gluco-*o*-cumaraldehyd Wasserstoff sich nicht auch der am aromatischen Rest dieses Glucosids haftenden Kohlenstoffseitenkette hinzuaddire, wobei eine nach der Formel:



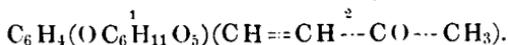
zusammengesetzte Verbindung entstehen würde. Die bei der Elementaranalyse des Gluco-*o*-cumaralkohols gefundenen Zahlen sprechen, wie ersichtlich, gegen diese Annahme.

#### Spaltung des Gluco-*o*-cumaralkohols.

Der Gluco-*o*-cumaralkohol wird in wässriger Lösung durch Emulsin in Traubenzucker und *o*-Cumaralkohol zerlegt, welch' letztere Verbindung der Flüssigkeit leicht durch Aether zu entziehen ist. Der so dargestellte *o*-Cumaralkohol bildet ein Oel, welches bislang nicht zur Krystallisation hat gebracht werden können, schwer von Wasser, leicht von Alkohol, Aether, sowie Benzol aufgenommen und von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird. Wir haben die Untersuchung dieser Verbindung zunächst nicht weiter verfolgt.

Die Umwandlung von Gluco-*o*-cumaraldehyd in Gluco-*o*-cumarsäure ist uns noch nicht gelungen. Wir haben bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die erstere Verbindung zum Theil die unveränderte Substanz zurück und zum anderen Theil Producte einer weiter fortgeschrittenen Oxydation erhalten.

#### Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon,



Aehnlich leicht wie mit Acetaldehyd condensirt sich das Helicin mit Aceton. Auch in diesem Falle kann man verschiedene Wege einschlagen, um zu kohlenstoffreicheren Glucosiden zu gelangen.

Nach der ersten Methode verfährt man in folgender Weise:

1 Theil fein gepulverten Helicins wird in 6—8 Theilen Aceton vertheilt und das Gemisch bei Zimmertemperatur mit zweiprocentiger Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd eine schwach alkalische Reaction zeigt. Das Helicin geht dabei nahezu vollständig in Lösung. Man kocht einmal auf, fügt wenig Wasser hinzu, giesst das Reactionsproduct in viel Aether, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mehrere Minuten tüchtig durch. Bei ruhigem Stehen sondert sich alsbald die wässrige Lösung von der Aetherschicht ab, welche das überschüssige Aceton und Umwandlungsproducte des

selben aufgenommen hat. Aus der davon getrennten, wässrigen Lösung scheidet sich häufig in geringer Menge ein schwer löslicher, gelber Körper ab, auf welchen wir später zurückkommen werden. Die davon abfiltrirte, mit Natriumcarbonat genau neutralisirte, wässrige Lösung liefert nach dem Eindämpfen bei dem Erkalten Krystallisationen von Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon. Das Glucosid wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und so in feinen, hellgelb gefärbten Nadeln erhalten, welche bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich in Wasser und Alkohol sind, sich beim Erwärmen leicht in diesen Flüssigkeiten lösen und von Aether nicht aufgenommen werden. Die Substanz schmilzt bei 192° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Farbenreaction. Wässrige Lösungen des Glucosids drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links.

Das Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon bildet sich auch bei der unter dem Einflusse von Alkalilauge in verdünnter, wässriger Lösung erfolgenden Wechselwirkung zwischen Helicin und Aceton, langsam bei Atmosphärentemperatur, rascher bei gelindem Erwärmen.

Das dabei voraussichtlich zunächst entstehende, aldolartige Additionsproduct von Helicin und Aceton haben wir bis jetzt nicht zu isoliren vermocht; dasselbe geht allem Anscheine nach unter Wasserabspaltung mit grösster Leichtigkeit in Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon über.

Das Verfahren, mittelst dessen man Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon in wässriger Lösung zweckmässig darstellen kann, wird in folgender Weise ausgeführt:

Eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 15 Theilen Helicin in 500 Theilen Wasser wird abwechselnd mit fünfprocentiger Natronlauge und einer Lösung von 5 Theilen Aceton in 40 Theilen Wasser versetzt, so zwar, dass die Flüssigkeit stets eine schwach alkalische Reaction zeigt. Sobald die gesammte Menge der Acetonlösung verbraucht ist, lässt man erkalten, wobei sich immer der bereits erwähnte, schwer lösliche Körper in grösserer oder geringerer Menge ausscheidet. Aus der davon abfiltrirten, durch Eindampfen concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon, welches auf die angegebene Weise gereinigt wird. Von der davon völlig verschiedenen, schwer löslichen Verbindung bilden sich sehr erhebliche Mengen, wenn man zum Versuch anstatt der angegebenen, concentrirtere Lösungen von Helicin anwendet.

In wässrigen Lösungen von Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon ruft salzsaures Phenylhydrazin selbst beim Erwärmen keine Fällung hervor; das Phenylhydrazinderivat des obigen Ketonglucosids scheidet sich aber als voluminöser Niederschlag aus, wenn man der Flüssigkeit Natriumacetat hinzusetzt. Die Lösung von Rosanilin in überschüssiger

wässriger, schwefeliger Säure wird durch Auflösungen von Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon auch bei längerem Stehen nicht gefärbt.

Das Glucosid krystallisiert mit 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 100° vollständig ausgetrieben wird.

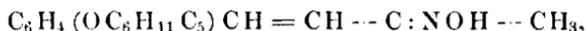
Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{20}O_7 + 1 H_2O$	
H <sub>2</sub> O	5.26	4.91 pCt.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Verbindung:

C <sub>16</sub>	192	59.26	59.46 pCt.
H <sub>20</sub>	20	6.17	6.27 „
O <sub>7</sub>	112	34.57	—
	324	100.00.	

Gluco-*o*-cumarsäuremethylketoxim.



scheidet sich nach mehreren Tagen ab, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon und salzsaurem Hydroxylamin mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt.

Die in der Mutterlauge zurückbleibenden Antheile des Ketoxims werden durch Eindampfen der Flüssigkeit gewonnen. Die Verbindung krystallisiert in feinen, weissen, bei 173° schmelzenden Nadeln, welche sich wenig bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erwärmen in Wasser und Alkohol lösen und in Aether unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>16</sub>	192	56.63	56.14	—
H <sub>21</sub>	21	6.19	6.51	—
N	14	4.13	—	4.20
O <sub>7</sub>	112	33.05	—	—
	339	100.00		

Spaltung des Gluco-*o*-cumarsäuremethylketons.

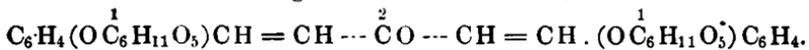
Die obige Verbindung wird ebenfalls von verdünnten Mineralsäuren nur langsam unter Bildung von Traubenzucker zerlegt und von concentrirten Mineralsäuren zerstört. Die Spaltung des Glucosids erfolgt jedoch in normaler Weise bei der Einwirkung von Emulsin.

*o*-Cumarsäuremethylketon  $C_6H_4(OH)(CH=CH^1 \dots CO \dots CH_3)$  wird der dabei erhaltenen, trüben, wässrigen Flüssigkeit durch Aether entzogen und bleibt beim Verdunsten des Aethers als strahlig krystalinische Masse zurück. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in langen, weissen Nadeln erhalten, welche bei  $139^0$  schmelzen, sich leicht in Alkohol, sowie Aether und schwer in Wasser lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_{10}$	120	74.07	73.46	73.78 pCt.
$H_{10}$	10	6.17	6.21	6.32 »
$O_2$	32	19.76	—	— »
	162	100.00.		

Di-gluco-*o*-cumarketon,



Der schwer lösliche Körper, welcher bei der unter dem Einfluss verdünnten Alkalis erfolgenden Wechselwirkung zwischen Helicin und Aceton immer, und je nach den bei den Versuchen innegehaltenen Bedingungen in wechselnden Mengen, entsteht, ist ein nach dem Typus des Dibenzalacetons zusammengesetztes Glucosid, für welches wir den Namen Di-gluco-*o*-cumarketon vorschlagen. Die Substanz ist selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich und daher leicht von dem gleichzeitig gebildeten Gluco-*o*-cumarsäuremethylketon zu trennen. Sie löst sich nicht in Aether, schwer in siedendem Alkohol und wird am besten aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit kirschrother Farbe aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $257^0$ ; er krystallisirt anscheinend mit 4 Mol. Wasser, welche sich bei  $100^0$  verflüchtigen.

Elementaranalyse der bei  $100^0$  getrockneten Verbindung:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
$C_{29}$	348	58.98	59.38	59.25	58.95 pCt.
$H_{34}$	34	5.76	6.08	6.41	5.87 »
$O_{13}$	208	35.26	—	—	— »
	590	100.00			

Krystallwasserbestimmung:

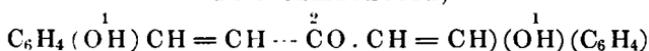
Berechnet		Gefunden
für $C_{29}H_{34}O_{13} + 4H_2O$		
$H_2O$	10.86	10.15 pCt.

Spaltung des Di-gluco-*o*-cumarketons.

Emulsin wirkt auf das obige in Wasser nahezu unlösliche Glucosid nicht mehr ein. Durch längeres Digeriren mit zweiprocentiger Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 100° gelingt es, daraus Traubenzucker abzuspalten. Die gleichzeitig gebildete aromatische Verbindung löst sich in Alkohol, Aether sowie Benzol und bleibt bei dem Verdunsten des letzteren als gelbbraunes Pulver zurück, welches um 160° schmilzt.

Die nachstehenden, bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen sprechen dafür, dass die betreffende Substanz unreines

Di-*o*-cumarketon,



ist.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden
			I
C <sub>17</sub>	198	76.15	76.77 pCt.
H <sub>14</sub>	14	5.38	5.91 »
O <sub>3</sub>	48	18.47	—
	260	100.00	

Die erörterte Bildung von *o*-Cumaraldehyd und *o*-Cumarsäuremethylketon verdient Beachtung, weil allem Anschein nach aromatische Oxyaldehyde sich mit Acetaldehyd und Aceton direct nicht condensiren lassen.

Wir haben diese Condensationen unter mannichfaltig verschiedenen Bedingungen, in sauren und alkalischen Lösungen, bei den verschiedensten Temperaturen, mit und ohne Zusatz metallischer Condensationsmittel etc. versucht, dabei aber nur negative Resultate erhalten. Ebenso wenig haben wir bislang Methyl- und Acetderivate aromatischer Oxyaldehyde mit Acetaldehyd und Aceton zu condensiren vermocht.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit fordern nach verschiedenen Richtungen zu neuen Versuchen auf. Es erscheint zumal erwünscht, nach den von uns künstlich dargestellten Glucosiden in den Säften derjenigen Pflanzen zu suchen, welche die in naher Beziehung dazu stehenden Verbindungen: Salicin, Salicylaldehyd, Salicylsäure bezw. deren Aether, sowie Cumarin und *o*-Cumarsäure liefern.

Bei dem Erhitzen von Acet-*o*-cumarsäure entsteht unter Abspaltung von Essigsäure Cumarin. Es fragt sich, ob die Acetylderivate des *o*-Cumaraldehyds, und *o*-Cumarsäuremethylketons, bezw. die

Acetylabbkömmlinge der alkoholartigen Reductionsproducte dieser Körper ebenfalls einer inneren Condensation fähig sind und ob dabei Verbindungen entstehen, welche dem Cumarin analog constituirt sind. Der eine von uns hofft, die soeben angeregten Fragen experimentell weiter verfolgen zu können.

---

### 391. C. Liebermann: Zur Kenntniss der Cochenille und des Cochenillecarmins.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Nur wenige Farbstoffe haben eine so hervorragende, historische Rolle gespielt wie die Cochenille und der noch heut zu den schönsten Farben zählende Cochenillecarmin, und man sollte glauben, dass wenn nicht ihr atomistischer Bau, so doch ihre mehr äusseren Eigenschaften den Chemikern hinlänglich bekannt seien. Dies ist indessen so wenig der Fall, dass sich vielmehr über diese Substanzen die sonderbarsten Irrthümer durch die chemische Literatur hindurchziehen und unbeantwortet weiterverbreiten. So wiederholt das Neue Handwörterbuch der Chemie<sup>1)</sup> bezüglich des Farbstoff- und Fettgehaltes der Cochenille die Angabe von John, wonach das Insekt 50 pCt. Farbstoff und 10 pCt. Wachs enthält, und die Analysen von Mène<sup>2)</sup>, welcher in 4 verschiedenen Cochenillenfarben nicht allein resp. 49, 49, 26 und 34 pCt. Farbstoff und 17, 18, 6 und 7 pCt. Fett fand, sondern diesen Gehalt sogar bis in die dritte Decimale der Procente genau und das Fett in Stearin und Margarin gesondert angiebt, während sich nach meinen im Folgenden mitgetheilten Erfahrungen sowohl die Zahlen für den Farbstoffgehalt als auch der qualitative Bestand der wachs- und fettartigen Substanzen gänzlich verschieden stellen.

Allerdings erscheint die Cochenille an Farbstoff ungemein reich, ja sozusagen unerschöpflich, wenn man sieht, wie trotz der grossen Wasserlöslichkeit des Farbstoffs zahlreiche Abkochungen fortgesetzt tiefgefärbt erscheinen, so dass beispielsweise bei Anwendung von nur 10 g Cochenille und je einem Liter Extractionswasser noch das siebente Liter dunkelgefärbt abläuft. Doch täuscht hier sowohl die tingirende

<sup>1)</sup> Bd. II, S. 755 und 756.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 68, 666.