

Ueberschusses von Jodmethyl eine schnellere und vollständigere Ueberführung des Dimethylnaphtylamins in das Trimethylnaphtylammoniumjodid bewirken lasse; in beiden Fällen war indessen das Ergebniss ein weniger günstiges, als das durch mehrtägiges Erhitzen von je 1 Mol. der beiden genannten Verbindungen bei 100° erzielte.

Trimethylnaphtylammoniumhydroxyd  $C_{10}H_7(CH_3)_3N(OH)$ .

Schliesslich wurde die Hydroxylverbindung dargestellt, indem eine wässrige Lösung des Trimethylnaphtylammoniumjodids mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt wurde. Die wässrige Lösung wurde darauf eingedampft und hinterliess einen an der Luft zerfliesslichen Körper. Derselbe hatte einen stark basischen Charakter, zog beim Stehen schnell Kohlensäure an und bildete gut krystallisirende Salze.

Das Methylnaphtylamin habe ich vornehmlich zu dem Zweck dargestellt, um zu versuchen, ob man, von demselben ausgehend, auf dem nämlichen Wege zu höheren Homologen des Naphtylamins gelangen könne, den Hofmann und Martius bei der Darstellung der Homologen des Anilins aus Methylanilin eingeschlagen haben. Das Methylnaphtylamin scheint in der That durch Erhitzen in durchaus analoger Weis: umgewandelt zu werden und behalte ich mir vor, der Gesellschaft über diese Versuche weitere Mittheilungen zu machen.

#### 160. Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai: Ueber Abkömmlinge der Kaffeesäure und der Hydrokaffeesäure, sowie die Synthese der Kaffeesäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXIII.]

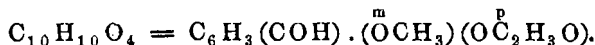
(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli 1877 von Hrn. Tiemann.)

Wir haben vor einiger Zeit mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass die Ferulasäure sich mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction synthetisch aus Vanillin darstellen lässt und auf die wahrscheinlichen Beziehungen der Ferulasäure zu der Kaffeesäure aufmerksam gemacht. Es ist uns inzwischen gelungen, den experimentellen Nachweis zu führen, dass die Ferulasäure eine Monomethylkaffeesäure ist. Das häufige Auftreten von Protocatechusäure und Brenzcatechin unter den Zersetzungsproducten der durch pflanzenphysiologische Prozesse erzeugten Materie verleiht den höher gegliederten Verbindungen, welche mit den beiden genannten Substanzen in nahem Zusammenhange stehen, ein vermehrtes Interesse; wir haben daher die Kaffeesäure, welche, wie sich aus den von uns angestellten Versuchen ergibt, unzweifelhaft der Protocatechurreihe angehört, wie auch ihre Derivate etwas eingehender studirt und

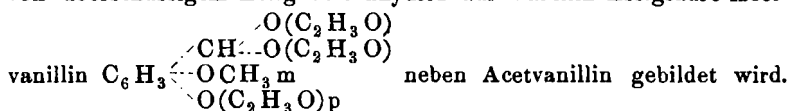
<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 54, 416.

uns bemüht, möglichst einfache Wege zur Synthese dieser Verbindungen aufzufinden. Wir stellen im Folgenden die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate zusammen.

### Acetvanillin



Wir haben vor einigen Jahren<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Vanillin Essigsäure-Acet-

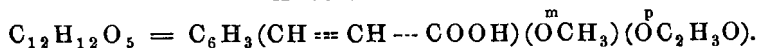


Wir haben die letztere Verbindung damals nicht in völlig reinem Zustande dargestellt. Spätere Versuche haben gezeigt, dass Acetvanillin sich leicht bildet und ohne Mühe rein zu erhalten ist, wenn man 1 Mol. bei 100° getrockneten Vanillinnatriums mit einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Essigsäureanhydrid längere Zeit in Berührung lässt. Die Umsetzung der obigen Verbindungen in Acetvanillin und Natriumacetat tritt nur sehr allmählich ein und wird durch häufiges Umschütteln befördert. Die nach Verlauf von 10—12 Stunden abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers grosse, platte Nadeln von Acetvanillin, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in chemisch reinem Zustande gewonnen werden. Das Acetvanillin schmilzt bei 77°, also nur einige Grade niedriger als das Vanillin (81°), ist in Alkohol sowie Aether leicht und in Wasser nur sehr wenig löslich. Es verbindet sich mit Alkalibisulfiten zu Doppelverbindungen und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem oben erwähnten Essigsäure-Acetvanillin, welchem diese Eigenschaft nicht mehr zukommt. Das Vorhandensein der Acetylgruppe im Acetvanillin kann leicht durch die Bildung von Essigäther beim Erhitzen desselben mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Die Elementaranalyse der Verbindung ergab die folgenden Werthe:

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	61.85 pCt.	61.56 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.15 -	5.29 -
O <sub>4</sub>	64	33.00 -	- -
	194	100.00 pCt.	

### Acetferulasäure



Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch aus Acetvanillin (5 Gewichtstheilen), entwässertem Natriumacetat (5 Gewichtstheilen),

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1148.

theilen) und Essigsäureanhydrid (15 Gewichtstheilen) in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 5—6 Stunden zum Sieden erhitzt. An Stelle von Acetvanillin kann man auch Vanillin anwenden, welches durch das anwesende Essigsäureanhydrid rasch in die erstere, Verbindung umgewandelt wird.

Dem Reactionsproduct fügt man Wasser hinzu und kocht einige Minuten, um das vorhandene Natriumacetat aufzulösen und das unangegriffene Essigsäureanhydrid zu Essigsäure zu zersetzen. Es scheidet sich dabei ein gelbes Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die fest gewordene, von der Flüssigkeit getrennte Masse wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

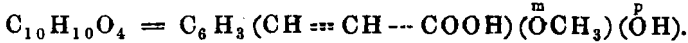
Bei dem Erkalten dieser Lösung scheiden sich feine, bei 196—197° schmelzende Nadeln aus, welche sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind und Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen zersetzen. Die so dargestellte Säure ist Acetferulasäure. Dieselbe entwickelt beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure den charakteristischen Geruch des Essigäthers und wird durch heisse Alkalilauge in ferulasäures und essigsäures Alkali zersetzt. Die chemische Natur der Acetferulasäure wird durch diese Zersetzungen genügend aufgeklärt; wir haben daher eine Analyse derselben unterlassen.

In die von der rohen Acetferulasäure abfiltrirte essigsäure Lösung gehen nur kleine Mengen dieser Verbindung über, welche daraus durch Schütteln mit Aether u. s. f. unschwer gewonnen werden.

Bei schlecht geleiteten Operationen enthält das Oel, welches sich beim Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser abscheidet, neben Acetferulasäure noch grössere Mengen unzersetzter Acetvanillins und zuweilen auch Essigsäure-Acetvanillin. In diesem Falle wird ein etwas verändertes Reinigungsverfahren der Acetferulasäure nothwendig. Zur Trennung der genannten drei Verbindungen von einander löst man das Gemisch in Aether auf. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von Acetvanillin mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt und danach mit Sodalösung agitirt, welche die gebildete Acetferulasäure aufnimmt und in dem Aether Essigsäure-Acetvanillin neben harzigen Verunreinigungen zurücklässt. Aus der mit Salzsäure übersättigten alkalischen Lösung wird die Acetferulasäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Als wir zuerst Ferulasäure aus Vanillin darstellten, war es noch unbekannt, dass Benzaldehyd unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Zimmtsäure übergeht; auch waren die Einzelheiten der Reaction, durch welche Cumarin sich synthetisch aus Salicylaldehyd darstellen lässt, noch nicht genügend aufgeklärt; die analoge Bildungsweise, sowie der Umstand, dass die vorhandenen Verunreinigungen die saure Natur der rohen Acetferulasäure nur wenig hervortreten liessen, haben uns

damals zu der Annahme geführt, dass dieselbe eine dem Cumarin analog zusammengesetzte Substanz sei. Durch neuere Versuche haben wir dargethan, dass unter den angegebenen Bedingungen von einer derartigen Verbindung keine Spur aus Vanillin gebildet wird.

#### Ferulasäure



Die Acetferulasäure löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe auf. Wenn man die concentrirte Lösung einige Minuten kocht und danach Salzsäure hinzufügt, so entsteht zunächst eine milchige Trübung. Bei dem Abkühlen erstarren die in der Flüssigkeit fein vertheilten Oeltröpfchen zu einem Haufwerk dünner Krystallnadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die Verbindung in spröden, das Licht stark brechenden Prismen gewonnen, welche bei 168—169° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser ziemlich leicht und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Substanz besitzt deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften; die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	61.85 pCt.	61.95 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.15 -	5.44 -
O <sub>4</sub>	64	33.00 -	— -
	194	100.00 pCt.	

Die obige Säure stimmt in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten gegen Reagentien mit der von Hlasiwetz und Barth<sup>1)</sup> aus *Asa foetida* isolirten Ferulasäure überein; nur der von uns beobachtete Schmelzpunkt (168—169°) weicht von den Angaben der genannten Forscher (153—154°) ab. Um die Frage nach der Identität der auf verschiedene Weise dargestellten beiden Verbindungen zu entscheiden, haben wir wiederholt Ferulasäure nach den Angaben von Hlasiwetz und Barth aus *Asa foetida* bereitet und gefunden, dass der Schmelzpunkt der im Organismus der *Ferula asafoetida* erzeugten Ferulasäure in völlig reinem Zustande ebenfalls bei 168—169° liegt.

Um jeden Zweifel an der Identität der natürlich und künstlich gebildeten Ferulasäure zu beseitigen, haben wir die erstere durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. s. f. in die Acetferulasäure übergeführt, welche in Bezug auf Schmelzpunkt (bei 196—197°), Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. völlig mit der bereits beschriebenen Verbindung übereinstimmte. Um uns von der Reinheit der aus natürlicher Ferulasäure gewonnenen Acetferulasäure zu überzeugen, haben wir dieselbe auch analysirt und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 65.

	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	61.02 pCt.	60.89 pCt.
H <sub>12</sub>	12	5.08 -	5.42 -
O <sub>5</sub>	80	33.90 -	- -
	236	100.00 pCt.	

Schliesslich haben wir gefunden, dass bei der Oxydation der aus natürlicher Ferulasäure dargestellten Acetferulasäure mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung Acetvanillinsäure neben Acetvanillin gebildet wird; die Identität der synthetisch erhaltenen und der in der *Asa foetida* vorkommenden Ferulasäure ist durch diese Versuche unzweifelhaft nachgewiesen.

#### Salze der Ferulasäure.

In der Ferulasäure ist sowohl der Wasserstoff des Carboxyls als auch des Phenolhydroxyls durch Metalle zu ersetzen; sie bildet daher zwei Reihen von Salzen.

Ein primäres Ammoniaksalz der Ferulasäure C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(NH<sub>4</sub>)O<sub>4</sub> ist beim freiwilligen Verdunsten ihrer ammoniakalischen Lösung bereits von Hlasiwetz und Barth erhalten worden.

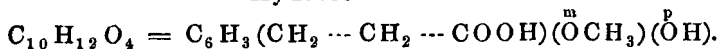
Die nämlichen Forscher haben durch Hinzufügen concentrirter alkoholischer Kalilauge zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der Säure das secundäre Kaliumsalz derselben C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>K<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dargestellt. Es scheidet sich dabei aus der Lösung als gelbe Krystallmasse ab.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Ferulasäure sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen der Alkalisalze sind gelb gefärbt.

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure ruft Silbernitrat einen weissen, namentlich bei dem Erhitzen rasch schwarz werdenden Niederschlag hervor, Bleiacetat erzeugt darin eine gelbweisse, in Essigsäure leicht lösliche voluminöse Fällung; auf Zusatz von Kupfersulfat scheidet sich ein schmutzig grünes Kupfersalz aus, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löst.

Wässrige Lösungen der Ferulasäure geben mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag und färben Fehling'sche Lösung grün, scheiden daraus aber erst beim Erhitzen Kupferoxydul ab. Höllesteinlösung wird nur bei längerem Kochen durch eine wässrige Lösung von Ferulasäure reducirt.

#### Hydroferulasäure



Die synthetische Bildungsweise der Ferulasäure liess voraussehen, dass dieselbe eine hydroxylierte, methoxylierte Zimmtsäure sei. In diesem Falle musste die Ferulasäure bei der Einwirkung reducirender Agentien in eine zwei Wasserstoffatome mehr enthaltende Verbindung (Hydro-

ferulasäure) übergehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung in willkommener Weise bestätigt.

Wenn man Ferulasäure (2 Gr.) mit Wasser (50—60 Gr.) und überschüssigem Natriumamalgam 1—1½ Stunden auf dem Wasserbade digerirt, die erhaltene, vom Quecksilber getrennte, gelbe Lösung mit Salzsäure übersättigt und nach dem Erkalten mit Aether ausschüttelt, so bleibt bei dem Verdunsten des Aethers ein gelbes Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gewinnt man die neue Säure in mikroskopischen Tafeln, welche bei 89—90° schmelzen.

Die Säure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser etwas schwieriger löslich. Die Analyse der reinen Verbindung ergab das folgende Resultat:

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	61.23 pCt.	61.31 pCt.
H <sub>12</sub>	12	6.12 -	6.65 -
O <sub>4</sub>	64	32.65 -	— -
	196	100.00 pCt.	

sie wird dadurch als Hydroferulasäure erkannt.

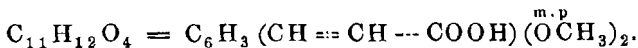
Das Phenolhydroxyl und die Methoxylgruppe stehen in der Ferulasäure und Hydroferulasäure zur Kohlenstoffseitenkette in der nämlichen relativen Stellung, wie in dem Vanillin, aus welchem diese Säuren dargestellt werden können. Die Ferulasäure kann demnach auch als eine parahydroxylierte, metamethoxylierte Zimmtsäure und die Hydroferulasäure als eine parahydroxylierte, metamethoxylierte Hydrozimmtsäure bezeichnet werden.

#### Salze der Hydroferulasäure.


Die Hydroferulasäure bildet wie die Ferulasäure neutrale und basische Salze.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Hydroferulasäure sind in Wasser leicht löslich. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Hydroferulasäure erzeugt Silbernitrat einen weissen, beim Erhitzen schnell schwarz werdenden Niederschlag; auch Bleiacetat bringt eine weisse Fällung hervor; durch Kupfersulfat wird nur aus sehr concentrirter Lösung ein bläulich weisses Kupfersalz gefällt, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure).

#### Dimethylkaffeesäure (Methylferulasäure) aus Kaffeesäure und Ferulasäure



Die Ferulasäure muss, wenn man das Methyl ihrer Methoxylgruppe gegen Wasserstoff vertauscht, in eine dihydroxylierte Zimmtsäure über-

gehen, welche den Protocatechusäurerest  $C_6H_3$   enthält und in welcher also das eine der beiden Phenolhydroxyle in der Metastellung, das andere in der Parastellung zur Kohlenstoffseitenkette steht.

Wir haben versucht, diese Umwandlung durch Digeriren von Ferulasäure mit Salzsäure unter Druck und bei höherer Temperatur zu bewirken, dabei aber bis jetzt nur Producte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung erhalten.

Umgekehrt muss eine sich von der Protocatechusäure ableitende dihydroxylierte Zimmtsäure in Ferulasäure verwandelt werden, wenn man den Wasserstoff der in der Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette befindlichen Hydroxylgruppe durch Methyl ersetzt, und endlich müssen identische Verbindungen erhalten werden, wenn man entweder diese Substitution in beiden Phenolhydroxylen der der Protocatechureihe angehörigen Dioxyzimmtsäure vornimmt oder in das Phenolhydroxyl der Ferulasäure an Stelle von Wasserstoff Methyl einschleibt.

Wir haben diesen Weg eingeschlagen, um zu entscheiden, ob eine seit längerer Zeit bekannte Dioxyzimmtsäure, nämlich die zuerst von Hlasiwetz<sup>1)</sup> aus der Kaffeegerbsäure dargestellte Kaffeesäure, in der soeben erläuterten Beziehung zur Ferulasäure steht, was wahrscheinlich war, da die Kaffeesäure beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt wird.

Zu dem Ende wurden 1) 1 Mol. reiner Kaffeesäure, 3 Mol. Kaliumhydrat und 3 Mol. Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung 3—4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 120° digerirt und 2) 1 Mol. Ferulasäure, 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl nach Zusatz von Methylalkohol der nämlichen Behandlung unterworfen. Das durch Abdampfen von Methylalkohol befreite Reactionsproduct wurde in dem einen, wie in dem anderen Falle mit Aether ausgezogen. Die erhaltenen ätherischen Lösungen schüttelten wir, um etwa vorhandene zusammengesetzte Aether von noch sauren Eigenschaften (kaffeesauren, isoferulasauren, ferulasauren Methyläther) daraus zu entfernen, mit einer verdünnten Lösung von Kaliumhydrat und destillirten danach den Aether ab. Es hinterblieben dabei neutrale Aether als gelbe Oele, welche zur Gewinnung der methyilirten Säuren mit Alkali verseift wurden etc.

Die auf diese Weise aus der Ferulasäure und Kaffeesäure dargestellten Verbindungen sind vollständig identisch; die Ferulasäure wird durch diesen Versuch als Monomethylkaffeesäure charakterisirt, und die durch vollständige Methyilirung auf dem einen oder anderen Wege

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLII, 221.

erhaltene neue Säure muss als Dimethylkaffeensäure oder als Methylferulasäure bezeichnet werden.

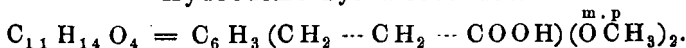
Die Dimethylkaffeensäure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in atlasglänzenden Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $180 - 81^{\circ}$  liegt. Sie ist in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Die mit der neuen Verbindung angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

	a)	Dimethylkaffeensäure aus Kaffeesäure		
	b)	- aus Ferulasäure		
		Theorie		Versuch
				a.      b.
$C_{11}$	132	63.46 pCt.	63.34 pCt.	63.51 pCt.
$H_{12}$	12	5.77 -	6.00	6.12 -
$O_4$	64	30.77 -	—	—
	208	100.00 pCt.		

#### Salze der Dimethylkaffeensäure.

Die Dimethylkaffeensäure ist, da darin nur der Wasserstoff des Carboxyls durch Metalle ersetzt wird, eine einbasische, einatomige Säure. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich. In einer wässrigen Lösung ihres neutralen Ammoniaksalzes erzeugt Silbernitrat einen weissen, in Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag, welcher sich selbst bei längerem Kochen nicht schwärzt. Bleiacetat bringt in der Lösung des Ammoniaksalzes eine weisse, in Essigsäure schwer lösliche Fällung hervor, und durch Kupfersulfat wird ein hellgrünes Kupfersalz gefällt, das sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst.

#### Hydrodimethylkaffeensäure.



Um die Identität der aus Ferulasäure und Kaffeesäure dargestellten Dimethylkaffeensäuren noch weiter nachzuweisen, haben wir die eine wie die andere Säure nach dem bereits bei der Darstellung der Hydroferulasäure beschriebenen Verfahren in ihr Hydroderivat übergeführt und auf beiden Wegen die nämliche Hydrodimethylkaffeensäure erhalten.

Die Hydrodimethylkaffeensäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in krystallwasserhaltigen, feinen Nadeln gewonnen, welche ihr Krystallwasser schon bei längerem Liegen an der Luft verlieren. Die reine, von Krystallwasser befreite Säure schmilzt bei  $96 - 97^{\circ}$  zu einem Oele, welches bei  $60^{\circ}$  wieder erstarrt.

Die von der, längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gemachte Verbrennung lieferte das folgende Ergebniss:



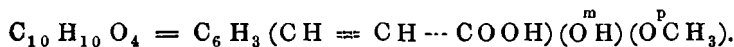
	Theorie		Versuch
C <sub>11</sub>	132	62.86 pCt.	62.88 pCt.
H <sub>14</sub>	14	6.67 -	7.25 -
O <sub>4</sub>	64	30.47 -	—
	210	100.00 pCt.	

### Salze der Hydrodimethylkaffeesäure.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Hydrodimethylkaffeesäure sind in Wasser leicht löslich.

Silbernitrat fällt aus einer wässrigen, mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Hydrodimethylkaffeesäure ein weisses Silber-salz, welches sich aus viel siedendem Wasser unverändert umkry-stallisiren lässt. Bleiacetat erzeugt weder in neutralen, noch in am-moniakalischen Lösungen der hydrodimethylkaffeesauren Salze einen deutlichen Niederschlag (Unterschied von der Dimethylkaffeesäure).

### Isoferulasäure



Die Theorie lässt voraussehen, dass aus der Kaffeesäure zwei verschiedene Monomethylkaffeesäuren entstehen können, je nachdem der Wasserstoff des in der Para- oder Metastellung zur Kohlenstoff-seitenkette befindlichen Hydroxyls durch Methyl ersetzt wird. Die eine dieser Monomethylkaffeesäuren ist, wie schon bemerkt, die Ferula-säure, deren Constitution bereits erläutert worden ist. Um zu ent-scheiden, ob diese oder die damit isomere paramethoxylirte, meta-hydroxylirte Zimmtsäure sich bei der partiellen Methylierung der Kaffee-säure bildet, haben wir Kaffeesäure in methylalkoholischer Lösung mit einer zur vollständigen Methylierung ungenügenden Menge Kalium-hydrat und Jodmethyl (1 Mol. Kaffeesäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl) 3 — 4 Stunden bei 120° in zugeschmolzenen Röhren digerirt. Nach der Verjagung des Methylalkohols wurde das Reactionsproduct mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, wie bei der Darstellung der Dimethylkaffeesäure aus Kaffeesäure, mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Von letzterer wird der gebildete monomethylkaffeesaure Methyläther aufgenommen, während in dem Aether gleichzeitig gebildeter dimethylkaffeesaurer Methyläther zurück-bleibt. Die erstere Verbindung entsteht auch bei der oben beschriebenen Bereitung der Dimethylkaffeesäure aus Kaffeesäure in geringer Menge und kann unschwer aus der alkalischen Lösung gewonnen werden, mit welcher die ätherische Lösung des Rohproducts geschüttelt wurde. Diese er-hitzt man in dem einen wie in dem anderen Falle zur Verseifung des darin vorhandenen monomethylkaffeesauren Methyläthers kurze Zeit zum Sieden, lässt erkalten und säuert mit Salzsäure an. Es wird

dadurch ein dunkelgefärbtes Harz ausgeschieden. Um daraus eine reine Verbindung zu gewinnen, lösten wir dasselbe in kochendem Wasser, und fügten einige Tropfen Bleiacetat und Schwefelwasserstoff hinzu. Von dem dadurch entstandenen Niederschlage, welcher den grössten Theil der färbenden Verunreinigungen enthält, wurde abfiltrirt, und die noch siedend heisse Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat vom Schwefelbleiniederschlage wurde behufs vollständiger Entfärbung mit Thierkohle digerirt, von der Thierkohle getrennt und darauf zur Abkühlung bei Seite gestellt. Es schied sich dabei eine von der Ferulasäure durchaus verschiedene Säure in dünnen platten Nadeln ab. Der obige Reinigungsprocess muss wiederholt werden, wenn man nicht alsbald rein weisse Krystalle erhält.

Die reine Verbindung schmilzt bei  $211 - 212^{\circ}$ , sie ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Elementaranalyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	61.85 pCt.	61.89 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.15 -	5.37 -
O <sub>4</sub>	64	33.00 -	—
	194	100.00 pCt.	

Die neue Säure wird dadurch als Monomethylkaffeesäure charakterisirt. Da sie aus der Kaffeesäure entstanden und verschieden von der Ferulasäure, der parahydroxylichten, metamethoxylichten Zimmtsäure ist, kann sie nur eine paramethoxylichte, metahydroxylichte Zimmtsäure sein; wir haben sie als Isoferulasäure bezeichnet.

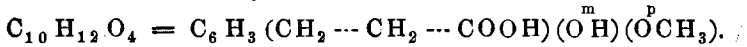
#### Salze der Isoferulasäure.

Die Isoferulasäure bildet wie die Ferulasäure zwei Reihen von Salzen.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; ihre Lösung ist farblos (Unterschied von der Ferulasäure). Die Erdalkalisalze sind schön krystallisirte Verbindungen und in Wasser etwas schwieriger löslich, als die entsprechenden Salze der Ferulasäure.

Aus genau mit Ammoniak neutralisirten Lösungen der Säure fällt Bleiacetat einen weissen voluminösen Niederschlag, Silbernitrat ein weisses Silbersalz, welches sich erst bei längerem Erhitzen bräunt, und Kupfersulfat ein weissgrünes Kupfersalz, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst. Die Salze der Isoferulasäure sind im Allgemeinen beständiger als die Salze der Ferulasäure; auch auf Fehlingsche Lösung wirkt Isoferulasäure nicht so schnell zersetzend ein, wie die Ferulasäure.

## Hydroisoferulasäure



Die Isoferulasäure ist durch Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam leicht in Hydroisoferulasäure überzuführen. Dieselbe ist unschwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt bei dem Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in feinen, weissen Nadeln. Die reine Säure schmilzt bei 146° zu einem Oele, welches bei 130° wieder erstarrt.

Die damit angestellte Elementaranalyse lieferte das folgende Ergebniss:

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	61.23 pCt.	61.15 pCt.
H <sub>12</sub>	12	6.12 -	7.00 -
O <sub>4</sub>	64	32.65 -	—
	196	100.00 pCt.	

## Salze der Hydroisoferulasäure.

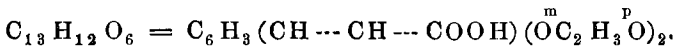
Die Alkali- und Erdalkalisalze der Hydroisoferulasäure sind in Wasser leicht löslich. Aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten wässerigen Lösung der Säure fällt Silbernitrat ein weisses Silbersalz, welches sich bei längerem Kochen schwärzt, sich aber aus verdünnter, siedender Essigsäure, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren lässt. Bleiacetat bringt in der neutralen Lösung nur eine geringe Trübung hervor, auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich ein flockiges, basisches, in überschüssiger Essigsäure leicht lösliches Bleisalz aus.

Durch Kupfersulfat wird aus der obigen Lösung ein weissgrünes Kupfersalz gefällt, das sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst.

## Synthese der Kaffeesäure.

Die durch die vorstehenden Versuche nachgewiesenen Beziehungen der Kaffeesäure zu der Ferulasäure und Protocatechusäure liessen voraussehen, dass das Diacetylderivat der zuerstgenannten Säure mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction aus Protocatechualdehyd darzustellen sei. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

## Diacetkaffeesäure aus Kaffeesäure



Um mit Sicherheit zu constatiren, dass auf dem soeben angegebenen Wege in der That Diacetkaffeesäure gebildet werde, haben wir diese zunächst aus der Kaffeesäure dargestellt. Zu dem Ende erhitzten wir Kaffeesäure einige Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zum Siedepunkt des letzteren, kochten das Reactions-

product mit Wasser aus und reinigten die sich beim Erkalten auscheidende, rohe Diacetkaffeesäure durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Die Diacetkaffeesäure wird so in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche in Wasser nur sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich sind. Die reine Verbindung beginnt bei 170° sich zusammenzuziehen und schmilzt bei 190—191° zu einem dunkel gefärbten Oele.

Wässerige Lösungen der Diacetkaffeesäure geben mit Eisenchlorid keine Reaction mehr.

#### Diacetkaffeesäure aus Protocatechualdehyd.

Behufs Darstellung der obigen Verbindung aus Protocatechualdehyd wurden 2 Theile des letzteren mit 2 Theilen frisch geschmolzenen Natriumacetats und 6 Theilen Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Das mit Wasser ausgekochte Reactionsproduct wurde von ausgeschiedenen, harzigen Zersetzungsproducten abfiltrirt; bei dem Erkalten des Filtrats schied sich unreine Diacetkaffeesäure aus, die in der bereits angegebenen Weise gereinigt wurde.

Dieselbe stimmte mit der aus Kaffeesäure dargestellten Diacetkaffeesäure in allen Eigenschaften vollständig überein. Bei der damit angestellten Elementaranalyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch
C <sub>13</sub>	156	59.09 pCt.	58.68 pCt.
H <sub>12</sub>	12	4.54 -	4.88 -
O <sub>6</sub>	96	36.37 -	— -
	264	100.00 pCt.	

Die Diacetkaffeesäure geht bei dem Erhitzen mit Kalilauge in Kaffeesäure über. Die aus der synthetischen Diacetkaffeesäure gewonnene Kaffeesäure erwies sich vollständig identisch mit der natürlichen Kaffeesäure, so namentlich in dem Verhalten gegen Eisenchlorid. Bei dieser Gelegenheit machen wir darauf aufmerksam, dass Protocatechusäure, Alphahomoprotocatechusäure und Kaffeesäure sich gegen Eisenchlorid zwar ähnlich verhalten, dass aber bei einem genauen Vergleich zwischen den Reactionen der einzelnen Säuren gleichwohl deutliche Unterschiede zu constatiren sind. Durch Eisenchlorid wird eine wässerige Lösung von Protocatechusäure ziemlich dunkelgrün, von Alphahomoprotocatechusäure heller grün und von Kaffeesäure grasgrün gefärbt. Die Färbungen gehen auf Zusatz von Sodalösung oder Ammoniak in allen drei Fällen durch Blau in Rothviolett über; in den alkalischen Lösungen zeigt Alphahomoprotocatechusäure, und noch mehr Kaffeesäure dunklere Farbentöne als die Protocatechusäure.