

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Die β -d-Glucoside der Kaffeesäure und der Ferulasäure

Von BURCKHARDT HELFERICH und FRITZ VORSATZ

(Eingegangen am 8. April 1936)

Fritz Vorsatz hat vor kurzem in dieser Zeitschrift eine wesentliche Verbesserung der Darstellung von Phenol-zimtsäuren nach der Methode von Knoevenagel veröffentlicht. Da nach dieser Verbesserung gerade auch empfindliche substituierte Phenolaldehyde zur Kondensation gebracht werden können, so eignet sich die neue Methode sehr gut dazu, Glykoside von Phenol-aldehyden in die entsprechenden Zimtsäuren durch Kondensation mit Malonsäure überzuführen¹⁾. Als Beispiele dafür seien im folgenden die Synthesen der β -d-Glucoside von Kaffeesäure (aus Protocatechualdehyd- β -d-glucosid) und von Ferulasäure (aus Vanillin- β -d-glucosid) beschrieben.

Durch die neue Methode sind diese und ähnliche Glykoside zu leicht zugänglichen Substanzen geworden.

Herrn Erich Günther sind wir für seine wertvolle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Versuche

Kaffeesäure- β -d-glucosid²⁾

5 g Protocatechualdehyd- β -d-glucosid³⁾ werden mit 6 g Malonsäure zusammen in 16 ccm Pyridin gelöst und 0,25 ccm Piperidin zugegeben. Die Mischung wird 12 Stunden auf 78°

¹⁾ Vgl. a. R. M. Hann, Journ. Amer. chem. Soc. 1934, 1631.

²⁾ Vgl. a. Diss. F. Vorsatz, Leipzig, 1935 u. F. Mauthner, dies. Journ. [2] 142, 149 (1935).

³⁾ Ann. Chem. 518, 221 (1935).

erwärmte, dann in essigsäure-haltigen Äther gegossen, das dabei ausfallende Glucosid durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt und schließlich aus Wasser umkrystallisiert. Die Substanz enthält 1 Mol Krystallwasser, das erst bei 1 mm Druck über P_2O_5 bei etwa 110° (sied. Toluol) abgegeben wird. Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Substanz 145° korrig. Ausbeute: 60% , d. Th.

Drehung der wasserfreien Substanz in Wasser:

$$[\alpha]_D^{24} = -0,84 \times 6,2136/0,0327 \times 2 \times 1,00 = -80^\circ.$$

Drehung der wasserfreien Substanz in n/2-NaOH:

$$[\alpha]_D^{24} = -0,60 \times 12,4272/0,0327 \times 2 = -114^\circ.$$

$4,547$ mg Subst. (über Chlorcalcium bei Zimmertemperatur getrocknet): $8,318$ CO_2 , $2,201$ H_2O .

$C_{15}H_{18}O_9 \cdot H_2O$ (360,1) Ber. C 50,0 H 5,6 Gef. C 49,89 H 5,42

$3,187$ mg Subst. (bei 1 mm über P_2O_5 und 110° getrocknet): $6,147$ CO_2 , $1,503$ H_2O .

$C_{15}H_{18}O_9$ (342,1) Ber. C 52,6 H 5,3 Gef. C 52,6 H 5,28

Ferulasäure- β -d-glucosid¹⁾

Eine Lösung von 2 g Vanillin- β -d-glucosid, 2,4 g Malonsäure und 0,1 ccm Anilin in 6 ccm Pyridin wurde $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 78° erhitzt. Dann wurde die Mischung in eisessig-haltigem Äther eingegossen. Nach einiger Zeit wurde die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Öl abdekantiert und das letztere mit Alkohol aufgenommen, worauf die Krystallisation einsetzte. Die Krystalle wurden abgesaugt und zweimal aus Wasser umkrystallisiert (einmal mit Kohle). Schmp. 231 — 233° (unkorr.) nach dem Trocknen bei 100° und 2 mm. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 227 — 28° (unkorr.).

$$[\alpha]_D^{20} = -0,76 \times 3,1411/0,0586 \times 0,981 = -41,5^\circ \text{ (Pyridin).}$$

[Die bei Hann¹⁾ angegebene Drehung ist falsch berechnet.]

$3,851$ mg Subst.: $7,622$ mg CO_2 , $1,968$ mg H_2O .

$C_{16}H_{20}O_9$ (356,16) Ber. C 53,9 H 5,7 Gef. C 53,98 H 5,72

¹⁾ R. M. Hann, Journ. Amer. chem. Soc. 1934, 1631.

Tetraacetyl-ferulasäure- β -d-glucosid¹⁾

0,4 g Ferulasäure- β -d-glucosid wird mit 2 ccm absolutem Pyridin und 2 ccm Essigsäureanhydrid 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eingießen in Eiswasser fiel ein öliger Niederschlag, dieser krystallisierte nach etwa 20 Minuten. Die Krystalle wurden abgesaugt und zweimal aus 96-prozent. Alkohol umkrystallisiert (einmal mit Kohle). Schmp. 207—8° (unkorr.).

$$[\alpha]_D^{\text{D}} = -0,91 \times 3,5142 / 0,0659 \times 1,473 = -32,9^\circ \text{ (Chlf.)}.$$

[Die bei Hann¹⁾ angegebene Drehung ist falsch berechnet.]

¹⁾ R. M. Hann, a. a. O.