

Vermuthlich dürfte das niedriger schmelzende Isomere (β) den Sauerstoffester darstellen. Ob diese Annahme richtig ist, hoffe ich durch weitere Versuche, mit denen ich zur Zeit beschäftigt bin, zu entscheiden.

Das Studium der Tautomerieerscheinungen in der Isoxazonreihe beabsichtige ich fortzusetzen. Besonders soll die Einwirkung von Halogenalkylen, Säurechloriden und -anhydriden, Chlorkohlensäureester und Phenylcyanat auf die Isoxazolone untersucht werden.

290. Hermann Kunz-Krause: Ueber die sogen. Kaffeegerbsäure (Glycosylkaffeensäure) und deren successiven Abbau zu Kaffeensäure, Vinylbrenzcatechin und Brenzcatechin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die im Jahre 1867 von Hlasiwetz¹⁾ ausgeführte Spaltung der sogen. Kaffeegerbsäure hatte neben einem unkrystallisirbaren Zucker als zweites Spaltungsproduct die bis dahin noch unbekannte, von Hlasiwetz als Kaffeensäure bezeichnete Dioxyzimmtsäure $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH:CH \cdot COOH$ kennen gelehrt. Später wurde dieselbe von A. W. v. Hofmann²⁾ auch aus den Mutterlaugen der Coniindarstellung isolirt. Gelegentlich der vor einigen Jahren ausgeführten vergleichenden Untersuchung der Kaffee- und Maté-Gerbsäure³⁾ war es mir möglich, auch die aus der letzteren nach dem von Hlasiwetz befolgten Verfahren — durch Verseifen mit Kalilauge — gewonnene Spaltsäure mit der Dioxyzimmtsäure zu identificiren und damit auch die Identität der beiden vorerwähnten sogen. Gerbsäuren — für welche ich, wie für alle hierher gehörenden glycosidischen Verbindungen, die Gruppenbezeichnung »Glycotannoïde« in Vorschlag gebracht habe⁴⁾ — nachzuweisen.

Beiläufig sei erwähnt, dass auch aus der Matégerbsäure als zweiter Spaltling ein krystallisationsunfähiger, alkalische Kupferlösung reducirender Zucker erhalten wurde.

Bei dem Versuche, die Identität der beiden gewonnenen Spaltsäuren durch die Vergleichung ihrer Schmelzpunkte zu erhärten, zeigte es sich, dass nicht diese, sondern nur die beim Erhitzen auf-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 142 (1867), 221.

²⁾ Diese Berichte 17 (1884), 1923.

³⁾ Arch. d. Pharm. 231 (1893), 613.

⁴⁾ Bull. Soc. Vaud. des Scienc. nat. III^{ème} sér. 30, 145. Jahresversamml. deutsch. Naturforscher u. Aerzte, Frankfurt a. M. 1896. Apotheker-Zeitg. 1896, No. 78.

tretenden Zersetzungs-Phänomene in Frage kommen können, indem die von A. W. v. Hofmann¹⁾ herrührende Angabe, dass die Kaffeesäure »in der Nähe von 213° unter Bräunung und beginnender Zersetzung schmilzt«, dahin zu präcisiren ist, dass auch diese Oxysäure der für die übrigen aromatischen Oxysäuren — Salicyl-, Protocatechu-, Gallus-Säure u. s. w. — geltenden Regel folgt, d. h. dieselbe spaltet bereits und genau bei 200° das Carboxyl-Kohlenstoffatom als Kohlensäure ab. Die Reaction ist aber ausserdem — wie dies bereits an anderer Stelle mitgetheilt wurde²⁾ und hier nochmals hervorgehoben werden mag — eine quantitative.

0.5178 g der bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure lieferten beim Erhitzen im Schwefelsäurebade auf 200° — indem die Reactions-gase durch einen sorgfältig von Kohlensäure befreiten Luftstrom in titrirtes Barytwasser übergeführt wurden — 0.126183 g = 24.36 pCt. CO₂.

Analyse: Ber. für C₆H₃(OH)₂.CH:CH.COOH.

Procente: CO₂ 24.44.

Gef. » » 24.36.

War es auf Grund dieses Verhaltens einestheils möglich, die Identität der aus der Matégerbsäure gewonnenen Spaltsäure mit der Dioxyzimmtsäure und damit auch diejenige der genannten Gerbsäure mit der Kaffeegerbsäure darzuthun, so erschien anderentheils mit Rücksicht auf den quantitativen Verlauf der Reaction die Vermuthung berechtigt, dass das in dem Zersetzungsgefäss als Rückstand hinterbliebene zweite Spaltungsproduct der Kaffeesäure identisch sein dürfte mit dem bislang noch unbekanntem Vinylbrenzcatechin (*m-p*-Dioxystyrol): C₆H₃(OH)₂.CH:CH₂ 1:3:4 (.CH:CH₂ in 1). Um zunächst noch die Frage zu prüfen: ob auch hinsichtlich dieses zweiten Spaltlings der Kaffeesäure die Reaction eine quantitative sei, d. h. ob derselbe bei der Zersetzungstemperatur (200°) dieser letzteren nicht bereits eine weitergehende Veränderung erleide, wurden 2 g der wie vordem getrockneten Kaffeesäure im Oelbade unter Durchleiten eines trocknen Wasserstoffstromes bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf 200° erhitzt. Das Gewicht des im Zersetzungsgefäss hinterbliebenen Vinylbrenzcatechins — denn als solches wurde der Körper weiterhin auch erkannt — betrug 1.5000 g = 75 pCt. der angewandten Kaffeesäure.

Analyse: Ber. für C₆H₃(OH)₂.CH:CH.COOH — CO₂.

Procente: 75.55.

Gef. » » 75.00.

Das Reactionsproduct bildet eine braune, amorphe Masse. Zur weiteren Charakterisirung wurde ein Theil desselben direct mit

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Arch. d. Pharm 231 (1893), 633.

Wasser ausgekocht, ein anderer dagegen zunächst in Alkohol — von welchem die Substanz sehr leicht aufgenommen wird — gelöst, die filtrirte Lösung verdampft und der hinterbleibende Verdampfungsrückstand erst mit Wasser ausgekocht. In beiden Fällen resultirte eine goldgelb gefärbte Lösung. Bromwasser erzeugt in derselben einen hellbraunen Niederschlag, welcher durch Ammoniak zu einer tief purpurrothen Flüssigkeit gelöst wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet das Bromderivat ein braunrothes Pulver. Silbernitrat bewirkt eine gelbliche Fällung und nach Zusatz von Ammoniak tritt augenblicklich Reduction ein, indem die Flüssigkeit durch das ausgeschiedene metallische Silber tiefschwarz gefärbt erscheint. Pikrinsäure erzeugt keine Fällung. Ferrichlorid erzeugt Grünfärbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat in Violettroth übergeht.

Von Liebermann'schem Reagens wird der Körper mit tief blutrother Farbe gelöst, welche auf Zusatz von Ammoniak in Goldgelb übergeht.

Charakteristischer, als diese Reactionen ist jedoch das bereits früher beschriebene Verhalten des Körpers gegen Schwefelsäure¹⁾. Beim Verreiben mit kalter concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz alsbald zu einer schön orangefarbenen, klaren Flüssigkeit gelöst. Giebt man hierauf vom Rande her eine geringe Menge Wasser — ohne die Flüssigkeiten zu vermischen — hinzu, so tritt an der Berührungsgrenze derselben sofort eine wundervoll carminrothe Färbung auf. Beim Vermischen der Flüssigkeiten, event. unter Zugabe einer weiteren geringen Menge Wasser, verschwindet die Färbung, und zugleich scheidet sich ein in mehr Wasser wieder löslicher, hochcarminrother Niederschlag aus.

Dieses Verhalten stimmt aber durchaus mit demjenigen des zuerst von Tiemann und Will²⁾ aus der Isoferulasäure gewonnenen Hesperetols überein. Da dieses letztere aber als der *p*-Monomethyläther des hier in Betracht kommenden Dioxystyrols aufzufassen ist, so ergibt sich hieraus zunächst die thatsächliche Identität des von mir gewonnenen Körpers mit diesem letzteren und im Anschluss hieran die Nothwendigkeit, den von Tiemann und Will³⁾ aufgestellten Satz: »Der in dem Hesperidin, Hesperetin, der Hesperetinsäure u. s. w. vorhandene Hesperetolrest ist es demnach, der die rothe Schwefelsäurereaction aller dieser Körper bedingt«, dahin zu erweitern, dass »das Vinylbrenzcatechin 1:3:4 und dessen Aether, wie auch gewisse andere Derivate durch die carminrothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure charakterisirt sind«.

1) Arch. d. Pharm. 231, 635.

2) Diese Berichte 14 (1881), 968.

3) loc. cit.

Zur Vervollständigung der im Vorhergehenden referirten Angaben über diese Reaction sei noch erwähnt, dass die in einer Porzellanschale befindliche Schwefelsäurelösung nach kurzem Stehen auch spontan — infolge von Wasseraufnahme aus der Luft — die prächtige carminrothe Färbung annimmt. Das rothe Reactionsproduct wird durch Ammoniak erst violett, dann gelb gefärbt. Es ist unlöslich in Chloroform und Aether, löslich hingegen in Alkohol. Die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Weder mit Hülfe der wässrigen, noch der alkoholischen Lösung war es bisher möglich, das Vinylbrenzcatechin — durch Verdunstenlassen dieser — anders als in Form eines hellbraunen, amorphen Pulvers zu erhalten. Die Verbindung ist überhaupt ein ziemlich unbeständiger Körper. Wird dieselbe der Destillation im Vacuum unterworfen, so bläht sie sich zunächst stark auf, wird schaumig wie Tannin, und bei 138—143° und 12 mm B. destillirt ein goldgelbes, dickes Oel, welches beim Erkalten und zum Theil schon im Destillationsrohr zu einer blättrigen Krystallmasse farbloser, in ein gelbes Oel eingebetteter Prismen erstarrt. Das untere, vom Dampf umspült gewesene Ende des Thermometers war mit farblosen, breiten Prismen dicht besetzt. Dieselben konnten durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure — grüngefärbte Lösung — wie durch den Schmelzpunkt — 104° — mit Brenzcatechin identificirt werden.

Hieraus folgt zunächst, dass das Vinylbrenzcatechin selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar ist und ferner, dass dasselbe als weiteres Spaltungsproduct glatt Brenzcatechin liefert.

Das im Destillationsrohr ausgeschiedene, mit etwas gelbem Oel (unverändertes Dioxystyrol?) vermischte Brenzcatechin wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung, welche von harzigen Producten gebräunt war, mit Thierkohle entfärbt. Bemerkenswerth ist, dass die noch nicht mit Thierkohle behandelte Lösung durch Natriumhypochlorit momentan tief kirschroth gefärbt wird, welche Färbung alsbald in Blutroth, bezw. Gelbroth übergeht, während die durch Thierkohle entfärbte Lösung mit dem genannten Reagens sofort eine und zwar dauernd grüne Färbung annimmt, wie solche dem Brenzcatechin eigenthümlich ist.

Die Identität des gewonnenen Productes mit Brenzcatechin konnte endlich noch durch die Gewinnung der für dieses charakteristischen Bleiverbindung, welche sich aus der wässrigen Lösung des Körpers auf Zusatz von neutralem Bleiacetat in Form eines weissen Niederschlages abscheidet, sichergestellt werden.

0.0576 g des über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrockneten Bleisalzes lieferten 0.0553 g $\text{PbSO}_4 = 65.57$ pCt. Pb.

Analyse: Ber. für $C_8H_4O_2$. Pb.

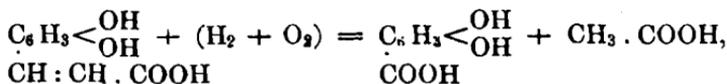
Procente: Pb 65.71.

Gef. » » 65.57.

Damit erhält aber sowohl die von Rochleder¹⁾ beobachtete Bildung von Brenzcatechin bei der trocknen Destillation von Kaffee-gerbsäure — welche später von Graham-Stenhouse und Campbell²⁾ in Abrede gestellt worden ist — als auch die von Hlasiwetz³⁾ nachgewiesene Entstehung derselben Verbindung bei der trocknen Destillation der Kaffeesäure ihre experimentelle Bestätigung und Erklärung.

Auf Grund des aus den vorstehend mitgetheilten Untersuchungsergebnissen sich ergebenden leichten Uebergangs der Kaffeesäure in Dioxystyrol, bezw. Brenzcatechin und in Anbetracht des Umstandes, dass die als Kaffee- bezw. Maté-Gerbsäure bezeichnete Glycosylkaffeesäure mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit eine ähnliche Verbreitung im Pflanzenreiche besitzt, wie das Cholin, erscheint der Hinweis berechtigt, dass in allen den Fällen, in welchen bei der trocknen Destillation gerbstoffhaltiger Pflanzentheile, bezw. sog. Gerbsäuren Brenzcatechin unter den Destillationsproducten nachgewiesen wurde, dieses zersetzter Glycosyldioxyzimmtsäure (sogen. Kaffeegerbsäure), bezw. dieser der Constitution nach sehr nahe stehenden Gerbsäuren entstammen dürfte.

Ob und in wie weit diese Annahme causaler Beziehungen auch mit der mehrfach beobachteten simultanen Bildung von Protocatechusäure und Essigsäure beim Schmelzen sogen. Gerbsäuren mit Kaliumhydroxyd in Verbindung zu bringen ist, muss weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben. Jedenfalls sprechen hierfür einestheils die zwischen Brenzcatechin und Protocatechusäure bestehenden genetischen Beziehungen und anderentheils nicht minder die von Hlasiwetz⁴⁾ experimentell nachgewiesene Bildung von Protocatechusäure und Essigsäure aus Kaffeegerbsäure, bezw. Kaffeesäure beim Schmelzen dieser mit Kaliumhydroxyd. Die Bildung der beiden genannten Säuren aus der Kaffeesäure erklärt sich nach der Gleichung:



und erscheint damit dann auch die weitere Annahme recht wohl vereinbar, dass in allen jenen sog. Gerbsäuren, welche bei der ange-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 231 (1893), 625, 627, 632.

²⁾ Jahresbericht 1856, 815.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, (1867), 226.

⁴⁾ Ibid. 142, (1867), 226.

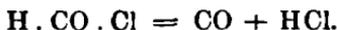
zogenen Reaction Protocatechusäure und Essigsäure liefern, Abkömmlinge der Dioxyzimmtsäure, bezw. — wenn an Stelle der Protocatechusäure eine andere, dieser verwandte aromatische Säure entsteht — allgemein Abkömmlinge der Zimmtsäurereihe vorliegen.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im Juni 1897.

291. L. Gattermann und J. A. Koch: Eine Synthese aromatischer Aldehyde.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Eine directe Synthese aromatischer Aldehyde mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Reaction ist bislang noch nicht ausgeführt worden, was seinen Grund in der Nichtexistenzfähigkeit des Ameisensäurechlorides hat, welches bekanntlich bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt:



Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle des unbeständigen Chlorides dessen Spaltungsstücke, also Kohlenoxyd und Salzsäure, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenoläther etc. einwirken zu lassen, um so zu Aldehyden zu gelangen. Gewiss ist dieser naheliegende Versuch schon häufig ausgeführt, allein ohne Erfolg. Auch wir erhielten unter diesen Umständen weder aus Benzol noch aus Anisol die geringste Spur Aldehyd. Aus Toluol jedoch bildete sich eine wenn auch nur äusserst geringe Menge eines Aldehyds.

Dieser Fingerzeig, welcher uns die Durchführbarkeit der Reaction erwies, war für uns die Veranlassung, die jetzt nicht mehr aussichtslos erscheinenden Versuche so lange fortzusetzen, bis es uns schliesslich nach zahlreichen Versuchen gelang, die gesuchten Aldehyde in guter Ausbeute zu erhalten. Nachdem wir mit den verschiedensten Condensationsmitteln wie Platinmohr, Platinasbest, Thierkohle, Kieselguhr etc. vergebliche Versuche ausgeführt hatten, kamen wir auf den Gedanken, ob die Reaction nicht etwa bei Gegenwart von Kupferchlorür, welches sich ja mit Kohlenoxyd vereinigt, durchführbar sei. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung, und wir wollen im Nachfolgenden beschreiben, wie man aus Toluol in guter Ausbeute *p*-Tolylaldehyd gewinnen kann.