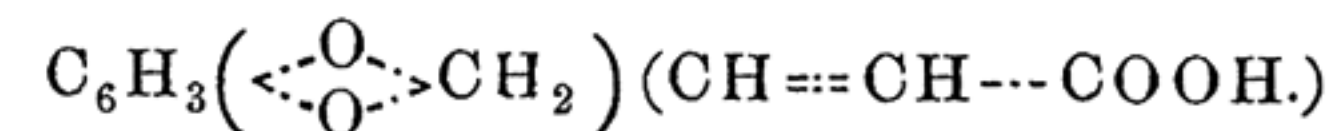


Dimethylprotocatechusäure (Veratrinsäure) sind ebenfalls fast sämtlich bekannt<sup>1)</sup>; dagegen sind die correspondirenden Homologen der Methylenprotocatechusäure (Piperonylsäure) bis jetzt nicht dargestellt worden. Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Tiemann habe ich einige Versuche zur Ausfüllung dieser Lücken ausgeführt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Methylenkaffeesäure (Methylenedioxyphenylacrylsäure).



Die Zimmtsäure lässt sich leicht synthetisch gewinnen, wenn man auf den Aldehyd der Benzoësäure Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einwirken lässt.

Von dem Aldehyd der Piperonylsäure, dem Piperonal ausgehend, habe ich mich derselben Reaction bedient, um zur Zimmtsäure der Piperonylsäurereihe, der Methylenkaffeesäure, zu gelangen.

Ein Gemisch aus 5 Th. Piperonal, 3 Th. Natriumacetat und 6 Th. Essigsäureanhydrid wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 6 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu einem braunen Kuchen. Derselbe wird mit heissem Wasser aufgeweicht und die erhaltene trübe Flüssigkeit wiederholt mit Aether geschüttelt. Die Aetherauszüge geben an Soda-lösung beim Schütteln eine Säure ab, welche aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure in weissen Flocken gefällt wird.

Die so gewonnene neue Säure ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und lässt sich am leichtesten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 3 Th. Wasser und 1 Th. Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle reinigen. Man erhält sie so in feinen, mikroskopischen Krystallen, welche bei 232° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>10</sub>	120	62.50	62.60	62.30
H <sub>8</sub>	8	4.17	4.74	4.68
O <sub>4</sub>	64	33.33	—	—
		100.00		

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass die beschriebene Säure in der That Methylenkaffeesäure ist. Dieselbe wird von concentrirter Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen mit ziegelrother Farbe gelöst.

In der neutral reagirenden, wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der Methylenkaffeesäure entsteht auf Zusatz von Kupfersulfat ein

Chem. Ber. 13, 756-761 (1880)

199. C. Lorenz: Ueber Methylenkaffeesäure, Methylenhomokaffeesäure und die daraus durch Anlagerung von Wasserstoff entstehenden Säuren.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXVII.)

Die Kaffeesäure, Hydrokaffeesäure und Alphahomoprotocatechusäure stehen zu der Protocatechusäure in derselben Beziehung, wie die Zimmtsäure, Hydrozimmtsäure und Alphetoluylsäure zu der Benzoësäure. Die entsprechenden Homologen der beiden Monomethylprotocatechusäuren (Vanillinsäure und Isovanillinsäure), sowie der

<sup>1)</sup> F. Tiemann, diese Berichte XI, 659.



käsiger, grüner, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag; Bleiacetat fällt aus derselben Lösung ein zunächst amorphes, weisses Bleisalz, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln erhalten wird.

Das bei dem Hinzufügen von Zinksulfat sich abscheidende, schwerlösliche Zinksalz krystallisirt aus der Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in langen Nadeln.

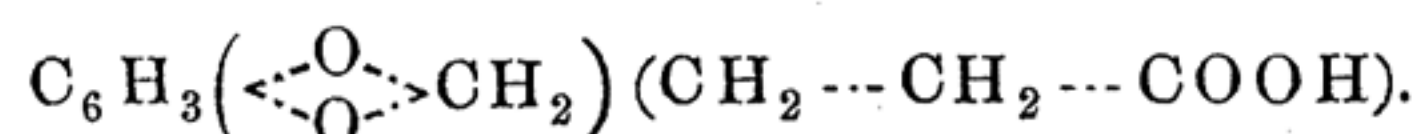
Bariumchlorid ruft in der Lösung des Ammoniaksalzes keine Fällung hervor, während auf Zusatz von Calciumchlorid sofort ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht.

Das durch Silbernitrat aus der Lösung des Ammoniaksalzes gefällte methylenkaffeesaure Silber bildet eine weisse, käsige Masse. Dasselbe lässt sich nicht umkrystallisiren, da es sich beim Erhitzen mit Wasser alsbald schwärzt.

#### Silberbestimmung:

Berechnet für $C_{10}H_7AgO_4$	Gefunden
36.12 pCt.	36.29 pCt.

#### Methylenhydrokaffeessäure (Methylenedioxyphenylpropionsäure).



Wenn man die Methylenkaffeessäure mit Wasser übergiesst, Natriumamalgam in grossem Ueberschusse hinzufügt (auf 1 g Methylenkaffeessäure werden zweckmässig 125 g dreiprocentigen Natriumamalgams angewandt) und dasselbe zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, später unter gelindem Erwärmen so lange einwirken lässt, bis eine nahezu farblose Lösung entstanden ist, so wird in der vom Quecksilber getrennten alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure nur eine geringe milchige Trübung, nicht aber eine Fällung hervorgerufen. Die durch Filtriren geklärte Lösung giebt beim Schütteln an Aether die gebildete Hydrosäure ab. Man erhält dieselbe beim Verdunsten des Aethers in grossen, farblosen Krystallen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, welchem wenig Alkohol zugefügt ist, wird sie in langen, weissen, bei  $84^\circ$  schmelzenden Nadeln gewonnen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit kirschrother Farbe auflösen.

#### Elementaranalyse der Methylenhydrokaffeessäure:

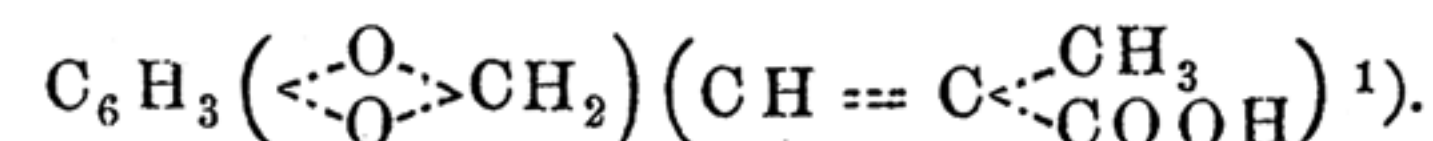
	Theorie		Versuch
$C_{10}$	120	61.85	61.82
$H_{10}$	10	5.15	5.61
$O_4$	64	33.00	—
	194	100.00.	

Aus der neutral reagirenden Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Silbernitrat ein weisses, käsiges Silbersalz gefällt, welches sich aus siedendem Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren lässt und auf diese Weise in glänzenden Flittern gewonnen wird.

Auch die Kupfer-, Blei- und Zinksalze der Hydromethylenkaffeessäure sind in Wasser schwer löslich. Beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösungen krystallisirt das Bleisalz in langen, das Zinksalz in feinen, verfilzten Nadeln; das Kupfersalz ist schwieriger krystallisirt zu erhalten.

#### Methylenalphahomokaffeessäure.

(Methylenedioxyphenylmethacrylsäure.)



Die obige Säure, die nächste homologe der Methylenkaffeessäure, lässt sich in analoger Weise wie diese aus dem Piperonal darstellen, wenn man statt Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf letzteres Natriumacetat und Propionsäureanhydrid unter sonst gleichen Bedingungen und in den nämlichen Gewichtsverhältnissen einwirken lässt.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie in kleinen, farblosen Prismen gewonnen, welche bei  $192-194^\circ$  schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen braun gefärbt werden, ohne dass dabei eine klare Lösung entsteht.

#### Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
$C_{11}$	132	64.08	63.69	63.60
$H_{10}$	10	4.85	5.02	4.96
$O_4$	64	31.07	—	—
	206	100.00.		

Aus einer neutral reagirenden Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Kupfersulfat ein blauer, in Wasser nahezu unlöslicher, beim Erhitzen grün werdender Niederschlag gefällt; durch Bleiacetat wird eine weisse, flockige, durch Zinksulfat eine weisse, dichte Fällung hervorgerufen. Nur die Zinkfällung ist in heissem Wasser löslich. Bariumchlorid erzeugte keinen, Calciumchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

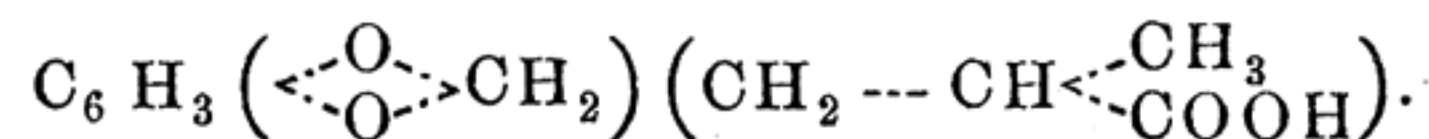
Das durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Bei der Analyse der vorsichtig, zunächst an der Luft getrockneten Verbindung wurde folgende Zahl erhalten:

<sup>1)</sup> Ich gebe der Methylenalphahomokaffeessäure die obige Formel, weil dieselbe durch die von A. Baeyer mit der Phenylangelicasäure angestellten Versuche (siehe diese Berichte XIII, 116) in hohem Grade wahrscheinlich gemacht ist.



Berechnet für $C_{11}H_9AgO_4$	Gefunden
Ag 34.50 pCt.	34.62 pCt.

Methylenalphahomohydrokaffeesäure.  
(Methylenedioxyphenylisobuttersäure.)



Dieselbe wird aus der Methylenalphahomokaffeesäure in gleicher Weise wie die Methylenhydrokaffeesäure aus der Methylenkaffeesäure dargestellt.

Sie ist in Wasser schwieriger als die Methylenhydrokaffeesäure löslich und wird aus nicht zu verdünnten, alkalischen Lösungen grösstentheils auf Zusatz von Mineralsäuren gefällt. In Alkohol und Aether löst sie sich dagegen leicht.

Bei dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in dicken, gelblich gefärbten Prismen, welche bei  $77^\circ$  schmelzen und durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen kirschroth gefärbt werden, jedoch ohne sich darin sofort vollständig aufzulösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
$C_{11}$	132	63.46	63.25
$H_{12}$	12	5.77	5.76
$O_4$	64	30.77	—
	208	100.00.	

In einer neutral reagirenden Lösung des Ammoniaksalzes der Säure bringt Kupfersulfat einen grünen, in heissem Wasser schwierig löslichen Niederschlag hervor. Bleiacetat und Zinksulfat erzeugen weisse Fällungen, von welchen die Zinkfällung sich in heissem Wasser leicht auflöst. Durch Silbernitrat wird ein weisses, beim Erwärmen beständiges Silbersalz niedergeschlagen. Bariumchlorid und Calciumchlorid dagegen veranlassen keine Fällungen.

Den bis jetzt ermittelten Formeln nach können die Methylenkaffeesäure und die Methylenalphahomokaffeesäure als Zwischenglieder zwischen der Piperonylsäure und der Hydropiperinsäure aufgefasst werden, während die Methylenhydrokaffeesäure und Methylenalphahomohydrokaffeesäure in gleichem Sinne als Zwischenglieder zwischen der Piperonylsäure und einer hypothetischen Tetrahydropiperinsäure erscheinen.

Die Piperonylsäure, Piperinsäure, sowie die vier von mir im Vorstehenden beschriebenen Säuren zeigen die folgenden Schmelzpunktsunterschiede:

		Schmelzpunkt
Piperonylsäure . . . . .	$C_8H_6O_4$	$228^\circ$
Methylenkaffeesäure . . . . .	$C_{10}H_8O_4$	$232^\circ$
Methylenalphahomokaffeesäure . . . . .	$C_{11}H_{10}O_4$	$192-194^\circ$
Hydropiperinsäure . . . . .	$C_{12}H_{12}O_4$	$75-76^\circ$ <sup>1)</sup>
<hr/>		
Methylenhydrokaffeesäure . . . . .	$C_{10}H_{10}O_4$	$84^\circ$
Methylenalphahomohydrokaffeesäure . . . . .	$C_{11}H_{12}O_4$	$77^\circ$
<hr/>		
Piperinsäure . . . . .	$C_{12}H_{10}O_4$	$216-217^\circ$

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung alsbald, dass Methylenkaffeesäure und Methylenalphahomokaffeesäure in ihren Schmelzpunkten mehr mit der Piperinsäure als mit der, nach den Untersuchungen Fittig's und seiner Mitarbeiter gleich ungesättigten Hydropiperinsäure übereinstimmen, während andererseits die Schmelzpunkte der in der Seitenkette gesättigten Säuren: Methylenhydrokaffeesäure und Methylenalphahomohydrokaffeesäure sich dem Schmelzpunkte der Hydropiperinsäure nähern.

Aehnliche Uebereinstimmungen und Verschiedenheiten ergeben sich auch bezüglich der Löslichkeit der betreffenden Säuren in Wasser.

Ich werde versuchen, durch die combinirte Einwirkung von Natriumacetat und dem Anhydrid der normalen Buttersäure auf Piperonal die mit der Hydropiperinsäure isomere Säure darzustellen, und beabsichtige, das chemische Verhalten beider Verbindungen einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der Hydropiperinsäure wird von R. Fittig u. W. H. Mielch (Ann. Chem. Pharm. CLII, 56) zu  $70-71^\circ$  und von R. Fittig in seinem Lehrbuche (X. Auflage) zu  $75-76^\circ$  angegeben.