

Über die Hydrokaffeesäure und die Hydroparacumarsäure.

Von H. Hlasiwetz.

Ich habe kürzlich gezeigt, daß die, aus der Kaffeegerbsäure abscheidbare Kaffeesäure mit der Zimmtsäure, Cumarsäure und Paracumarsäure einer Reihe angehört, in der der Sauerstoff von Glied zu Glied um ein Atom steigt.

Die Zimmtsäure nun hat Erlenmeyer in eine Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure) ¹⁾, die Cumarsäure Zwenger in eine Hydrocumarsäure (Melilotsäure) ²⁾, verwandelt, Säuren, welche sich von den ersteren durch $+H_2$ unterscheiden.

Es war mir darum von Interesse, zu erfahren, ob die Kaffeesäure und die Paracumarsäure ebenso leicht wie die beiden genannten in Hydrosäuren überführt werden können.

Der Versuch hat gezeigt, daß das der Fall ist.

Hydrokaffeesäure.

Erhält man Kaffeesäure mit Wasser und einer angemessenen Menge Natriumamalgam in einem Kolben, der mit einem Kühlapparat verbunden ist, nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang im schwachen Sieden, so ist die Bildung der Hydrokaffeesäure vollendet. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit ist dann fast farblos geworden, ist aber bei dem freien Alkali, was sie enthält, so empfindlich für den Sauerstoffzutritt, daß man sie absättigen muß, ohne den Kolben zu öffnen. Man läßt zu dem Ende durch das Kühlrohr verdünnte Schwefelsäure zufließen, und gießt die angesäuerte Lösung schnell in eine Schale vom Quecksilber ab.

Nach dem Erkalten zieht man die neue Säure mit Äther aus. Man verjagt den Äther, nimmt den syrupösen Rückstand in Wasser auf, und läßt durch langsames Verdunsten krystallisiren.

¹⁾ Annal. d. Ch. CXXXVII. 327.

²⁾ Annal. d. Ch. CXXXVI. 256.

Bei der Leichtlöslichkeit der Hydrokaffeesäure dauert es mehrere Tage, bis die größte Menge diese Form angenommen hat. Die Krystalle sind dem rhombischen Systeme angehörig, oft sehr schön ausgebildet, völlig farblos, von schwachsaurem Geschmack, unterschieden saurer Reaction, und ohne Gehalt an Krystallwasser.

Ihre wässrige Lösung reducirt die Trommer'sche Kupferflüssigkeit und Silbersalpeter mit Leichtigkeit.

Sie wird von Bleizucker weiß gefällt, und von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Diese grüne Färbung wird auf Zusatz von Soda dunkel kirschroth.

Mit einem Alkali versetzt und der Luft dargeboten, wird die Lösung der Hydrokaffeesäure schwach röthlich oder bräunlich. Wird sie hierbei grün, so ist die Säure nicht rein, muß noch einige Male umkrystallisirt, und von den Mutterlaugen gut abgespült werden. Bromwasser färbt sie braunroth, ohne etwas auszuschneiden. Dampft man ein, so hinterbleibt ein, in Wasser unlöslicher dunkelbrauner harzartiger Rückstand, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Die Analysen der Hydrokaffeesäure ergaben die Formel:



I. 0·3384 Gr. Substanz gaben	0·7352 Gr. Kohlens. und	0·1682 Gr. Wasser.
II. 0·3386	0·741	0·169
III. 0·293	0·6342	0·139

$C_9H_{10}O_4$	I.	II.	III.
C—59·3	— 59·3	— 59·4	— 59·0
H— 5·5	— 5·5	— 5·5	— 5·6

Die Säure scheint nur amorphe Salze zu geben. Mit kohlen-saurem Baryum oder Calcium abgessättigte Lösungen färben sich an der Luft dunkler und trocknen gummiartig ein. Ich habe daher, um eine Zersetzung zu vermeiden, die concentrirten Laugen mit Alkohol gefällt, die weissen Niederschläge abgepreßt und getrocknet. Sie sind von erdigem Ansehen und werden beim Reiben sehr elektrisch.

Verdünte Lösungen derselben mit Eisenchlorid zusammengebracht, färben sich dunkelblau; bei einem Überschuß des Chlorids grün. Salpetersaures Silber wird sofort schwarz, pulvrig reducirt. Ebenso scheidet sich auf Zusatz von essigsäurem Kupfer fast momentan rothes Kupferoxydul aus.

Baryumsalz. 0·322 Gr. bei 130° getr. gab 0·152 Gr. schwefels. Baryum.
 Calciumsalz. 0·260 0·089 Calcium.

$C_9H_9CaO_4$	<u>Gefunden</u>	$C_9H_9BaO_4$ 1)	<u>Gefunden</u>
Ca—9·9 —	10·0	Ba—27·5 —	27·7

Bleisalz. Der weisse Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Hydrokaffeesäurelösung hervorbringt, trocknet zu grünlichen Stücken ein, gibt zerrieben ein grau-grünliches Pulver, und entspricht bei 130° getrocknet der Formel $C_9H_7Pb_3O_4$ 2).

- I. 0·2982 Gr. Substanz gaben 0·2204 Gr. Kohlens. und 0·043 Gr. Wasser.
 0·2982 „ „ „ 0·206 „ Bleioxyd.
 II. 0·4694 Gr. v. anderer Bereit. gaben 0·3838 Gr. Kohlens. u. 0·065 Gr. Wass.
 0·4694 0·3099 Bleioxyd.

$C_9H_7Pb_3O_4$	<u>I.</u>	<u>II.</u>
C—22·1 —	21·2 —	22·3
H— 1·4 —	1·6 —	1·5
Pb—63·5 —	63·8 —	63·2

Die Hydrokaffeesäure hat demnach dieselbe empirische Formel wie die Umbellsäure 3).

Mit ihr zugleich bildet sich bei der Reaction zwischen Natriumamalgam und Kaffeesäure constant eine kleine Menge eines Körpers den ich im reinen Zustande noch nicht darstellen konnte, der sich in den letzten Mutterlaugen ansammelt, die sehr gefärbt sind und nicht mehr krystallisiren.

Er ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, seiner selbst sehr verdünnten Lösung, prächtig grasgrün zu werden, wenn man sie mit einer Spur freien Alkalis versetzt.

Diese Eigenschaft theilt er mit einer Verbindung, die sich neben Protocatechusäure bildet, wenn man Guajakharz mit Kalihydrat oxydirt. In der betreffenden Abhandlung 4) ist für sie unter andern die Formel $C_9H_{10}O_3$ als möglich angeführt, die an eine Beziehung zur Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ und Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ denken ließe.

1) Ca=20; Ba=68·5.

2) Pb=103.

3) Annal. d. Ch. CXXXIX. 102.

4) Annal. d. Ch. CXXX. 353.

Ohne Zweifel ist sie die Protocatechusäure liefernde Substanz des Guajakharzes. Vielleicht kann ich später hierüber Genaueres mittheilen.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch angeben, wie man sich grössere Mengen Kaffeesäure mit Leichtigkeit darstellen kann.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt bereitet ein *Extract. Coffeae alc.* und verzeichnet es in seiner Preisliste mit 5 Thl. 10 Sgr. das Pfund.

Dasselbe ist das beste Material für die Gewinnung der Kaffeesäure und überhebt aller umständlichen Vorarbeiten.

Ich nehme 50 Grammen dieses steifen Extracts, löse es in 100 bis 120 CC warmen Wassers, füge 50 Grammen festes Ätzkali hinzu, und lasse in einem geräumigen Kolben, der mit einem Kühlapparat versehen ist, eine Stunde lang kochen. Dann wird der Inhalt in eine Schale geleert, mit etwa 200 CC Wasser nachgespült, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, filtrirt und mit Äther dreimal ausgeschüttelt.

Die nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibende Kaffeesäure wird in siedendem Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt.

50 Grammen Kaffee-Extract gaben mir 6—7 Grammen reiner Kaffeesäure.

Hydroparacumarsäure.

Mit einer, von der Untersuchung der Paracumarsäure ¹⁾ erübrigten Quantität Substanz hat Herr Malin den im Vorstehenden beschriebenen mit der Kaffeesäure ausgeführten Versuch wiederholt.

Bei der Isomerie der Paracumarsäure mit der Cumarsäure war zu erwarten, daß man hiebei eine der Hydrocumarsäure (Melilotsäure) Zwenger's isomere Säure erhalten werde.

Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen einer Lösung der Paracumarsäure mit Natriumamalgam war die Bildung der neuen Verbindung erfolgt, und Äther entzog sie der, mit verdünnter Schwefelsäure abgesättigten Flüssigkeit nach zweimaligem Ausschütteln vollkommen.

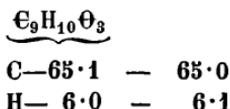
Nach dem Abdestilliren des Äthers, Auflösen des syrupartigen Rückstandes in heißem Wasser und Verjagen der letzten Äthermengen

¹⁾ Annal. d. Ch. CXXXVI. 31.

krystallisirte sie sehr bald in schönen, wohlausgebildeten kleinen Krystallen des monoklinoedrischen Systems.

Sie verliert bei 100° nichts an Gewicht, und schmilzt bei 125°

0·3271 Gr. Substanz gaben 0·7793 Gr. Kohlensäure und 0·1791 Gr. Wasser.



Die Hydroparacumarsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösung wird nicht gefällt von essigsaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid; kaum verändert durch Eisenchlorid.

Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen weißen Niederschlag. Alkalische Kupferlösung wird beim Kochen reducirt.

Mit Bromwasser entsteht eine milchige Trübung, weiterhin eine harzige Ausscheidung einer Bromverbindung. Eine Lösung der Säure in Ammoniak gibt beim freiwilligen Verdunsten strahlige Krystalle eines Ammoniumsalses. Die Lösung desselben bleibt unverändert auf Zusatz von Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaurem Kupfer. Salpetersaures Silber bringt darin einen amorphen Niederschlag hervor, der sich am Lichte etwas färbt.

0·3706 lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0227 Gr. Wasser.

0·3479 Gr. trockener gaben 0·1456 Gr. Silber.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{AgO}_3$	<u>Gefunden</u>		<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
Ag—39·6	— 39·0	$\text{C}_9\text{H}_9\text{AgO}_3$	—	—
		H_2O	— 6·2	6·1

Die Hydroparacumarsäure ist das dritte Glied einer Gruppe isomerer Säuren, in welche noch die Melilotsäure und die Phloretinsäure gehören.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [55_2](#)

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: [Über die Hydrokaffeesäure und die Hydroparacumarsäure.
337-341](#)