326. Ferd. Tiemann: Ueber Glucovanillin und Glucovanillylalkohol.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXXIV.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit K. Reimer dargethan¹⁾, dass bei der Oxydation des Coniferins mit Kaliumpermanganat ein nach der Formel $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O$ zusammengesetztes, leicht krystallisirbares, kohlenstoffärmeres Glucosid entsteht, welches durch verdünnte Mineralsäuren sowie Emulsin in Zucker und Vanillinsäure gespalten wird und daher Zuckervanillinsäure genannt worden ist. Da in dem betreffenden Glucosid, wie neuere Versuche bestätigt haben, unzweifelhaft ein Rest des Traubenzuckers in der durch die Formel $C_6H_3(C\overset{1}{O}\overset{2}{H})(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6H_{11}\overset{4}{O}_5)$ veranschaulichten Weise mit einem Rest der Vanillinsäure verbunden ist, schlage ich vor, den früheren Namen Zuckervanillinsäure durch den die chemische Natur der Substanz genauer bezeichnenden Namen Glucovanillinsäure zu ersetzen.

Bereits in der angezogenen Veröffentlichung ist darauf hingewiesen worden, dass durch eine entsprechend gemässigte Oxydation aus dem Coniferin ausser der Glucovanillinsäure noch ein anderes kohlenstoffärmeres Glucosid, das Glucovanillin $C_6H_3(C\overset{1}{O}H)(O\overset{2}{C}H_3)(OC_6H_{11}\overset{4}{O}_5)$, zu erhalten sein muss. Die thatsächliche Bildung auch der letzteren Verbindung bei der Oxydation des Coniferins mit Kaliumpermanganat ergibt sich schon daraus, dass die von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit erst, nachdem man sie einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, d. h. darin vorhandene Glucoside zerlegt hat, Vanillin an Aether abgibt, allerdings immer gleichzeitig mit Vanillinsäure, welche von der Spaltung der meist in überwiegender Menge gebildeten Glucovanillinsäure herrührt. Dampft man, ohne mit Schwefelsäure zu versetzen, die betreffende Flüssigkeit zur Trockne, so erhält man bei dem Anziehen des Rückstandes mit wenig absolutem Alkohol eine Lösung, aus welcher Aether ein Gemisch von glucovanillinsaurem Kalium und Glucovanillin fällt. Glucovanillin lässt sich daraus nur äusserst schwierig abtrennen. Die Reindarstellung desselben ist leichter auf folgendem Wege²⁾ zu erreichen:

¹⁾ Diese Berichte VIII, 515.

²⁾ Die Grundzüge des beschriebenen Verfahrens sind bereits durch ein von den Herren Haarmann und Reimer in Holzminden genommenes Patent (D. P. 27992 vom Jahre 1883, diese Berichte XVIII, 392) bekannt geworden.

Glucovanillin, $C_6H_3(C\overset{1}{O}H)(O\overset{3}{C}H_3)(OC_6H_{11}O_5)$.

Man löst 10 Theile Coniferin in 200 Theilen Wasser und setzt dazu allmählich und unter Umrühren eine Auflösung von 8 Theilen Chromsäureanhydrid in etwa 100 Theilen Wasser. Die Mischung, welche sich nach kurzer Zeit dunkel färbt, wird fünf Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Man fügt danach gefälltes Bariumcarbonat hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, wodurch alles Chrom als Chromoxydhydrat gefällt wird. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach dem Eindampfen und Erkalten das Glucovanillin als dunkelbraun gefärbte, zum Theil körnig krystallinische, zum Theil gelatinöse Masse ab, während glucovanillinsaures Baryum in Lösung bleibt. Man saugt die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Substanz ab und verreibt die fetztere mit wenig kaltem Wasser. Dabei gehen die färbenden Verunreinigungen zum grösseren Theil in Lösung. Das ungelöst bleibende Glucovanillin wird unter Zusatz von Thierkohle wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so im chemisch reinen Zustande gewonnen.

Dieses Verfahren, so einfach es erscheint, giebt gleichwohl nur bei der Verarbeitung etwas grösserer Mengen von Coniferin befriedigende Resultate. Bei der Umwandlung kleiner Mengen von Coniferin in Glucovanillin schlägt man zweckmässiger den folgenden Weg ein:

Man bewirkt die Oxydation des Coniferins, sowie die Abscheidung des Chroms aus der Lösung genau auf die oben beschriebene Weise und dampft die von dem Chromoxydhydrat und überschüssigem Bariumcarbonat abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade ein, bis sie anfängt, Syrupconsistenz anzunehmen. Man fügt sodann absoluten Alkohol hinzu, wodurch glucovanillinsaures Baryum und Verunreinigungen gefällt werden. Das Filtrat davon wird wieder eingedampft, so lange ein erneuter Zusatz von absolutem Alkohol nur die Abscheidung eines Gerinnsels und nicht das Zusammenballen des Syrups zu Klumpen veranlasst. Die von ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrirte Lösung des Rückstandes in wenig absolutem Alkohol wird fractionirt mit wasserfreiem Aether gefällt. Dabei scheidet sich zunächst unreines, meist gelb gefärbtes, an der Luft zerfliessendes Glucovanillin aus. Die späteren Fällungen sind weiss; sie werden krystallinisch und luftbeständig, wenn man sie einige Stunden mit der alkohol-ätherischen Lösung in Berührung lässt. Sie bestehen aus nahezu reinem Glucovanillin. Die davon abfiltrirte Lösung hinterlässt bei dem Abdestilliren des Alkoholäthers einen geringen Rückstand von sehr reinem, krystallinischem Glucovanillin. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene krystallinische und luftbeständige Glucovanillin ist unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger löslich in Alkohol und scheidet sich beim Um-

krystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 192° schmelzen-
den Nadeln aus, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Es zeigen jedoch nur absolut reine Präparate den angegebenen
Schmelzpunkt. Das Glucovanillin schmilzt um zehn und mehrere Grade
niedriger, so lange andere Producte der Oxydation des Coniferins davon
nicht vollständig getrennt worden sind. Gut krystallisirte Specimina von
Glucovanillin, welche trotz wiederholten Umkrystallisirens constant
um ca. 8° niedriger schmolzen, haben bei der Elementaranalyse wieder-
holt sehr genaue Zahlen geliefert. Für die Charakterisirung des Gluco-
vanillins bietet daher die Schmelzpunktbestimmung, solange nicht
völlig reine Präparate vorliegen, keinen Anhaltspunkt dar.

Das Glucovanillin wird von Emulsin und verdünnter Schwefel-
säure leicht in Traubenzucker und Vanillin gespalten. Glucovanillin
reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte und bei gelindem Er-
wärmen nicht; man kann daher den Zerfall desselben in Vanillin und
Traubenzucker durch Fehling'sche Lösung constatiren. Eine Lö-
sung von Glucovanillin, welche man nur wenige Secunden mit einer
verdünnten Mineralsäure erwärmt hat, bewirkt nach dem Versetzen
mit Alkalilauge in Fehling'scher Lösung sofort eine Abscheidung
von Kupferoxydul. Glucovanillin giebt mit concentrirter Schwefelsäure
keine charakteristische Reaction, es wird davon bei gewöhnlicher
Temperatur mit hellgelber Farbe aufgenommen. Das Glucosid ver-
liert sein Krystallwasser vollständig durch Trocknen bei 100°.

Krystallwasserbestimmung:

Ber. für $C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 10.27	10.38 pCt.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C_{14}	168	53.50	53.50	53.67 pCt.
H_{18}	18	5.73	5.89	5.83 „
O_8	128	40.77	—	— „
	314	100.00.		

Glucovanillin wird von verdünnter Chamäleonlösung zu Gluco-
vanillinsäure oxydirt; Natriumamalgam bewirkt die nachstehend be-
schriebene Umwandlung:

Wenn man 6 Theile Glucovanillin in ca. 100 Theilen Wasser löst
und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach drei-
procentiges Natriumamalgam einträgt, so dass während fünf bis sechs
Tagen eine langsame Wasserstoffentwicklung stattfindet, so vollzieht

sich die Reduction der Aldehydgruppe COH zu der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ in durchaus regelmässiger Weise. Behufs Isolirung des gebildeten Glucovanillylalkohols wird die alkalische, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von unzersetztem Natriumamalgam abfiltrirt, genau mit Salzsäure bezw. verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und auf ein geringes Volum eingedampft. Fügt man alsdann starken Alkohol hinzu, so scheidet sich der grösste Theil des in der Lösung befindlichen Kochsalzes bezw. Natriumsulfats ab. Aus der davon abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit wird durch Aether der Rest des Mineralsalzes gleichzeitig mit färbenden Verunreinigungen gefällt. Man wartet, bis die Fällung sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt und dampft das alkoholisch-ätherische Filtrat zur Trockne. Der dabei zurückbleibende Glucovanillylalkohol wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Der Glucovanillylalkohol wird so in weissen Nadeln erhalten, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger löslich in Alkoholäther und nahezu unlöslich in Aether sind. Bei dem vorstehenden Reinigungsverfahren darf man die alkoholische Lösung nicht allzu concentrirt wählen, da sonst ein Theil des Glucovanillylalkohols sich auf Zusatz von Aether gleichzeitig mit den erwähnten, färbenden Verunreinigungen abscheidet. Die Löslichkeit des Glucovanillylalkohols und verwandter Glucoside in Wasser wird durch geringe Mengen beigemengter Zersetzungsproducte dieser Glucoside, und zumal beigemengten Traubenzuckers, in stärkster Weise beeinflusst. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit der betreffenden Glucoside in Wasser ab und ihre Krystallisationsfähigkeit zu, jemeher es gelingt, die letzten Spuren der erwähnten, häufig hartnäckig anhaftenden Beimengungen davon zu trennen.

Der Glucovanillylalkohol schmilzt um 120° und krystallisirt mit 1 Molekül Wasser. Es lässt sich das Krystallwasser durch Trocknen der Verbindung über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume oder durch Erhitzen auf $60\text{--}80^\circ$ nicht vollständig austreiben. Steigert man die Temperatur höher, so tritt eine weitergehende Zersetzung des Glucosids ein. Dasselbe ist daher im krystallwasserhaltigen Zustande der Elementaranalyse unterworfen worden, wobei sich die folgenden Zahlen ergeben haben:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
C_{14}	168	50.29	50.24	50.66 pCt.
H_{22}	22	6.59	7.24	6.83 »
O_9	144	43.12	—	— »
	334	100.00.		

Der Glucovanillylalkohol reducirt im reinen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung ebensowenig wie das Glucovanillin. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Glucovanillyl-

alkohol mit prachtvoll rothvioletter Farbe gelöst und verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie das Coniferin, das mit dem genannten Reagens eine noch intensivere, etwas mehr ins Blaue spielende, violette Farbenreaction giebt. Beide Glucoside sind leicht durch ihr verschiedenes Verhalten gegen eine gesättigte Auflösung von Phenol in heisser, concentrirter Salzsäure zu unterscheiden. Diese Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz einiger Körnchen Coniferin intensiv blau, während Glucovanillylalkohol darin eine helle, missfarbige Trübung hervorruft.

Der Glucovanillylalkohol wird durch Emulsin in Traubenzucker und Vanillylalkohol, $C_6H_5(CH_2\overset{1}{OH})(O\overset{2}{CH_3})(\overset{4}{OH})$, gespalten, welche letztere Verbindung auf diesem Wege unschwer in reinem Zustande erhalten werden kann. Behufs Darstellung des Vanillylalkohols werden ca. 5 g Glucovanillylalkohol mit 50–60 ccm Wasser übergossen. Man fügt etwa 0.5 g Emulsin hinzu und überlässt die Flüssigkeit bei einer Temperatur von 30–40° während vier bis fünf Tagen sich selbst. Den dabei abgespaltenen Vanillylalkohol schüttelt man mit Aether aus und gewinnt ihn im reinen Zustande, indem man den durch Abdampfen des Aethers erhaltenen Rückstand mit wenig Wasser wäscht und aus Benzol umkrystallisirt. Die so bereitete Verbindung bildet glänzende, weisse Nadeln, schmilzt etwas höher als früher¹⁾ angegeben, nämlich bei 115°, zeigt im Uebrigen die in früheren Veröffentlichungen²⁾ mitgetheilten Eigenschaften und giebt namentlich mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe charakteristische Farbenreaction wie der Glucovanillylalkohol.

Elementaranalyse des Vanillylalkohols:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	62.33	61.98
H ₁₀	10	6.49	6.97
O ₃	48	31.18	—
	154	100.00.	

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Lösungen des Vanillins wird Hydrovanilloin, $C_{16}H_{18}O_6$, neben Vanillylalkohol gebildet.³⁾ Das Auftreten eines sich vom Hydrovanilloin ableitenden Glucosids ist bei der beschriebenen Reduction des Glucovanillins niemals beobachtet worden.

Glucovanillin und Glucovanillylalkohol drehen ebenso wie Glucovanillinsäure, Coniferin, Helicin und Salicin die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links. Herr Geh. Rath H. Landolt hat die Güte gehabt, das specifische Drehungsvermögen von Salicin, Helicin, Coni-

¹⁾ Diese Berichte IX, 415.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1126 und loc. cit.

³⁾ Siehe die soeben citirten Abhandlungen.

ferin und Glucovanillin mittelst der vortrefflichen Polarisationsapparate der landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin vergleichsweise bestimmen zu lassen. Herr Dr. Rudolph Wegscheider, welcher diese Versuche ausgeführt hat, macht mir darüber die folgenden Mittheilungen.

»Die Beobachtungen sind sämmtlich in einer Röhre von 440.33 mm Länge bei 20° im Natriumlicht gemacht worden. Die bezüglichlichen Versuche haben zu den nachstehenden Ergebnissen geführt:

Substanz	B e o b a c h t e t			Daraus berechnet [α] _D ²⁰
	Procent- gehalt der Lösung	Dichte der Lösung d ₄ ²⁰	Drehungs- winkel	
Salicin	4.9380	1.01352	— 13.786	— 62.56
Helicin	1.3509	1.00842	— 3.620	— 60.43
Coniferin	0.6213	0.99980	— 1.830	— 66.90
Glucovanillin	0.8958	1.00112	— 3.500	— 88.63

Procentgehalt der Lösung und der Ausdruck [α]_D²⁰ beziehen sich in allen Fällen auf krystallwasserfreie Substanz.«

Ich bin den Herren H. Landolt und R. Wegscheider zu grossem Danke verpflichtet.

Nach den im hiesigen Laboratorium mittelst eines weniger vollkommenen Halbschattenapparats gemachten Beobachtungen übertrifft das optische Drehungsvermögen der Glucovanillinsäure das des Glucovanillins. Die Linksdrehung des Glucovanillylalkohols bleibt dagegen hinter der des Glucovanillins etwas zurück, ist aber stärker als die des Coniferins. Die betreffenden Beobachtungen sollen mittelst grösserer Apparate controlirt und die so festgestellten Zahlen später veröffentlicht werden.

Schliesslich unterlasse ich nicht, den Herren Dr. Julius Oppermann und Alfred Kees, welche mich bei Ausführung der beschriebenen, zum Theil bereits vor längerer Zeit angestellten Versuche unterstützt haben, an dieser Stelle verbindlich zu danken.