

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität zu Budapest

## Die Synthese der Glucokaffeensäure

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 10. Dezember 1934)

Die Kaffeensäure ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Sie wurde z. B. im Überwallungsharz der Schwarzkiefer<sup>1)</sup> (*Pinus Laricio* Poir.) und der Lärche aufgefunden. Aus dem Schierling (*Conium maculatum*) wurde sie von A. W. Hoffmann<sup>2)</sup> isoliert; Körner<sup>3)</sup> fand sie in der Rinde von *Cinchona cuprea*. Die bekannteste Darstellung<sup>4)</sup> der Kaffeensäure ist die bei der alkalischen Spaltung der in den Kaffeebohnen vorkommenden Chlorogensäure. Mehrere Forscher haben die Vermutung ausgesprochen, daß die Kaffeensäure in Form eines Glucosides in verschiedenen Pflanzen vorkommt. So haben zuletzt P. Bourcet und A. Tourton<sup>5)</sup> gezeigt, daß in der *Digitalis purpurea* nicht wie bisher irrtümlich angenommen Tannin vorkommt, sondern Kaffeensäure, und zwar vermutlich als Glucosid. Die Isolierung des Kaffeensäureglucosides ist bisher nicht geglückt. Da ich seit der Darstellung der ersten von einer aromatischen Oxycarbonsäure sich ableitenden Glucosidsäure, der Glucosyringensäure<sup>6)</sup>, zahlreiche Vertreter dieser Körperklasse<sup>7)</sup> synthetisch dargestellt habe, so wandte ich mich auch der Synthese der Glucokaffeensäure zu. Die benutzte Methode ist dieselbe, die

<sup>1)</sup> Bamberger, *Monatsh. Chem.* **12**, 444 (1892); Bamberger und Landsiedl, *Monatsh. Chem.* **18**, 562 (1897).

<sup>2)</sup> *Ber.* **17**, 1922 (1884).

<sup>3)</sup> *Ber.* **15**, 2624 (1882).

<sup>4)</sup> *Ann. Chem.* **358**, 329 (1907); Freudenberg, *Ber.* **53**, 232 (1920).

<sup>5)</sup> *Bull. Soc. chim.* **45**, 776 (1929).

<sup>6)</sup> *Dies. Journ.* **82**, 271 (1910).

<sup>7)</sup> *Dies. Journ.* **83**, 556 (1911); **88**, 769 (1913); **91**, 177 (1915); **97**, 221 (1918).

ich zuerst<sup>1)</sup> bei der Synthese der Glucosyringasäure ausgearbeitet habe. Zu diesem Zwecke kondensiert man den Ester der Oxycarbonsäure mit Tetraacetylbromglucose; bei der Verseifung des Kondensationsproduktes mit verdünnter Barytlaug werden nicht nur die Acetylgruppen abgespalten, sondern unter gleichzeitiger Verseifung der Carboxylgruppe entsteht die freie Glucosidsäure. Als Ausgangsmaterial benötigte ich den noch nicht beschriebenen Methylester der Kaffeesäure. Posner<sup>2)</sup> versuchte schon diese Ester mittels Methylalkohol und Schwefelsäure darzustellen, erhielt jedoch dabei nicht den gesuchten Methylester, sondern eine vom Ausgangsmaterial verschiedene neue sodalösliche Substanz. Ich versuchte vergeblich den Ester mittels Salzsäuregas darzustellen, es entstand dieselbe sodalösliche Substanz wie bei dem vorerwähnten Versuch. Die Darstellung des Methylesters der Kaffeesäure gelang mir vor kurzem<sup>3)</sup> auf folgendem Umwege. Ich ging von der bekannten Dicarbonmethoxykaffeesäure aus, die leicht durch Schütteln der alkalischen Lösung der Kaffeesäure mit Chlorkohlensäuremethylester darstellbar ist. Diese Verbindung wurde in ätherisch-methylalkoholischer Lösung mittels Diazomethan methyliert und aus dem Methylester durch vorsichtige Abspaltung der Carbomethoxygruppen mit kalter Natronlauge im Wasserstoffstrom der Kaffeesäuremethylester gewonnen. Diesen Ester kondensierte ich mit Tetraacetylbromglucose in alkalisch acetonischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zum Tetraacetylglucokaffeesäuremethylester; aus diesem stellte ich mittels verdünnter Barytlaug die Glucokaffeesäure her.

### Glucokaffeesäure

3,6 g Kaffeesäuremethylester<sup>4)</sup> und 7 g Acetobromglucose wurden in 30 ccm Aceton gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 0,7 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser gelöst langsam versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf 5 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen gelassen.

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 82, 432 (1910).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 142, 33 (1935).

<sup>4)</sup> A. a. O.

Dann wurde das Aceton im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und das zurückbleibende ölige Produkt mit Wasser gut ausgewaschen.

Da das Produkt keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde es direkt verseift.

3,6 g Öl wurden mit 200 ccm einer 6-prozent. Barytlösung 17 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine kräftig geschüttelt. Dann wurde vom Ungelösten (1,8 g) abfiltriert, in die Lösung Kohlensäure eingeleitet und die Fällung abgesaugt. Der Rest des Bariums wurde durch verdünnte Schwefelsäure aus der Lösung quantitativ ausgefällt. Das Bariumsulfat wurde durch eine Pukallsche Zelle aus der Flüssigkeit entfernt und die Lösung im Vakuum bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur auf ein kleines Volumen eingedunstet. Die Lösung schied bald Krystalle aus (1 g), die nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurden.

4,072 mg Subst.: 7,840 mg CO<sub>2</sub>, 1,963 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 52,63 H 5,26

Gef. „ 52,54 „ 5,35

Die Glucokaffeesäure bildet farblose Nadeln, die bei 159° bis 160° unter vorherigem Erweichen schmelzen; leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser.