

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Über die Darstellung des Kaffesäuremethylesters

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 14. November 1934)

Für später zu berichtende synthetische Versuche benötigte ich den Kaffesäuremethylester, der in der Literatur noch nicht bekannt ist. Über den Versuch, die Kaffesäure zu verestern, liegt eine Angabe von Posner¹⁾ vor, der angibt, daß beim Erhitzen der Kaffesäure mit Methylalkohol und wenig konz. Schwefelsäure eine neue vom Ausgangsmaterial verschiedene Substanz²⁾ entsteht, die aber nicht der Kaffesäuremethylester ist, da sie in Natriumcarbonat löslich ist. Versuche, die Kaffesäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas zu verestern, führten zu derselben Verbindung. Der Kaffesäuremethylester wurde deshalb auf folgendem Wege dargestellt. Die Kaffesäure wurde nach den Angaben von Fischer und Oetker in die Dicarboxymethoxykaffesäure übergeführt, und diese in ätherisch-methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Diazomethan behandelt. Aus dem so entstehenden Ester wurde durch Abspaltung der Carbomethoxygruppen im Wasserstoffstrom bei gewöhnlicher Temperatur der Kaffesäuremethylester erhalten.

Experimenteller Teil

Die Kaffesäure wurde nach folgender, abgeänderter Posnerschen³⁾ Vorschrift mit viel besseren Ausbeuten dargestellt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 82, 432 (1910).

²⁾ Mit der Untersuchung dieser Verbindung bin ich bis auf weiteres beschäftigt.

³⁾ A. a. O.

50 g Protocatechualdehyd, 50 g Malonsäure und 50 ccm Eisessig wurden 14 Stunden lang im stark siedenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser verdünnt, die ausgeschiedene Kaffesäure filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Rohprodukt wurde aus $1\frac{1}{2}$ Liter heißem Wasser umkrystallisiert und mit Tierkohle entfärbt. Ausbeute 28 g.

Die Dicarbomethoxykaffesäure wurde nach E. Fischer und R. Oetker¹⁾ dargestellt, und diese auf folgende Weise in den Methylester verwandelt:

10 g scharf getrocknete Dicarbomethoxykaffesäure wurden in 100 ccm absolutem Methanol gelöst, 50 ccm absoluter Äther hinzugefügt, in Eiswasser gestellt und bei $+10^{\circ}$ mit einer aus 10 ccm Nitrosomethylurethan dargestellten ätherischen Diazomethanlösung langsam versetzt. Nach 1-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung auf nachfolgende Weise verseift: 10,5 g Dicarbomethoxykaffesäuremethylester wurden in 150 ccm Alkohol gelöst, in eine 3-fach tubulierte Woulfsche Flasche gegossen und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Hierauf wurden 75 ccm 2 n-Natronlauge langsam unter Kühlung mit Wasser zutropfen gelassen. Das Gemisch wurde $\frac{3}{4}$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, während dauernd Wasserstoff durchgeleitet wurde. Dann wurde unter Kühlung mit 78 ccm 2 n-Schwefelsäure angesäuert und die Lösung mit Äther öfter extrahiert. Die ätherische Lösung wird 2-mal mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibender Ester wird aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 5,1 g.

20,900 mg Subst.: 47,210 mg CO₂, 9,990 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₀ O ₄	Ber. C 61,85	H 5,15
	Gef. „ 61,57	„ 5,31

Der Kaffesäuremethylester krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 152—153°.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

¹⁾ Ber. 46, 4029 (1913).