

684. Ferd. Tiemann: Ueber einige dem Coniferin nahe-
stehende, künstlich dargestellte Glucoside.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXVIII.]

(Eingegangen am 31. December.)

Das Coniferin ist, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, nach der Formel:
 $C_6H_3(C_3H_4^1.OH)(OC_6H_3^3)(OC_6H_{11}O_5^4)$, zusammengesetzt. Coniferin
gehört wie Salicin, $C_6H_4(CH_2^1.OH)(OC_6H_{11}O_5^3)$, zu der Klasse der
Phenolglucoside, deren Traubenzuckerrest, $C_6H_{11}O_5$, durch Vermittle-
lung eines am Benzolkern haftenden Sauerstoffatoms mit einem aroma-
tischen Atomcomplex verknüpft ist. Salicin ist das Glucosederivat
des Saligenins, $C_6H_4(CH_2^1.OH)(OH^3)$, Coniferin der Glucoseabkömml-
ling des Coniferylalkohols, $C_6H_3(C_3H_4^1.OH)(OC_6H_3^3)(OH^4)$. Die bei
dem Abbau des Coniferins erhaltenen Resultate, sowie die Zersetzungs-
producte des Coniferylalkohols deuten darauf hin, dass die Atome in
der am Benzolkern haftenden Gruppe $---C_3H_4.OH$ des Coniferins,
bezw. Coniferylalkohols ebenso wie in der Gruppe $---C_3H_4.OH$ des
Zimmtalkohols, d. h. dem Schema $---CH=CH---CH_2.OH$ ent-
sprechend, angeordnet sind. Die Richtigkeit dieser Folgerung voraus-
gesetzt, können Coniferin und Coniferylalkohol als Abkömmlinge des
Zimmtalkohols aufgefasst werden.

Ich habe mich seit längerer Zeit bemüht, die Richtigkeit dieser
Auffassung durch eine zweckentsprechende Synthese des Coniferins zu
controliren.

Der dabei einzuschlagende Weg schien gegeben, nachdem die
Isolirung grösserer Mengen von Glucovanillin gelungen war²⁾, weitere
Versuche gezeigt hatten³⁾, dass die beiden Aldehydglucoside: Helicin,
 $C_6H_4(COH^1)(OC_6H_{11}O_5^2)$, und Glucovanillin, $C_6H_3(COH^1)(OC_6H_3^2)$
 $(OC_6H_{11}O_5^4)$, sich chemischen Agentien gegenüber im Allgemeinen
gleichartig verhalten, und endlich die Beobachtung vorlag⁴⁾, dass man
vom Helicin aus mittelst gut charakterisirter synthetischer Reactionen
ohne Schwierigkeit zum Aufbau kohlenstoffreicherer Glucoside ge-
langen kann.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1140; siehe auch VIII, 1130: ferner diese Be-
richte IX, 409 und XI, 659.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1595.

³⁾ F. Tiemann und A. Kees, diese Berichte XVIII, 1657.

⁴⁾ F. Tiemann und A. Kees, diese Berichte XVIII, 1955.

Die demgemäss angestellten Versuche zur Synthese des Coniferins aus dem Glucoferulaaldehyd haben zu folgenden Resultaten geführt:

Glucoferulaaldehyd, $C_6H_3(CH=CH^1-COH)(OCH_3)(OC_6H_{11}O_5)$.

Helicin geht in schwach alkalischer Lösung unter der Einwirkung von Acetaldehyd in Gluco-*o*-cumaraldehyd über¹⁾. Durch Condensation von Glucovanillin mit Acetaldehyd entsteht Glucoferulaaldehyd. Die Umwandlung erfolgt im letzteren Falle schwieriger und meist weniger vollkommen als in dem ersteren. Zu einem befriedigenden Ergebniss hat bis jetzt nur das strenge Innehalten der nachstehenden Bedingungen geführt:

Zu der auf etwa 70° erwärmten Lösung von 6 Theilen Glucovanillin in 70 Theilen durch Zusatz weniger Tropfen Natronlauge schwach alkalisch gemachten Wassers lässt man nach und nach und unter stetem Umrühren eine Auflösung von 1 Theil frisch destillirten Acetaldehyds in 20 Theilen kalten Wassers fliessen und fügt gleichzeitig von einer fünfprocentigen Natronlauge tropfenweise soviel hinzu, dass die Flüssigkeit stets eine schwach alkalische Reaction zeigt. Sobald die gesammte Menge der Acetaldehydlösung verbraucht ist, übersättigt man gelinde mit verdünnter Schwefelsäure und lässt erkalten. Nur durch rasches Operiren ist es zu verhindern, dass als Nebenproducte erhebliche Mengen von lästigen, weil äusserst schwierig abtrennbaren, gefärbten Aldehydharzen entstehen. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein Theil des gebildeten Glucoferulaaldehyds als gelbroth gefärbte, krystallinische Masse ab. Man filtrirt davon ab, neutralisirt das Filtrat genau mit Natriumcarbonat und dampft die Flüssigkeit auf ein geringes Volum ein. Aus der concentrirten Lösung krystallisiren weitere Mengen des neuen Glucosids. Aus dem unreinen, gefärbten Reactionsproduct wird der Glucoferulaaldehyd durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem, mit wenig Thierkohle versetztem Wasser in hellgelben, bei 200—202° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Verbindung löst sich schwer bei gewöhnlicher Temperatur, leicht aber beim Erwärmen in Wasser sowie Alkohol und wird von Aether, Chloroform und Benzol nicht aufgenommen. Glucoferulaaldehyd reducirt Fehling'sche Lösung bei kurzem Erhitzen nicht und löst sich, ohne dass dabei irgend eine charakteristische Färbung eintritt, leicht in concentrirter Schwefelsäure. Seine wässrige Lösung dreht die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links und ruft nach kurzer Zeit, wie andere Aldehyde, bezw. Aldehydglucoside, in der farblosen Lösung von Rosanilin in schwefliger Säure eine Rothfärbung hervor. Auch

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1958.

mit *p*-Diazobenzolsulfonsäure und Natriumamalgam giebt das neue Glucosid die für Aldehyde charakteristische hochrothe Farbenreaction.

Glucoferulaaldehyd, welchem erheblichere Mengen von Glucovanillin beigemischt sind, lässt sich durch Umkrystallisiren nur äusserst schwierig im reinen Zustande gewinnen; sehr erhebliche Verluste sind in diesem Falle nicht zu vermeiden. Man hat daher bei der beschriebenen Darstellungsweise mit besonderer Sorgfalt darauf zu achten, dass nicht ein grösserer Theil des Glucovanillins der Reaction entgeht.

Der Glucoferulaaldehyd verliert das Krystallwasser vollständig bei 100°.

Krystallwasserbestimmung:

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_8 + 2H_2O$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
9.57	9.46	9.48	9.77	9.46 pCt.

Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Glucosids:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_{16}	192	56.47	57.00	56.09	56.47	56.32
H_{20}	20	5.88	6.03	5.94	6.00	6.07
O_8	128	37.65	—	—	—	—
	340	100.00				

Behufs weiterer Charakterisirung des Glucoferulaaldehyds sind die folgenden Abkömmlinge desselben dargestellt und weiter untersucht worden:

Phenylhydrazinderivat des Glucoferulaaldehyds,



Diese Verbindung scheidet sich als gelatinöse, weisse Masse ab, wenn man wässrige Lösungen äquivalenter Mengen von Glucoferulaaldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur mit einander mischt. Sie verfärbt sich in Berührung mit der Luft nach kurzer Zeit und ist durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser von anhaftenden Verunreinigungen zu befreien. Die weisse Substanz, die wahrnehmbare krystallinische Structur nicht zeigt, schrumpft beim Trocknen zu einer braunen Masse zusammen, welche bei dem Zerkleinern ein gelbes, bei 212° schmelzendes, in Aether und Wasser nahezu unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Pulver liefert.

Die Elementaranalyse zeigt, dass in demselben das unveränderte Phenylhydrazinderivat des Glucoferulaaldehyds vorliegt.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₂₂	264	61.39	61.33	—
H ₂₆	26	6.05	6.27	—
N ₂	28	6.51	—	6.69
O ₇	112	26.05	—	—
	430	100.00		

Glucoferulaaldoxim,

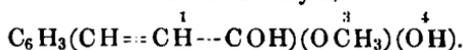


wird erhalten, indem man alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen von Glucoferulaaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin mit einander mischt, die Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction mit Sodalösung versetzt und sodann mehrere Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Man filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und dampft das Filtrat nach Zusatz von wenig Wasser auf ein geringes Volum ein. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich das Glucoferulaaldoxim in weissen, bei 163° schmelzenden Nadeln ab, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und nicht in Aether lösen. Die Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden; sie enthält kein Krystallwasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₆	192	54.08	53.91	—
H ₂₁	21	5.92	6.31	—
N	14	3.94	—	4.14
O ₈	128	36.06	—	—
	355	100.00		

Ferulaaldehyd,



Die Spaltung des Glucoferulaaldehyds in Traubenzucker und Ferulaaldehyd lässt sich am besten durch Emulsin bewirken¹⁾. Man

¹⁾ Durch Emulsin wird der Glucoferulaaldehyd allerdings ebenso wenig wie andere Glucoside quantitativ gespalten. Das ist auch bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure an Stelle von Emulsin nicht der Fall. Um zu ermitteln, wie weit die Zerlegung der Glucoside unter den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen erfolgt, habe ich eine grössere Anzahl von Versuchen mit Coniferin und Glucovanillin angestellt und dabei die aromatischen Spaltungsproducte durch sorgfältiges Ausschütteln der Zersetzungsflüssigkeiten mit Aether, den gebildeten Traubenzucker durch Titriren mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

rührt zu dem Ende den Glucoferulaaldehyd mit Wasser zu einem dünnen Brei an, fügt 2—5 pCt. vom Gewicht des angewandten Glucosids an trockenem Emulsin hinzu und überlässt das Gemisch an einem warmen Orte bei einer Temperatur von 30—40° circa drei Tage unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst. Der der wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogene Ferulaaldehyd bleibt beim Verdunsten des Aethers als gelbes Oel zurück. Behufs Reinigung stellt man zunächst die Doppelverbindung des neuen Aldehyds mit saurem, schwefligsaurem Natrium dar. Man übergiesst zu diesem Zweck das Oel mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit, rührt um und decantirt die erhaltene klare Lösung von ungelöst bleibenden Verunreinigungen. Nach kurzer Zeit krystallisirt die Doppelverbindung des Ferulaaldehyds aus, welche auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol gewaschen wird. In dem oben erwähnten gelben Oele befindet sich Vanillin, wenn zum Versuche Glucoferulaaldehyd angewandt worden ist, welcher Glucovanillin beigemischt enthielt. Die in einem solchen Falle bei der Behandlung des gelben Oeles mit Natriumbisulfit sich bildende Doppelverbindung des Vanillins bleibt vollständig gelöst, wenn nicht allzu grosse Mengen von letzterem vorhanden sind. Die feste, mit Alkohol gewaschene Natriumbisulfitdoppelverbindung des Ferulaaldehyds wird in Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Der sich dabei wiederum als Oel abscheidende Ferulaaldehyd wird durch wiederholtes Auflösen in wenig Benzol und Fällen dieser Lösung mit Ligroin in hellgelben, bei 84° schmelzenden Nadeln gewonnen. Der Ferulaaldehyd löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether sowie Benzol und ist in Ligroin nahezu unlöslich. Er besitzt einen schwach aromatischen Geruch, welcher völlig verschieden von dem des Vanillins ist. Beimischungen von Vanillin geben sich daher sofort durch den Geruch zu erkennen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	67.41	67.42
H ₁₀	10	5.62	5.79
O ₃	48	26.97	—
	178	100.00.	

Diese Versuche haben ergeben, dass durch einstündiges Kochen mit 2—3 procentiger Schwefelsäure oder durch dreitägiges Digeriren mit Emulsinlösung bei 30—40° im besten Falle 70 pCt. des angewandten Glucosids zerlegt werden. Es erwies sich ferner als gleichgültig, ob man die Menge des hinzugefügten Emulsins, auf das Gewicht des zu spaltenden Glucosids berechnet, von 2 bis auf 10 pCt. steigerte. Emulsin liefert meist reinere Spaltungsproducte als verdünnte Schwefelsäure und ist aus diesem Grunde der letzteren vorzuziehen.

Die Charakterisirung des Ferulaaldehyds bot so lange Schwierigkeiten dar, als dem zur Darstellung desselben verwandten Glucoferulaaldehyd noch erhebliche Mengen von Glucovanillin beigemischt waren und demgemäss bei der Spaltung mit Emulsin ein vanillinhaltiger Ferulaaldehyd resultirte. Da der Schmelzpunkt des Ferulaaldehyds bei 84° dem des Vanillins bei 81° sehr nahe liegt, so wurden die anfangs gewonnenen, zwischen diesen Temperaturen schmelzenden, nach Vanillin riechenden Präparate stets als unreines Vanillin angesprochen, ob schon die bei der Elementaranalyse derselben erhaltenen Zahlen mit den aus der Formel des Ferulaaldehyds berechneten Werthen nahezu übereinstimmten. Diese Ansicht konnte nicht länger aufrecht erhalten werden, als aus Glucoferulaaldehyd, welcher bei der Elementaranalyse scharfe Zahlen gegeben hatte und darauf durch oft wiederholtes Umkrystallisiren von den letzten Spuren anhaftenden Glucovanillins befreit war, der ferner bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin wohl charakterisirte, aber durchaus andere Derivate als das Glucovanillin geliefert hatte, ein aromatischer Aldehyd erhalten wurde, welcher bis auf den Geruch nach Vanillin, der fehlte, alle Eigenschaften des früher für verunreinigtes Vanillin gehaltenen Körpers zeigte. Durch längeres Stehenlassen einer mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzten Benzollösung des Ferulaaldehyds gelang es schliesslich, diese Verbindung in etwas grösseren, allerdings noch stark mit einander verwachsenen Krystallen zu erhalten. Hr. Dr. A. Fock, dem ich zu grossem Danke verpflichtet bin, hat die Güte gehabt, dieses Specimen einer krystallographischen Prüfung zu unterwerfen und macht mir über die dabei erhaltenen Resultate die folgende Mittheilung:

Der untersuchte Ferulaaldehyd bildete kleine, gelblich gefärbte, unvollständig ausgebildete, zu einer Druse vereinigte Krystalle.

Krystallsystem: wahrscheinlich monosymmetrisch.

$$a : b : c = 3.0140 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen: $a = \infty P \infty (100)$, $b = \infty P \infty (010)$, $c = 0 P (001)$, $m = \infty P (110)$.

Die ausserdem noch vorkommenden Querflächen waren so gerundet, dass eine Messung und Bestimmung derselben nicht möglich war. Krystalle tafelförmig nach $b (010)$.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = 100 : 001$	$= 79^{\circ} 50'$	—
$b : m = 010 : 110$	$= 18^{\circ} 40'$	—
$c : m = 001 : 110$	$= 86^{\circ} 20'$	$86^{\circ} 33'$.

Spaltbarkeit deutlich nach $c (001)$. Schwingungsrichtung des Lichtes, durch b gesehen, angenähert parallel der Verticalaxe. Hier-

nach ist die Substanz von dem von Shadwell (Groth, Zeitschrift f. Kryst. 5, 313) untersuchten Vanillin krystallographisch vollständig verschieden.◄

Nach den gegebenen Erläuterungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der beschriebene Ferulaaldehyd ein chemisches Individuum ist. Wässrige oder schwach alkoholische Lösungen des Ferulaaldehyds werden durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Eine sehr bemerkenswerthe Erscheinung tritt ein, wenn man mit Eisenchlorid versetzte Lösungen des Ferulaaldehyds erhitzt. Es entwickelt sich dabei ein äusserst intensiver Geruch nach Vanillin und kurze Zeit darauf scheidet sich eine krystallinische, schwer lösliche Substanz ab, die allem Anscheine nach mit dem bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Vanillin entstehenden, in der folgenden Mittheilung beschriebenen Dehydrodivanillin identisch ist. Da Ferulaaldehyd, für sich allein oder in Lösung erhitzt, nur schwach und durchaus nicht vanillinartig riecht, so ergiebt diese Beobachtung, dass derselbe bereits durch Eisenchlorid zu Vanillin oxydirt wird.

Die directe Condensation von Vanillin mit Acetaldehyd zu Ferulaaldehyd ist bislang trotz mannichfaltigen Variirens der Versuchsbedingungen nicht gelungen.

Die Eigenschaft, leicht in Vanillin überzugehen, theilt der Ferulaaldehyd mit dem Coniferylalkohol, welcher schon bei längerem Liegen an feuchter Luft theilweise zu Vanillin oxydirt wird. Dieses gleichartige Verhalten beider Verbindungen deutet auf eine analoge chemische Constitution derselben hin.

Wenn die früher erläuterte Folgerung, wonach Coniferin und Coniferylalkohol Derivate des Zimmtalkohols sind, zutrifft, so stehen Coniferin und Coniferylalkohol einerseits und Glucoferulaaldehyd und Ferulaaldehyd andererseits zueinander in demselben Verhältniss wie Aethylalkohol zu Acetaldehyd. In diesem Falle muss aber die eine Art der genannten Verbindungen in die andere Art umzuwandeln sein.

Der Coniferylalkohol ist eine unendlich subtile Substanz, welche mit grösster Leichtigkeit in eine polymere, nicht mehr krystallisirende, über 100° unregelmässig schmelzende Verbindung übergeht. Coniferylalkohol erleidet diese Umwandlung immer nach einiger Zeit, selbst wenn man ihn in verschlossenen Gefässen und sorgfältig geschützt vor Licht und Feuchtigkeit aufbewahrt. Coniferylalkohol wird ferner bereits durch Spuren freier Salzsäure oder Schwefelsäure sofort in unerquickliche, nicht krystallisirende Condensationsproducte umgewandelt, welche vielleicht ähnlich wie das aus Saligenin entstehende Saliretin constituirt sind. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln

auf Coniferylalkohol bildet sich, wie schon bemerkt, sofort Vanillin neben schmierigen Producten, die in keiner Weise zur weiteren Untersuchung einladen. Unter diesen Umständen durfte ich nicht hoffen, alsbald ein glatt verlaufendes Verfahren zur Darstellung von Ferulaaldehyd aus Coniferylalkohol aufzufinden und habe daher zunächst versucht, vom Coniferin aus zu dem Glucoferulaaldehyd zu gelangen. Zu dem Ende habe ich die Einwirkung der verschiedenartigsten Oxydationsmittel auf Coniferin geprüft. Insoweit dabei überhaupt eine Reaction eintrat, konnte in allen Fällen constatirt werden, dass die Oxydation des Coniferins mindestens bis zur Bildung von Glucovanillin vorgeschritten war, ein Zwischenproduct wurde bis jetzt niemals beobachtet. Nachdem somit Coniferin und Coniferylalkohol sich als ungeeignete Ausgangsmaterialien zur Ermittlung der mehrfach erwähnten Beziehungen erwiesen hatten, musste versucht werden, den gewünschten Aufschluss durch Reduction entweder von Ferulaaldehyd oder Glucoferulaaldehyd zu erhalten.

Das Glucovanillin lässt sich in wässriger Lösung, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe¹⁾, durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur glatt und ohne Bildung von Nebenproducten zu Glucovanillylalkohol reduciren, während aus Vanillin unter gleichen Bedingungen neben Vanillylalkohol erhebliche Mengen von Hydrovanilloin²⁾ entstehen. Nach diesem Vorgange erschien es angezeigt, zunächst den Glucoferulaaldehyd und nicht den Ferulaaldehyd selbst der Reduction mit Natriumamalgam zu unterwerfen. Ich habe diesen Weg um so eher und bis jetzt ausschliesslich eingeschlagen, da von dem Glucoferulaaldehyd weit leichter als von dem Ferulaaldehyd grössere Mengen zu beschaffen sind. Der Zimmtalkohol geht bei längerem Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam in Hydrozimmtalkohol (Phenylpropylalkohol) über³⁾; es muss daher im vorliegenden Falle die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass der aus dem angewandten substituirten Zimmtaldehyd durch Reduction zunächst gebildete substituirte Zimmtalkohol wenigstens theilweise in den entsprechenden substituirten Hydrozimmtalkohol umgewandelt wird, selbst wenn man Natriumamalgam und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Die bei der Reduction des Gluco-*o*-cumaraldehyds erhaltenen Resultate⁴⁾ sprechen allerdings in keiner Weise dafür, dass unter den soeben angegebenen Bedingungen die Hydrirung der ungesättigten Kohlenstoffseitenkette eines substituirten Zimmtalkohols stattfindet.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1597.

²⁾ Diese Berichte IX, 415 und VIII, 1125.

³⁾ L. Rügheimer, Ann. Chem. Pharm. CLXX, 122.

⁴⁾ F. Tiemann und A. Kees, Diese Berichte XVIII, 1962.

· Reduction des Glucoferulaaldehyds.

Die Reduction des Glucoferulaaldehyds vollzieht sich, wenn man dieses Glucosid mit 80—100 Theilen Wasser übergiesst und auf das Gemisch während mehrerer Tage bei gewöhnlicher Temperatur Natriumamalgam einwirken lässt. Man fügt dasselbe nach und nach in kleinen Portionen hinzu, so dass während der ganzen Dauer des Versuchs eine schwache Wasserstoffentwicklung stattfindet.

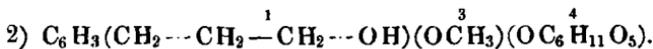
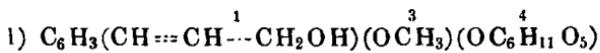
Der Glucoferulaaldehyd löst sich dabei allmählich zu einer gelb bis gelbroth gefärbten Flüssigkeit auf. Die eingetretene Reduction des Aldehydglucosids ist leicht daran zu erkennen, dass eine Probe der Lösung beim Uebersättigen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird. Wässrige Lösungen des Glucoferulaaldehyds zeigen diese Reaction nicht.

Nach sechs bis acht Tagen neutralisirt man die alkalische Flüssigkeit genau mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und dampft sie auf ein geringes Volum ein. Die concentrirte Lösung wird behufs Abscheidung des vorhandenen Mineralsalzes und harziger Verunreinigungen mit Alkohol und wenig Aether versetzt und die filtrirte alkoholätherische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Den erhaltenen Syrup nimmt man in Wasser auf, entfärbt die wässrige Lösung durch Kochen mit Thierkohle und lässt sie im luftverdünnten Raum verdampfen. Es bleibt dabei ein farbloser Syrup zurück, welcher nach monatelangem Stehen über concentrirter Schwefelsäure anfängt, krystallinisch zu erstarren. Es ist bis jetzt nicht gelungen, das feste Reactionsproduct genügend von dem anhaftenden Syrup zu befreien, um zuverlässige Elementaranalysen damit anzustellen. Ich habe den beschriebenen Versuch während mehrerer Jahre häufig wiederholt, ohne zu einem anderen Ergebniss als dem soeben angeführten zu gelangen.

Bei dem von mir verfolgten Zweck handelt es sich in erster Linie darum, zu ermitteln, ob bei der Reduction des Glucoferulaaldehyds Coniferin entsteht. Um diese Frage zu entscheiden, ist es nicht unumgänglich nothwendig, die durch Reduction des Glucoferulaaldehyds erhaltene Substanz der Elementaranalyse zu unterwerfen. Das Coniferin ist eine in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung und durch mehrere Reactionen ausgezeichnet, mittelst derer selbst in Gemischen geringe Mengen dieses Glucosids mit Sicherheit nachgewiesen werden können. Coniferin, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich zu einer tief rothvioletten Flüssigkeit auf. Genau dieselbe Färbung erhält man, wenn man eine wässrige Lösung des Coniferins mit concentrirter Schwefelsäure stark übersättigt. Wenn man zu der wässrigen Lösung des Coniferins eine gesättigte Auflösung von Phenol in heisser Salzsäure fügt und kurze Zeit erhitzt, so scheidet sich ein blauer Niederschlag von emailartigem Aussehen ab.

Die bei der Reduction des Glucoferulaaldehydes erhaltene Substanz dagegen ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst, sobald man einige Tropfen Wasser hinzufügt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother und nicht mit rothvioletter Farbe auf, und aus ihrer wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von heisser Salzsäure und Phenol ein schmutzig rother Niederschlag ab, der leicht von dem blauen, emailartigen, aus dem Coniferin erhaltenen Niederschlage zu unterscheiden ist. Die Eigenschaften des durch Reduction von Glucoferulaaldehyd erhaltenen Glucosids sind mithin von denen des Coniferins völlig verschieden. Die Löslichkeitsverhältnisse der Glucoside werden, wie ich früher schon einmal hervorgehoben habe¹⁾, allerdings durch geringe Mengen vorhandener Verunreinigungen häufig stark modificirt. Auch die Reactionen des Coniferins könnten dadurch beeinflusst werden. Es war daher wichtig zu entscheiden, ob sich auf dem angegebenen Wege sehr geringe Mengen absichtlich hinzugesetzten Coniferins in dem Product der Reduction des Glucoferulaaldehyds leicht nachweisen lassen. Ich habe aus diesem Grunde wiederholt der bei der Behandlung von Glucoferulaaldehyd mit Wasser und Natriumamalgam erhaltenen, von unzersettem Natriumamalgam abgegossenen Flüssigkeit sehr geringe Mengen von Coniferin hinzugesetzt und dieselben alle Reinigungsprocesse passiren lassen. Es ist mir immer gelungen, nicht nur das hinzugefügte Coniferin in dem Reductionsproduct durch concentrirte Schwefelsäure, sowie Salzsäure und Phenol scharf nachzuweisen, sondern auch aus demselben in fester Form wieder abzuscheiden. Aus diesen Versuchsergebnissen glaube ich mit Sicherheit folgern zu dürfen, dass die beschriebene, aus dem Glucoferulaaldehyd gewonnene Substanz selbst nicht Spuren von Coniferin enthält.

Durch Anlagerung von Wasserstoff an Glucoferulaaldehyd können die folgenden beiden Verbindungen entstehen:



Die erste dieser Verbindungen könnte als Glucoferulaalkohol, die zweite als Glucohydroferulaalkohol bezeichnet werden. Das abweichende Verhalten des Coniferins und der aus Glucoferulaaldehyd gewonnenen Substanz könnte darauf beruhen, dass bei der Reduction des Glucoferulaaldehyds alsbald Glucohydroferulaalkohol entsteht.

Wenn diese Voraussetzung zuträfe und Coniferin Glucoferulaalkohol wäre, so müsste es unter der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser in Glucohydroferulaalkohol übergehen. Ich habe diesen Versuch oft angestellt

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1598.

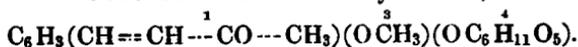
und Wochen lang fortgesetzt, ohne die geringste Veränderung des Coniferins constatiren zu können. Ich habe auch dem zu reducirenden Glucoferulaaldehyd mehrfach Coniferin hinzugesetzt und dasselbe immer in dem Reactionsproduct unverändert wieder aufgefunden.

Ich habe endlich reinen Coniferylalkohol fünf bis sechs Tage der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam ausgesetzt, die alkalische Flüssigkeit sodann mit Kohlensäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess ein nach einiger Zeit erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren der fest gewordenen Masse aus siedendem Benzol wurde nahezu die gesammte Menge des zum Versuch angewandten Coniferylalkohols in weissen, bei 74° schmelzenden Nadeln zurückgewonnen.

Die mitgetheilten Beobachtungen, so auffallend und unzweideutig in gewissem Sinne sie sind, beweisen nach meiner Ansicht doch noch nicht endgültig, dass dem Coniferin eine andere als die bisher angenommene Constitution zukommt. Ehe man aus den Ergebnissen der beschriebenen Versuche weitergehende Schlüsse ziehen kann, ist es nothwendig, die Erscheinungen, welche eintreten, wenn man Zimmtaldehyd und substituirte Zimmtaldehyde bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, noch eingehender, als dies bis jetzt geschehen ist, zu studiren. Die vornehmlich auf Versuche des Abbaues sich stützende, bisherige Auffassung des Coniferins bezw. Coniferylalkohols als Derivate des Zimmtalkohols ist aber immerhin nunmehr in Frage gestellt. Ich werde auf anderen Wegen versuchen, über die Constitution des Coniferins, bezw. Coniferylalkohols völligen Aufschluss zu erlangen, und hoffe über Ergebnisse dieser Versuche der Gesellschaft später berichten zu können.

Die Schwierigkeiten, auf welche ich bei der Condensation von Glucovanillin mit Acetaldehyd zu Glucoferulaaldehyd gestossen bin, haben mich veranlasst, zu prüfen, ob die Condensation von Glucovanillin mit Aceton leichter gelingt. Es ist dies in der That der Fall, wenn man nachstehende Bedingungen innehält:

Glucoferulasäuremethylketon,



1 Theil Glucovanillin wird in einem Kolben mit 6—8 Theilen reinen Acetons übergossen und das Gemisch unter stetem Umrühren mit zweiprocentiger Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt und das Glucovanillin grösstentheils in Lösung gegangen ist. Man überlässt das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, bis das Glucovanillin sich vollständig aufgelöst hat, kocht sodann einmal auf, kühlt rasch ab, giesst nach Zusatz von wenig Wasser die Flüssigkeit in das zehnfache Volum Aether, säuert mit

verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt gehörig durch. Ueberschüssiges Aceton und flüssige Condensationsproducte desselben gehen in den Aether, während das Hauptproduct der Reaction in der sauren, wässrigen Lösung zurückbleibt. Man neutralisirt dieselbe sorgfältig mit Natriumcarbonat und concentrirt sie durch Eindampfen auf dem Wasserbade. Bei dem Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich das gebildete Glucoferulasäuremethylketon als gelbe, krystallinische Masse ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gewinnt man das neue Glucosid in hellgelben, bei 207° schmelzenden Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und ist unlöslich in Aether. Sie giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Farbenreaction. Ihre wässrige Lösung dreht die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links und färbt die Lösung von Rosanilin in überschüssiger schwefliger Säure auch bei längerem Stehen nicht. Auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu der wässrigen Lösung des Glucosids entsteht keine Fällung, das Phenylhydrazinderivat des obigen Ketonglucosids scheidet sich aber als hellgelber Niederschlag aus, sobald man Natriumacetat hinzufügt. Freies Hydroxylamin führt das Glucoferulasäuremethylketon leicht in das entsprechende Ketoxim über, welches ich nicht näher untersucht habe.

Bestimmung des Krystallwassers im Glucoferulasäuremethylketon.

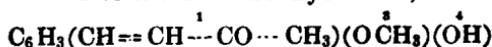
Ber. für $C_{17}H_{29}O_8 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 9.23	9.35 pCt.

Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Glucosids:

	Theorie		Versuch
C_{17}	204	57.62	57.54
H_{22}	22	6.22	6.24
O_8	128	36.16	—
	354	100.00	

Die Bildung eines zweiten, dem Digluco-*o*-cumarketon¹⁾ analog zusammengesetzten Condensationsproductes habe ich bei der Einwirkung von Aceton und verdünnter Natronlauge auf Glucovanillin nicht beobachtet.

Ferulasäuremethylketon,



Das Glucoferulasäuremethylketon wird durch Emulsin leicht in Traubenzucker und Ferulasäuremethylketon gespalten. Das der Zer-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1967.

setzungsflüssigkeit durch Aether entzogene Keton bleibt beim Verdunsten des Aethers als gelbe, krystallinische Masse zurück und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in hellgelben, bei 130° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, dagegen schwer in Wasser. Sie ist völlig geruchlos.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	68.75	68.97
H ₁₂	12	6.25	6.36
O ₃	48	25.00	
	192	100.00	

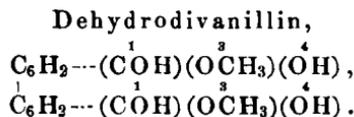
Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich mich der Unterstützung des Hrn. Alfred Kees zu erfreuen gehabt, dem ich dafür an dieser Stelle verbindlich danke.

685. Ferd. Tiemann: Ueber eine charakteristische Reaction des Vanillins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCXIX.]

(Eingegangen am 31. December.)

Es ist bekannt, dass wässrige Lösungen reinen Vanillins, ähnlich wie Lösungen des Paroxybenzaldehyds, durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt werden. Eine bislang nicht beachtete, sehr eigenartige Erscheinung tritt ein, wenn man mit Eisenchlorid versetzte Lösungen des Vanillins erhitzt. Es scheidet sich dabei sofort eine Substanz in schönen, weissen Nadeln aus, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich ist und nur von Alkalilauge leicht aufgenommen wird.



Die betreffende Verbindung lässt sich durch Auflösen in Alkalilauge und Ausfällen aus dieser Lösung mit Kohlensäure leicht reinigen; sie schmilzt im reinen Zustande bei 303—304°. Die damit angestellten Elementaranalysen zeigen, dass sie aus zwei Molekülen Vanillin durch