

verlaufende Hydrolyse nicht bis zur merklichen Entstehung von  $\text{SiO}_4^{''''}$ -Ionen rückläufig zu machen, da aus einer so alkalischen Lösung nur erst das Metasilicat rein gefällt wird. In wäßriger Lösung der Alkalisilicate existieren mithin nur zwei Ionen-Arten,  $\text{SiO}_3^{''}$  und  $\text{Si}_2\text{O}_5^{''}$ , von denen das erstere Ion auch nur in stark alkalischer Lösung in meßbarer Menge vorzufinden ist.

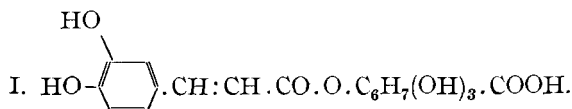
Zusammengefaßt ergibt sich für die Chemie der Kieselsäure jetzt folgendes Bild: Das Siliciumdioxid vermag zwei Hydrate zu bilden:  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Meta- und Dikieselsäure. Letztere kann unter bestimmten Umständen krystallin erhalten werden. In amorphem Zustand bildet sie mit größter Wahrscheinlichkeit das chemische Individuum der Kieselsäure-Gallerten. Die den beiden Hydraten entsprechenden Ionen  $\text{SiO}_3^{''}$  und  $\text{Si}_2\text{O}_5^{''}$  liegen in den hydrolytisch beträchtlich, aber durchaus nicht vollständig gespaltenen Alkalisilicat-Lösungen vor, und zwar nebeneinander in einem Gleichgewicht, das normalerweise zugunsten der Disilicat-Ionen verschoben ist.

#### 401. Karl Josephson: Monoacyl-Derivate der Chinasäure (I., vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

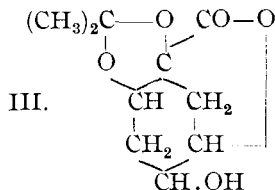
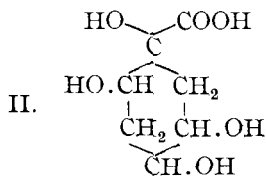
(Eingegangen am 26. September 1927.)

Den Monoacyl-Verbindungen der Chinasäure kommt besonders deshalb ein hohes Interesse zu, da die in den Kaffeebohnen von Payen<sup>1)</sup> aufgefundene sog. Chlorogensäure ein echtes Depsid der Kaffeesäure mit der Chinasäure darstellt. Aus den gründlichen Untersuchungen Gorters<sup>2)</sup>, sowie aus eigenen Versuchen hat Freudenberg<sup>3)</sup> den Schluß gezogen, daß in der Chlorogensäure (I) die Kaffeesäure mit ihrem Carboxyl an einem Hydroxyl der Chinasäure haftet:



Welches Hydroxyl der Chinasäure die Bindung vermittelt, konnte, wie Freudenberg bemerkt, damals nicht aufgeklärt werden, da die Konstitution der Chinasäure zu jener Zeit noch nicht endgültig festgestellt worden war.

Durch die 1925 erschienene Arbeit von P. Karrer, Rose Widmer und P. Riso<sup>4)</sup> ist nun die Konstitution (und die Konfiguration) der Chinasäure aufgeklärt worden. Die von diesen Forschern mitgeteilten Ergebnisse beweisen, daß der Chinasäure die Formel II zukommt.



<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] **26**, 108 [1849].

<sup>2)</sup> A. **358**, 327 [1908], **359**, 217 [1908]; Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **247**, 184 [1909]; A. **379**, 110 [1911].

<sup>3)</sup> B. **53**, 232 [1920].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **8**, 195 [1925].

Durch die Kondensation der Chinasäure mit salzsäure-haltigem Aceton, sowie neuerdings auch mit Zinkchlorid-Aceton-Lösung, hat H. O. L. Fischer<sup>5)</sup> eine Mono-Aceton-Verbindung des Chinasäure-lactons, das Aceton-Chinid, dargestellt. Bei dieser Kondensation trat nämlich außer der Besetzung von 2 vicinalen Hydroxylgruppen am Kohlenstoff-Sechsring der Chinasäure mit dem Aceton-Rest eine Lacton-Bindung zwischen der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppe in  $\gamma$ -Stellung zum Carboxyl ein. In dem Aceton-Chinid, dem nach Karrer, Widmer und Riso die oben wiedergegebene Formel III zukommt, liegt also ein leicht zugängliches Chinasäure-Derivat vor, welches nur eine freie reaktionsfähige Hydroxylgruppe besitzt, und zwar die in 4-Stellung zur Carboxylgruppe.

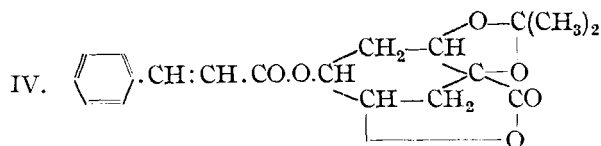
Da also das Aceton-Chinid ein ausgezeichnetes Material zu sein schien, um Verbindungen der Chinasäure zu erhalten, welche durch Kuppelung des freien, in 4-Stellung zur Carboxylgruppe stehenden Hydroxyls mit anderen Resten und besonders mit Acylgruppen entstanden sind, habe ich die Synthese von solchen Monoacyl-Verbindungen der Chinasäure, welche wegen ihres depsid-ähnlichen Charakters Interesse haben, in Angriff genommen.

In einer früheren, der Schwedischen Akademie der Wissenschaften mitgeteilten Arbeit<sup>6)</sup> habe ich die im Chemischen Institut der Universität Zürich im Sommer 1926 ausgeführten Versuche über die Synthese eines Benzoylderivates des Aceton-Chinids (Aceton-Benzoyl-chinid) beschrieben. Das durch Kuppelung des Aceton-Chinids mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin erhaltene Aceton-Benzoyl-chinasäure-lacton vom Schmp. 140° erwies sich als ein Derivat der aktiven Chinasäure auch als optisch aktiv, und zwar wurde die spez. Drehung der Substanz in Chloroform-Lösung zu  $[\alpha] = +13,2^\circ$  berechnet.

Durch Erwärmen des Aceton-Benzoyl-chinids mit verd. Mineralsäuren gelingt es, den Aceton-Rest abzuspalten, ohne daß der Benzoyl-Rest abgespalten wird. Bei dieser Säure-Behandlung wird auch die Lacton-Bindung nicht aufgespalten, und die entstehende Verbindung stellt also das Monobenzoyl-chinasäure-lacton (Benzoyl-chinid) dar. Die schön kristallisierte, bei 148° schmelzende Verbindung ist für polarisiertes Licht schwach linksdrehend.

Die Versuche zur Aufspaltung des Lactonringes mit verd. Alkali ohne Abspaltung des Benzoyl-Restes sind noch nicht abgeschlossen.

Es wurde nun die bei der Darstellung des Aceton-Benzoyl-chinids geprüfte Arbeitsweise zunächst auf die Kuppelung des Aceton-Chinids mit Zimtsäure-chlorid übertragen, wodurch das Aceton-Cinnamoyl-chinasäure-lacton (IV) synthetisiert werden konnte. Die bei 189° (korr.) schmelzende Verbindung dürfte bei der Abspaltung des Aceton-Restes das Cinnamoyl-chinasäure-lacton ergeben, das als Abkömmling der von der Chlorogensäure sich eventuell nur durch das Fehlen der beiden Hydroxyle des Kaffeesäure-Restes unterscheidende Cinnamoyl-chinasäure Interesse hat.



<sup>5)</sup> B. 54, 780 [1921], 60, 485 [1927].

<sup>6)</sup> K. Josephson, Ark. Kemi, Mineral. Geol. 9, Nr. 39 [1927]; Ref. C. 1927, II 925.

Die Versuche, welche eine kürzere Zeit abgebrochen werden müssen, sollen demnächst weitergeführt werden; insbesondere soll versucht werden, durch Kuppelung des Aceton-Chinids mit dem Kaffeesäure-Rest ein Depsid der Kaffeesäure mit der Chinasäure zu erhalten und dessen Eigenschaften mit denen der natürlichen Chlorogensäure verglichen werden.

#### Aceton-Chinasäure-lacton.

Das Aceton-Chinid habe ich nach den früheren Vorschriften von H. O. L. Fischer durch Kondensation der Chinasäure mit trockenem, 1 Proz. HCl enthaltendem Aceton dargestellt. Diese Methode, welche zwar etwas umständlicher ist als das neuere Verfahren zur Darstellung des Aceton-Chinids durch Kondensation der Chinasäure mit Aceton-Zinkchlorid, scheint bessere Ausbeuten als die neue Methode zu geben. Bei zwei Versuchen ist mir das neue Verfahren überhaupt nicht gelungen.

#### Aceton-Cinnamoyl-chinasäure-lacton.

Zur Einführung des Cinnamoyl-Restes in das Aceton-Chinid habe ich 4.3 g Aceton-Chinid in 10 ccm trockenem, frisch destilliertem Pyridin aufgelöst und diese Lösung mit 3.36 g Zimtsäure-chlorid + 15 ccm Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung, aus welcher etwas salzsaures Pyridin ausfiel, wurde bei Zimmer-Temperatur über Nacht aufbewahrt. Dann wurde die vom ausgefallenen salzsauren Pyridin abfiltrierte Lösung in Wasser gegossen, wobei das Reaktionsprodukt zum Teil ausfiel. Es wurden in dieser Weise 2.16 g rohes Aceton-Cinnamoyl-chinid isoliert. Die Lösung gab dann bei dem Zusatz von verd. Schwefelsäure eine weitere Substanz, die jedoch als Zimtsäure identifiziert wurde.

Zwecks Reinigung wurde die zuerst ausgeschiedene Substanz mit Äther ausgekocht und die zurückbleibenden 1.4 g aus Alkohol mit einer Ausbeute von 77% umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz schmolz bei 188° (korr.). Nach nochmaliger Umkrystallisation wurde der Schmelzpunkt zu 189° (korr.) bestimmt.

Die Mikro-analyse (nach Pregl) ergab das folgende Resultat: 5.016 mg Sbst.: 12.23 mg CO<sub>2</sub>, 2.663 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.25, H 5.86. Gef. C 66.50, H 5.94.

Das Aceton-Cinnamoyl-chinid löst sich sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Äthylacetat, schwer in Äther und Petroläther. In warmem Alkohol oder warmem Aceton ziemlich leicht löslich, wird die Substanz beim Abkühlen einer Alkohol- oder Aceton-Lösung in schönen Nadeln erhalten.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens: 0.4523 g Sbst., in Chloroform gelöst (Totalgewicht 7.2887 g,  $d = 1.4577$ ), ergaben, im 0.5-dm-Rohr polarisiert (Lichtquelle: das filtrierte gelbe Licht einer Quecksilberlampe), die Drehung + 0.479°. Hieraus berechnet sich die spezif. Drehung:

$$[\alpha] = 0.479^\circ \times 7.2887 / 0.4523 \times 0.5 \times 1.4577 = + 10.6^\circ.$$