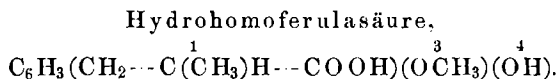


417. Ferd. Tiemann und R. Kraaz: Ueber einige Abkömmlinge der Homoferulasäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium DI; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juni von Hrn. Tiemann.)

Um die Homoferulasäure näher zu charakterisiren, haben wir eine Anzahl von Derivaten derselben dargestellt, welche wir im Folgenden beschreiben:



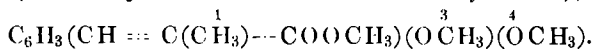
Dieselbe wird durch Erhitzen von Homoferulasäure (5 Th.) mit Wasser (200 Th.) und überschüssigem Natriumamalgam dargestellt. Die anfangs gelbliche Lösung wird im Verlauf der Operation nahezu entfärbt. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem sie sich leicht löst, gereinigt. Sie ist auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unschwer löslich und schmilzt im reinen Zustande bei 114—115°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	62.86	62.95
H ₁₄	14	6.66	6.68
O ₄	64	30.48	—
	210	100.00	

Aus einer neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure (Löslichkeitsverhältniss 1:50) fällt auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses Silbersalz, das sich beim Erhitzen schwärzt. Kupfersulfat erzeugt einen grüngelben Niederschlag, welcher beim Erhitzen hellgrün und krystallinisch wird. Aus ammoniakalischer Lösung scheidet sich ein missfarbiges, basisches Kupfersalz ab, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löst. Bleiacetat bringt selbst in stark verdünnten Lösungen von hydrohomoferulasanrem Ammoniak einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag hervor.

Methylhomoferulasaurer Methyläther
 (Dimethylhomokaffeesaurer Methyläther),



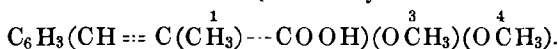
Zur Darstellung dieser Verbindung werden 3 Theile Homoferulasäure (1 Mol.) mit 1.62 Theilen Kaliumhydrat (2 Mol.) und 4.11 Theilen Jodmethyl (2 Mol.) in methylalkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden lang im Wasserbade digerirt.

Man verdünnt das Reactionsproduct mit Wasser, verjagt den Methylalkohol, nimmt das sich dabei ausscheidende Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit schwacher Kalilauge, um unvollständig methyilirte Verbindungen zu entfernen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die fragliche Verbindung, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 65—66° schmelzenden Blättchen gewonnen wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₃	156	66.10	66.12
H ₁₆	16	6.78	6.93
O ₄	64	27.12	—
	236	100.00	

Methylhomoferulasäure (Dimethylhomokaffeesäure),



Die Methylhomoferulasäure wird durch Verseifen des soeben beschriebenen Aethers mit Kalilauge gewonnen. Sie scheidet sich aus der dabei erhaltenen alkalischen Lösung beim Ansäuern als weisser, voluminöser Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird sie in zarten, weissen Spiessen erhalten, welche bei 140—141° schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, schwer in kaltem Wasser und etwas leichter in heissem Wasser löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grüngelber Farbe; die Lösung dunkelt beim Erhitzen auf.

Elementaranalyse:

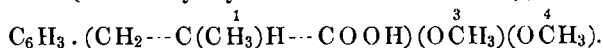
	Theorie		Versuch
C ₁₂	144	64.86	64.69
H ₁₄	14	6.30	6.54
O ₄	64	28.84	—
	222	100.00	

Aus einer wässrigen Auflösung des Ammoniaksalzes der Säure (Concentration 1:50) scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses Silbersalz ab, welches sich aus heissem Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren lässt. Kupfersulfat erzeugt eine hellgrüne, krystallinische, in viel heissem Wasser lösliche Fällung, Zinksulfat einen weissen Niederschlag, der aus feinen verfilzten Nadeln besteht, und Bleiacetat eine ähnliche Fällung, welche sich beim Erhitzen harzartig zusammenzieht.

Analyse des Silbersalzes:

	Ber. für C ₁₂ H ₁₃ AgO ₄	Gefunden
Ag	32.83	32.92 pCt.

Methylhydrohomoferulasäure
(Dimethylhydrohomokaffeensäure),



Die Methylhomoferulasäure lässt sich genau unter denselben Bedingungen wie die Homoferulasäure in die entsprechende Hydrosäure überführen. Wenn man diese der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Aether entzieht und den Aether verdunstet, so hinterbleibt sie als ein Oel, welches nur sehr allmählich zu einer grauen, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung lässt sich aus dem genannten Grunde nur schwierig umkrystallisiren. Aus Aether krystallisirt, schmilzt sie bei 58—59°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₂	144	64.28	64.01
H ₁₆	16	7.14	7.45
O ₄	64	28.85	—
	224	100.00	

Das aus einer neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure gefällte Silbersalz bildet eine weisse käsige Masse; das ebenso dargestellte, schön grüne Kupfersalz wird beim Erhitzen mit Wasser hellgrün; das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und ballt sich zusammen, wenn man die Lösung erhitzt, aus welcher es gefällt ist.

418. Ferd. Tiemann und W. Will: Zur Constitution des
Aesculetins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DII; vorgetragen von Hrn. Will.]

Durch umfassende, von Rochleder¹⁾, zum Theil in Gemeinschaft mit Schwarz, ausgeführte Untersuchungen ist festgestellt worden, dass ein in der Rinde zumal von *Aesculus Hippocastanum* vorkommendes Glucosid, das Aesculin, nach der Formel C₁₅H₁₆O₉ zusammengesetzt ist und durch verdünnte Schwefelsäure nach der Gleichung: C₁₅H₁₆O₉ + H₂O = C₆H₁₂O₆ + C₉H₆O₄ leicht in gährungsfähigen Zucker und Aesculetin zerlegt werden kann. Aesculin und Aesculetin sind wiederholt Gegenstand der Untersuchung auch von Seiten anderer

¹⁾ Rochleder und Schwarz: Ann. Chem. Pharm. LXXXVII, 186; LXXXVIII, 356. Rochleder: Wien. Akad. Ber. X, 70; XIII, 169; XVI, 1; XX, 351; XXXIII, 1; XXIV, 32; XLVIII (2), 236; LV (2), 819; LVII, 693.