

Mittheilung aus dem Laboratorium für Kaffee  
am Departement für Landwirthschaft, Buitenzorg (Java).

Beiträge zur Kenntniss des Kaffees;

von Dr. K. Gorter.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingelaufen am 30. December 1907.)

*Die Alkalisplaltung der Chlorogensäure.*

Die Chlorogensäure ist gegenüber Alkalien und Säuren nicht beständig. Bei Einwirkung der Alkalien entstehen aus ihr zwei bekannte Säuren: die Kaffeesäure und die Chinasäure.

Wie schon erwähnt haben Zwenger und Siebert Chinasäure aus den Kaffeebohnen abgeschieden, doch ist wohl anzunehmen, dass der Kaffee diese Säure nicht fertig gebildet enthält, dass sie vielmehr erst bei der befolgten Isolirungsmethode aus der Chlorogensäure entsteht.

Die Spaltung der Chlorogensäure in Kaffeesäure und Chinasäure wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Bei der Spaltung durch Alkali wurde wie folgt verfahren:  
Chlorogensäure, 7,5 g, wurde in eine Mischung von 15 ccm Kalilauge (spec. Gew. 1,27) und 20 ccm Wasser eingetragen.

Die Säure geht unter kräftiger Wärmeentwicklung mit gelbbrauner Farbe in Lösung; um die Reaction zu Ende zu führen genügt es, die Lösung während einer halben Stunde sich selbst zu überlassen. Weiteres Erwärmen ist überflüssig. Die Lösung wird dann mit 25 ccm Wasser verdünnt und mit soviel 20-procentiger Schwefelsäure versetzt, dass alles Kali in Kaliumsulfat verwandelt ist. Die vorhergehende Verdünnung mit Wasser ist nöthig um sicher zu sein, dass das Kaliumsulfat gelöst bleibt.

Die bei der Reaction entstandene Kaffeesäure fängt gleich zu krystallisiren an und scheidet sich grösstentheils aus der Lösung ab. Die Krystalle werden abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die in der Mutterlauge noch gelöste Kaffeesäure kann durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. In dieser Weise wurde eine Gesammtausbeute von 3,7 g Kaffeesäure erhalten oder 49,3 pC. der angewandten Chlorigensäure; berechnet für obige Gleichung 49,6 pC. Die Ausbeute ist somit in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit der Theorie.

Das Filtrat von der Kaffeesäure, nach dem Ausschütteln mit Aether, reagirte sauer. Durch Destillation mit Wasserdampf konnten daraus flüchtige Fettsäuren, die Griebel aus seiner Kaffeegerbsäure erhalten haben will, nicht abgetrieben werden. Auch liess sich Zucker unter den Spaltungsproducten der Chlorigensäure nicht nachweisen.

Zur Isolirung der zweiten Spaltungssäure wurde das Filtrat zum dünnen Syrup eingedampft und dann mit 96-procentigem Alkohol versetzt, um das Kaliumsulfat zu entfernen. Das alkoholische Filtrat, von Neuem zum Syrup eingedampft, zeigte keine Neigung zu krystallisiren. Es wurde daher versucht, die Säure als Salz zu isoliren. Orientirende Proben lehrten, dass dafür das Zinksalz am geeignetsten war.

Der Syrup wurde in Wasser gelöst und mit Zinkoxyd erhitzt bis zur Abstumpfung der Säure. Das vom überschüssigen Zinkoxyd abfiltrirte Filtrat, zum dünnen Syrup eingedampft, schied harte Krystalle des Zinksalzes aus. Nach dem Absaugen

der anhängenden braunen Mutterlauge zwischen Fliesspapier blieb das Salz nur wenig gefärbt zurück. Die Ausbeute aus 7,5 g Chlorogensäure betrug 3,5 g, was 3 g Chinasäure entspricht oder 40 pC. vom Ausgangsmaterial; berechnet 52,9 pC., in Betracht der mit der Abscheidung des Zinksalzes nothwendig verbundenen grösseren Verluste eine genügende Uebereinstimmung mit der Rechnung.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Zinksalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand wurde mit 96-procentigem Alkohol ausgekocht; dieser löst nur die Chinasäure, die beim Verdunsten der weingeistigen Lösung auskrystallisirt.

Die in dieser Weise erhaltenen Krystalle der Chinasäure haben dazu gedient, um die nicht krystallisirenden Syrupe, wovon oben die Rede war, zu impfen und so zur Krystallisation anzuregen. Bei späteren Darstellungen der Chinasäure konnte dann der Umweg über das Zinksalz vermieden werden. Die abgeschiedene Chinasäure ist leicht von der anhaftenden braunen Mutterlauge zu befreien und lässt sich durch Krystallisiren aus Wasser bequem vollständig reinigen.

Die bei der oben beschriebenen Spaltung erhaltene Kaffeesäure war noch nicht ganz rein; sie schmolz bei 185—190°. Selbst durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Wasser ist es schwer, eine Säure von richtigem Schmelzpunkte zu erhalten. Es wurde daher vorgezogen, sie erst ins Diacetylderivat überzuführen und daraus später zu regeneriren.

*Diacetkaffeesäure, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.*

5 g Kaffeesäure wurden während einer Stunde mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht und dann mit 250 ccm heissem Wasser kräftig geschüttelt; dabei scheidet sich wenig braune Schmiere ab, die über Watte abfiltrirt wurde. Das Reactionsproduct, das sich beim Erkalten abscheidet, wurde durch wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen Nadelchen vom Schmelzp. 191—192° erhalten.

Tiemann und Nagai fanden für den Schmelzpunkt der Diacetkaffeesäure 190—191°.

Die Identität meiner Substanz mit der Diacetkaffeesäure wurde weiter durch die Analyse bestätigt.

0,1222 g gaben 0,2621 CO<sub>2</sub> und 0,0485 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	
C	59,08	58,50
H	4,55	4,41

Zur Acetylbestimmung wurde die Substanz mit 2 ccm Kalilauge vom spec. Gew. 1,27 verseift, dann mit 10 ccm Phosphorsäure versetzt und während einer Viertelstunde unter Rückfluss gekocht, um die aus der Kalilauge stammende Kohlensäure auszutreiben. Erst dann wurde die abgespaltene Essigsäure mit Wasserdämpfen abdestillirt und im Filtrate durch Titiren mit  $\frac{1}{10}$  n-Lauge mit Phenolphthaleïn als Indicator bestimmt.

0,1162 g verbrauchten 8,80 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	
Acetyl	32,6	32,5

#### *Kaffeesäure, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>.*

Wenn man die Diacetkaffeesäure kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge erwärmt und dann mit Salzsäure ansäuert, so fällt die freie Säure aus. Diese wurde nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 194—195°. Dies ist in Uebereinstimmung mit den Angaben von Bamberger<sup>1)</sup>, der 195° fand. Uebrigens findet man in der Literatur ziemlich auseinandergelagerte Angaben für den Schmelzpunkt der Kaffeesäure. Kunz-Krause und Griebel geben beide 198° bis 199° an, und Hofmann<sup>2)</sup> fand für die Kaffeesäure aus dem Schierling sogar 213°, während Hayduck<sup>3)</sup> für eine syn-

<sup>1)</sup> Bamberger, Monatsh. f. Chemie **12**, 444.

<sup>2)</sup> Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1922.

<sup>3)</sup> Hayduck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2930—36.

thetisch aus Protocatechualdehyd und Malonsäure erhaltene Säure den Schmelzp. 203—205° fand.

Die Identität meiner Säure mit der Kaffeesäure wird durch die Elementaranalyse und ihr Verhalten gegen Reagentien bestätigt.

0,1067 g gaben 0,2338 CO<sub>2</sub> und 0,0428 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	
C	60,00	59,74
H	4,44	4,46

Die Kaffeesäure giebt mit Eisenchlorid die nämliche grasgrüne Verfärbung wie die Chlorogensäure und mit Sodalösung denselben Farbenumschlag, wie ich ihn dort beschrieben habe.

Barytlösung färbt die Lösung gelb.

Dieselbe Färbung giebt Ammoniak; nach einiger Zeit wird die Farbe gelbroth. Ein Farbenwechsel ins Grüne tritt hierbei nicht ein.

Silbernitratlösung wird durch die Kaffeesäure reducirt.

Bleiacetat giebt eine citronengelbe Fällung.

### Chinasäure, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.

Die Chinasäure wurde durch Krystallisiren aus Wasser in monoklin entwickelten Prismen erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich bei 162°; ein Gemisch meiner Säure mit reiner Chinasäure von Merck zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. In der Literatur wird als Schmelzpunkt der Chinasäure 161,6° angegeben.

Die spezifische Drehung wurde mit dem Laurent'schen Apparate bestimmt und für eine wässrige Lösung von 5 pC. bei 25,5° zu — 42,1° gefunden. In genügender Uebereinstimmung damit steht der von Thomson angegebene Werth  $[\alpha]_D = -44^\circ$ .

Die wässrige Lösung der Säure zeigt folgende Reactionen:

Eine Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reducirt, Quecksilberchlorid jedoch nicht.

Die freie Säure und ihre Salze werden durch Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig entsteht ein weisses Präcipitat.

Die Säure enthält kein Krystallwasser.

Die Verbrennung gab auf Chinasäure stimmende Werthe.

0,1105 g gaben 0,1780 CO<sub>2</sub> und 0,0643 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>n</sub>	
C	43,73	43,92
H	6,25	6,46

Das Aequivalentgewicht wurde durch Titriren der wässrigen Lösung mit Phenolphthalein als Indicator festgestellt:

0,4480 g der Säure verbrauchten 22,9 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n-Lauge.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	
Aeqgew.	192	196

*Chinasaures Zink, (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Zn.*

Wie früher erörtert wurde, habe ich anfangs die Chinasäure in Form des Zinksalzes abgeschieden. Das Salz kam dabei in harten Krystallkrusten zur Abscheidung und konnte durch Krystallisiren leicht rein erhalten werden. Es wurde zu diesem Zwecke in heissem Wasser gelöst und dieser Lösung Alkohol zugesetzt; dadurch begann die Krystallisation bald und wurde durch Verdampfen bei gelinder Wärme unterstützt.

Das Salz ist rein weiss und krystallwasserfrei.

0,6725 g gaben 0,1214 g Zinkoxyd.

	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Zn	
ZnO	18,17	18,05

*Chinasaures Calcium, (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ca + 10 H<sub>2</sub>O.*

Das Salz krystallisirt in Blättchen, welche lufttrocken zehn Mol. Krystallwasser enthalten.

Da es schon bei etwa 50° in seinem Krystallwasser

schmilzt, wurde es erst über Schwefelsäure und dann bei 120° getrocknet.

0,8707 g verloren 0,2563 g.

Berechnet für		Gefunden
(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 10H <sub>2</sub> O		
10H <sub>2</sub> O	29,90	29,45

0,4331 g, trocken, hinterliessen 0,0574 CaO.

Berechnet für		Gefunden
(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ca		
CaO	13,27	13,25

*Triacetylchinid*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>.

Ein sehr zur Identificirung der Chinasäure geeignetes Derivat ist das Triacetylchinid, das nach den Angaben von Erwig und Königs<sup>4)</sup> dargestellt wurde.

1 g der Säure wurde während sieben Stunden mit 7 ccm Essigsäureanhydrid gekocht und danach wiederholt auf dem Wasserbade mit Alkohol abgedampft, um das überschüssige Anhydrid zu entfernen. Der dünne Syrup krystallisirt dann innerhalb 24 Stunden. Die Krystalle werden dreimal mit kaltem Aether gewaschen und dann einigemal aus heissem 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Das in dieser Weise erhaltene Präparat stellt rein weisse Krystallnadeln dar, die vollkommen dem aus Chinasäure von Merck dargestellten Triacetylchinid gleichen. Beide Präparate schmolzen bei 133—134°; Erwig und Königs geben den Schmelzpunkt zu 132° an. Auch das Gemisch beider Präparate schmolz bei 133—134°.

Das Triacetylchinid ist bitter und reagirt vollkommen neutral gegen Lackmus.

Die Identität beider Substanzen war somit nicht zweifelhaft. Sie wurde zum Ueberflusse noch durch eine Elementaranalyse und durch Titriren festgestellt.

<sup>4)</sup> Erwig und Königs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1458.

0,1206 g der Substanz gaben 0,2295 CO<sub>2</sub> und 0,0576 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	
C	52,00	51,90
H	5,33	5,21

0,1272 g, mit einem Ueberschusse von  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge gekocht, lösten sich ganz farblos; die überschüssige Lauge wurde mit  $\frac{1}{10}$  n-Säure zurücktitrirt.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	
$\frac{1}{10}$ n-Lauge	16,96	16,85

### *Die Säurespaltung der Chlorogensäure.*

Wenn man die Chlorogensäure mit verdünnten anorganischen Säuren kocht, so spaltet sich Kohlensäure ab, die in bekannter Weise mit Barytwasser nachgewiesen wurde.

- I. 0,4960 g gaben bei neunständigem Kochen mit 25 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure 0,0413 CO<sub>2</sub>. Nach drei Stunden ist die Reaction grösstentheils beendet.
- II. Mit 25 ccm fünfprocentiger Salzsäure wurden aus 0,5860 g Chlorogensäure bei dreistündigem Kochen 0,0463 CO<sub>2</sub> erhalten. .

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> O <sub>19</sub>	I.	II.
2 CO <sub>2</sub>	12,1	8,3	7,9

Hieraus geht hervor, dass die Chlorogensäure sich mit anorganischen Säuren zu etwa 70 pC. unter Abgabe von Kohlensäure zersetzt. Die anderen 30 pC. verwandeln sich wie bei der Alkalisplaltung in Kaffeesäure und Chinasäure.

Die Reactionsflüssigkeit ist sowohl nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure als mit Salzsäure rothviolett gefärbt und trübe und zeigt eine kräftige blaue Fluorescenz. Der Farbstoff wird mit Aether ausgeschüttelt. Schüttelt man dann mit einer neuen Menge Aether, so lässt dieser beim Verdunsten Krystalle von Kaffeesäure zurück, die mit Eisenchlorid die bekannte grüne Farbenreaction liefern. Wird die ausgeschüttelte Lösung dann mit Baryumcarbonat aufgeköcht und filtrirt, so bekommt man

eine farblose Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid Gelbfärbung giebt ebenso wie die Chinasäure.

Das Reactionsproduct, das neben Kohlensäure aus der Chlorogensäure hervorgeht, habe ich noch nicht in analysirbarer Form isoliren können.

#### *Acetylirung der Chlorogensäure.*

Ich habe mich auf verschiedenen Wegen bemüht zu einem krystallinischen Acetylderivate zu gelangen und ist mir dies nach einigen Misserfolgen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gelungen. Das Studium dieses sehr schön krystallisirenden Derivates hat, wie ich weiter unten darlegen werde, zu Resultaten geführt, die in Zusammenhang mit den Ergebnissen der Säure- und Alkalisplaltung in ganz eleganter Weise die Structur der Chlorogensäure beleuchten.

Man setzt 15 Tropfen (= 0,375 g) concentrirte Schwefelsäure zu 25 ccm Essigsäureanhydrid und löst in diesem Gemisch 5 g Chlorogensäure in kleinen Portionen, so dass die Flüssigkeit sich nur wenig erwärmt. Wenn alle Chlorogensäure eingetragen ist, hat man eine farblose oder nur wenig gelbliche Lösung, die man noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt; man giesst sie dann in die 10—20-fache Menge Wasser und schüttelt kräftig, wobei das Acetylderivat sich alsbald fest abscheidet. Es wurde am folgenden Morgen abgesaugt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Die Ausbeute betrug aus obiger Menge 5 bis 6 g.

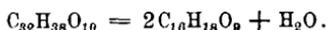
Um das Acetylderivat ganz rein zu erhalten, wird es am besten nach dem Trocknen aus siedendem Benzol krystallisirt. Es bleibt dabei wenig amorphe Substanz ungelöst zurück. Wenn man dann noch ein paarmal aus verdünntem Alkohol krystallisirt, erweist sich der Schmelzpunkt constant.

Das Acetylderivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, blendend weissen, coffeähnlichen Nadeln, die bei 180,5—181° schmelzen und bitter schmecken. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Phenol und Aceton, ziemlich leicht

in Aether und Eisessig. Auch von heissem Benzol, Essigäther und verdünntem Alkohol wird es leicht gelöst. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Mit Säuren und Alkalien erleidet es dieselbe Spaltung wie die Chlorogensäure.

Elementaranalyse, Molekulargewichts- und Acetylbestimmungen haben die Zusammensetzung  $C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5$  ergeben. Als Mutterstoff haben wir somit die Verbindung  $C_{16}H_{18}O_9$  anzusehen, welche bei der Acetylierung nach folgender Gleichung aus der Chlorogensäure entstanden zu denken ist:



Diese Substanz  $C_{16}H_{18}O_9$  habe ich Hemichlorogensäure genannt, so dass das Acetylderivat als eine Pentacetylhemichlorogensäure aufzufassen ist. Eine Verbrennung gab folgende Werthe:

0,1199 g gaben 0,2434  $CO_2$  und 0,0565  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{18}O_9(C_2H_3O)_5$	
C	55,32	55,36
H	4,96	5,23

Die Acetylbestimmungen, in üblicher Weise durch Verseifen mit Kalilauge und Destillation mit Phosphorsäure ausgeführt, ergaben folgende Resultate:

- I. 0,1758 g verbrauchten 15,7 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge.  
 II. 0,1500 g „ 11,6 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{16}H_{18}O_9(C_2H_3O)_5$	I.	II.
Acetyl	38,1	38,4	38,4

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch mit Phenol als Lösungsmittel bestimmt und nur in verdünnter Lösung in Uebereinstimmung mit der Theorie gefunden; bei höheren Concentrationen nimmt es stetig ab.

$$c = 1,37, \Delta = 0,178.$$

$$c = 2,11, \Delta = 0,287.$$

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{13}O_9(C_2H_5O)_n$	
Molgew.	564	554 530

Wenn man die Pentacetylhemichlorogensäure mit molekularen Mengen salzsauren Semicarbazides und essigsäuren Natriums in verdünnt alkoholischer Lösung erwärmt, so kommt die unveränderte Substanz zur Abscheidung. Ein Semicarbazon konnte auch bei längerer Einwirkungsdauer nicht erhalten werden, so dass keine CO-Gruppe zugegen ist.

In Chloroformlösung wird Brom nicht sofort entfärbt, sondern erst allmählich und unter Bromwasserstoffentwicklung.

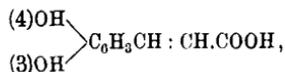
#### *Benzoylirung der Chlorogensäure.*

Zur Bestätigung der bei der Acetylirung erzielten Resultate wurde versucht, die Chlorogensäure zu benzoyliren, aber weder die Einwirkung von Benzoësäure auf die Säure noch Benzoylchlorid mit doppeltkohlensaurem Natron oder Benzoylchlorid in Pyridinlösung führte zu fassbaren Producten.

#### *Theoretische Betrachtungen.*

Kaffeesäure und Chinasäure, die aus der Chlorogensäure bei der Einwirkung von Kalilauge hervorgegangen, sind beide chemisch gut bekannte Säuren.

Tiemann und Nagai<sup>5)</sup> haben gezeigt, dass die Kaffeesäure eine 3,4-Dioxyzimmtsäure ist von der Formel:



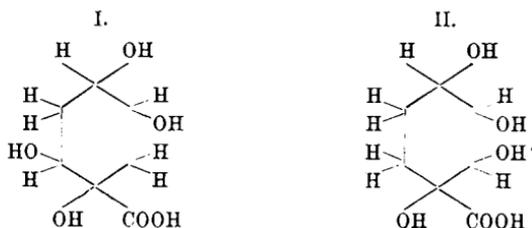
und sie auch synthetisch mittelst der Perkin'schen Reaction aus Protocatechualdehyd erhalten.

Die Chinasäure geht durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure in Benzoësäure über und ist danach als eine Tetraoxyhexahydrobenzoësäure zu betrachten. Damit stehen die Ergeb-

<sup>5)</sup> Tiemann und Nagai, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 646.

nisse der Acetylierung im Einklang; Erwig und Königs<sup>6)</sup> haben aus ihr durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid ein Tetracetylderivat (Schmelzpt. 130—136°) erhalten und damit vier Hydroxyle nachgewiesen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein kommt man, wie oben erörtert, zum Triacetylchinid, einem neutral reagirenden Körper, der als Triacetylchinasäurelacton zu deuten ist. Thatsächlich hat sich herausgestellt, dass ein Hydroxyl sich in  $\gamma$ -Stellung zum Carboxyl befindet, so dass Lactonbildung leicht möglich erscheint.

Die Stellung der Hydroxyle geht aus folgenden Betrachtungen hervor. Bei der Behandlung mit Brom geht Chinasäure in Protocatechusäure über, die als 3,4-Dioxybenzoësäure erkannt ist; damit ist die 3,4-Stellung zweier Hydroxyle im Chinasäuremolekül festgestellt. Weiter wurde nachgewiesen, dass sie unter bestimmten Umständen nach Art der  $\alpha$ -Oxysäuren leicht Kohlenoxyd abspaltet; so geht sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Hydrochinondisulfonsäure über und liefert beim Kochen mit Bleisuperoxyd in wässriger Lösung Hydrochinon. Hinsichtlich des vierten Hydroxyls konnte Eykman<sup>7)</sup> aus dem Vergleiche der elektrischen Leitfähigkeit der Chinasäure mit anderen Oxysäuren folgern, dass dieses sich in  $\beta$ -Stellung zum Carboxyl befinden muss, so dass folgende zwei Structurschemata in Betracht zu ziehen wären:



Von diesen beiden Formeln erklärt jedoch die erste in mehr ungezwungener Weise den Uebergang der Chinasäure in

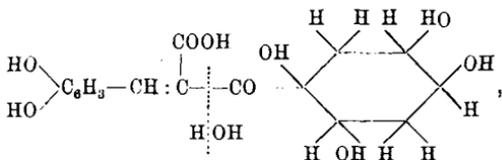
<sup>6)</sup> Erwig und Königs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1461.

<sup>7)</sup> Eykman, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1300.

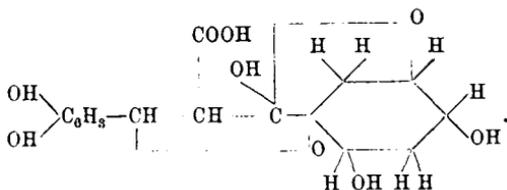
Hydrochinon und Hydrochinondisulfosäure, so dass ich diese für richtig erachte.

Wie oben dargelegt, erleidet die Chlorogensäure und auch die Pentacetylhemichlorogensäure zweierlei Art Zersetzung, je nachdem Alkali oder Säure zur Anwendung kommt; dieses Verhalten zeigt grosse Analogie mit dem einer  $\beta$ -Ketonsäure. Von diesem Gesichtspunkte aus gelingt es wirklich, zu einer ungezwungenen Deutung der Untersuchungsergebnisse zu gelangen.

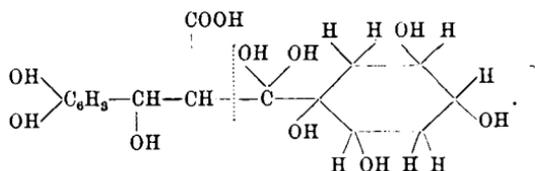
Wir werden, um das hier zu entwickeln, von der Hemichlorogensäure ausgehen, wofür oben die Formel  $C_{16}H_{18}O_9$  hingestellt wurde, und diese Substanz als eine  $\beta$ -Ketonsäure zu formuliren versuchen. Dabei fällt zunächst auf, dass nur die Kaffeesäure ein Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl enthält, so dass nur folgende Formulierung möglich erscheint:



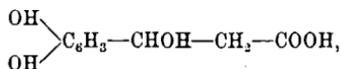
welche die Verseifung zur Kaffeesäure und Chinasäure bei einem Zerfall längs der gestrichelten Linie unter Wasseraufnahme verständlich macht. Auch ist ohne Weiteres klar, dass bei der Einwirkung von Säure eine Zersetzung unter Abgabe von Kohlensäure aus dem Carboxyl stattfinden kann. Wenn wir jedoch die Formel etwas näher betrachten, so beobachten wir darin sechs Hydroxyle, während nach den Resultaten der Acetylierung deren nur fünf anzunehmen sind. Auch konnte gezeigt werden, dass ein Carbonyl in der Pentacetylhemichlorogensäure nicht zugegen ist. Obige Formel entspricht somit nicht dem Thatsachenmaterial und soll daher dermassen geändert werden, dass die empirische Zusammensetzung dieselbe bleibt und den Versuchsergebnissen Rechnung getragen wird. Ich komme dann zum folgenden Schema:



Wie ersichtlich, nehme ich zwei Sauerstoffbrücken zwischen  $\gamma$ -Kohlenstoffatomen an und bringe damit zum Ausdruck, dass die Substanz kein CO und nur fünf OH enthält. Auch geht die Abwesenheit einer Aethylenbindung hervor, wofür das Verhalten des Acetylderivates gegen Brom spricht. Aus dieser Structurformel bleiben die Resultate der Alkali- und Säurespaltung ebenso gut verständlich, wie aus der vorigen. Wir haben uns dabei vorzustellen, dass bei der Einwirkung von Alkali bezw. Säure die Sauerstoffbrücken gesprengt werden unter Bildung von:

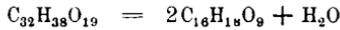


Die zwei Hydroxyle am selben Kohlenstoffatom spalten bekanntlich leicht Wasser ab, woraus deutlich wird, dass dieser Körper sich wie eine  $\beta$ -Ketonsäure verhält und sich mit Alkali längs der gestrichelten Linie in Chinasäure und Dioxyphe- $\beta$ -Milchsäure,

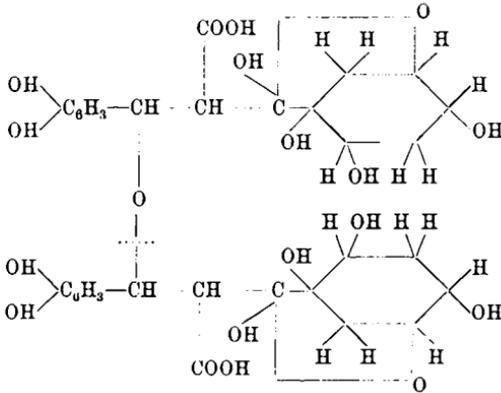


spaltet, welche ganz analog der Umwandlung von Phenyl- $\beta$ -milchsäure in Zimmtsäure unter Wasserabspaltung leicht in Kaffeesäure übergeht. Anderentheils ist es auch klar, dass obige  $\beta$ -Ketonsäure bei der Säurespaltung eine Umwandlung unter Kohlensäureabgabe erleiden kann.

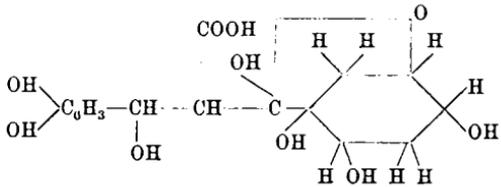
Den Uebergang der Chlorogensäure in Hemichlorogensäure nach



interpretire ich durch folgende Strukturformel für die Chlorogensäure:



wobei Spaltung längs der punktirten Linie unter Wasseraufnahme stattfindet. Der intermediär entstehende Körper:



giebt unter Wasseraustritt aus zwei  $\gamma$ -ständigen Hydroxylen die Hemichlorogensäure.

Obige Chlorogensäureformel trägt den verschiedenen experimentellen Ergebnissen Rechnung, d. h.:

- 1) Der Zweibasischkeit der Chlorogensäure.
- 2) Der Passivität gegenüber Phenylhydrazin und Semicarbazid.
- 3) Der Verseifung mit Alkalien zu Kaffeesäure und Chinasäure.
- 4) Dem Zerfall unter Kohlensäureabgabe bei der Einwirkung von Säuren.

5) Der Erfahrung, dass die Säure in durch Bicarbonat alkalisirter Lösung Permanganat nicht momentan entfärbt, was auf das Fehlen einer Aethylenbindung hindeutet.

Es lag auf der Hand zu versuchen, die Hemichlorogensäure aus dem Acetylderivat darzustellen und dadurch eine sehr wichtige Stütze zu den oben entwickelten Auffassungen zu erbringen. Dazu musste man unter den Basen eine solche auswählen, welche stark genug ist, um die Acetylgruppen abzuspalten, aber andererseits zu schwach, um die Verseifung zu China- und Kaffeesäure herbeizuführen.

Zuerst wurde versucht, mit Magnesiumhydroxyd auszukommen. Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Magnesiummenge zeigte jedoch, dass dabei Zerfall in Kaffee- und China-säure eingetreten war.

Dagegen fand ich in dem Anilin eine Base, die wirklich in Stande ist, das Acetyl abzuspalten; nach einigem Kochen mit dem Acetylderivat in verdünnt alkoholischer Lösung wurde mit Eisenchlorid eine grüne Verfärbung erhalten. Die Lösung blieb dabei farblos, so dass angenommen werden konnte, dass kein Zerfall in China- und Kaffeesäure stattfand, was sich durch die Isolirung des hemichlorogensauren Anilins bestätigt hat.

*Hemichlorogensaures Anilin*,  $C_{16}H_{18}O_9 \cdot C_6H_5NH_2$ .

1,5 g Pentacetylhemichlorogensäure wurden mit 2 ccm Anilin in verdünnt alkoholischer Lösung während zwei Stunden gekocht, dann wurde die Flüssigkeit in eine Krystallisirschale ausgegossen und bei etwa  $40^{\circ}$  der Verdunstung überlassen. Der Rückstand war krystallisirt und mit einer braunen Schmiere durchtränkt; er wurde auf Thon ausgestrichen und nach dem Trocknen mit wenig Chloroform gekocht, wodurch die braunen Verunreinigungen und auch das bei der Reaction entstehende Acetanilid leicht in Lösung gehen und ein in weissen Nadelchen krystallisirter Körper zurückbleibt. Dieser wurde an der Luft getrocknet und schmolz bei  $173^{\circ}$ . Er war stickstoffhaltig,

reagirte sauer und löste sich leicht in Bicarbonatlösung, wobei Anilingeruch bemerkbar wurde.

Von Essigäther und Alkohol wird die Substanz sehr leicht aufgenommen, in Wasser ist sie schwer löslich, in Aether unlöslich. Siedendes Chloroform löst sie nur wenig. Die verdünnt alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid kräftige Grünfärbung. In Berührung mit wasserstoffperoxydhaltigem Aether verschmiert die Substanz augenblicklich. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab auf das Anilinsalz der Hemichlorogensäure stimmende Daten.

- I. 0,1312 g gaben 0,2851 CO<sub>2</sub> und 0,0669 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1430 g „ 0,3103 CO<sub>2</sub> „ 0,0711 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	I.	II.
C	59,07	59,27	59,18
H	5,59	5,66	5,52

Im Einklange mit der aufgestellten Structurformel für die Hemichlorogensäure konnte gezeigt werden, dass das Anilinsalz nicht mit Phenylhydrazin und Semicarbazid in Reaction tritt.

*Chlorogensaures Anilin*, C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Weiter wurde noch das chlorogensaure Anilin dargestellt und in seinen Eigenschaften mit dem hemichlorogensauren Anilin verglichen; dadurch wurde die Verschiedenheit beider Substanzen endgültig festgestellt.

2 g Chlorogensäure wurden in Alkohol gelöst und mit 0,52 g Anilin versetzt. Beim Verdunsten blieb ein Syrup, welcher erst nach wiederholtem Uebergiessen mit Alkohol und Verdampfen bei 45° zu einer harten Krystallkruste erstarrte. Die Verschiedenheit der Krystalle von denen des hemichlorogensauren Anilins fällt sofort auf. Sie wurden zwischen Fliesspapier gepresst, in wenig Wasser gelöst und mit einem Kryställchen geimpft über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Die Mutterlauge wurde wieder zwischen Fliesspapier abgesogen und so fast weisse Krystalle erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde im Capillarröhrchen bestimmt; am selben Thermometer befand sich ein Röhrchen mit hemichlorogensaurem Anilin und eins mit einem Gemisch beider Substanzen. Der Schmelzpunkt des chlorogensauren Anilins ist von dem des hemichlorogensauren Anilins nur sehr wenig verschieden und wurde bei  $174^{\circ}$  gefunden, während das Gemisch schon bei  $165\text{--}166^{\circ}$  schmolz, somit eine Erniedrigung von fast  $10^{\circ}$  im Schmelzpunkte zeigte.

0,1432 g gaben 0,3071  $\text{CO}_2$  und 0,0734  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_{19}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3$	
C	57,90	58,50
H	5,70	5,70

Schliesslich wurde noch die Schwerlöslichkeit des chlorogensauren Benzidins in Alkohol benutzt, um beide Substanzen zu unterscheiden. Wenn man die Lösung des chlorogensauren Anilins mit der molekularen Menge Benzidin in alkoholischer Lösung versetzt, so scheiden sich nach kurzer Zeit Krystallwarzen des Benzidinsalzes ab; das hemichlorogensaure Benzidin ist viel leichter löslich, krystallisirt aus Alkohol in Nadelchen und schmilzt bei  $161^{\circ}$  ohne Aufschäumen, während das Gemisch mit chlorogensaurem Benzidin schon bei  $159^{\circ}$  unter Aufschäumen schmilzt.

*Pentacetylhemichlorogensaures Anilin,*



Wie oben gezeigt wurde, entsteht beim Kochen von Pentacetylhemichlorogensäure mit Anilin das hemichlorogensaure Anilin. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, dass dieses Acetylderivat mit verdünntem Alkohol übergossen auf Zusatz von Anilin sofort in Lösung geht. Gleich darauf beginnt die Abscheidung von weissen Krystallnadelchen, was durch Verdünnen mit der Hälfte Wasser noch gefördert wurde. Sie wurden abgesogen, mit verdünntem Alkohol nachgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Die Verbindung schmilzt bei

142—143<sup>0</sup> und giebt bei der Acetylbestimmung auf obige Formel des pentacetylhemichlorogensauren Anilins stimmende Werthe.

0,1833 g gaben bei der Verseifung und nachheriger Destillation mit Phosphorsäure ein Destillat, das 14,2 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge sättigte.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5 \cdot C_6H_5NH_2$	
Acetyl	32,8	33,2

Beim Verseifen mit Lauge spaltet die Substanz Anilin ab; auch löst sie sich leicht in einer Lösung von doppeltkohlen-saurem Natron, wobei Anilingeruch bemerkbar wird.

### Der Pektinstoff aus Kaffee.

Bei der Darstellung des chlorogensauren Kalicoffeins aus den ersten Percolaten des Liberia- und des arabischen Kaffees wurde vorher durch Vermischen mit dem gleichen Volum 96-procentigen Alkohols eine schleimige Substanz gefällt, welche dem Glasstabe anhaftete und so leicht herausgenommen werden konnte. Sie wurde nacheinander mit 75- und 96-procentigem Alkohol gewaschen und dann in folgender Weise weiter gereinigt. Wenn man die zähe Masse mit 98-procentigem Eisessig durchknetet, so wird sie krümelig oder faserig fest und die braunen Verunreinigungen gehen in Lösung. Es ist bei dieser Operation unbedingt nöthig, stärksten Eisessig zu gebrauchen; mit 80-procentigem Eisessig kommt man nicht zum Ziele. Diese Behandlung wird nochmals wiederholt und dann der Eisessig durch wiederholtes Uebergiessen mit 96-procentigem Alkohol verdrängt, bis dieser nicht mehr sauer reagirt. Die Substanz wird über Schwefelsäure getrocknet, zerrieben, in Wasser unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst und aus dieser Lösung mit Alkohol wieder gefällt. Der Niederschlag wird öfters mit Alkohol gewaschen und wie oben getrocknet. Man bekommt so eine fast weisse Substanz, mit geringem Aschen-gehalt (0,6 pC.), welche noch spurenweise Stickstoff und Phosphor enthält; sie quillt in Wasser auf und löst sich dann

langsam zur schleimigen Flüssigkeit. Die Lösung 1:150 ist noch sehr schleimig; sie wird durch Zinkacetat, Chlornatrium, Natriumsulfat, Eisenchlorid, Ferrocyankalium, normales und basisches Bleiacetat, Baryumhydroxyd, Essigsäure und Pikrinsäure nicht niedergeschlagen. Fällung bezw. Coagulirung tritt durch Alkohol, Aceton, Phosphorwolframsäure, Tannin, Jodwismuthjodkali, Quecksilberchlorid, Magnesium- und Ammoniumsulfat, Bleiacetat mit Ammoniak und ammoniakalische Kupferlösung ein. Mit Fehling'scher Lösung wird der Pectinstoff nur unvollständig abgeschieden; beim Erwärmen damit konnte keine Reduction beobachtet werden. Aus der Lösung in etwa 50-procentigem Alkohol wird der Pectinstoff auf Zusatz von Kalilauge, Baryumhydroxyd, Sodalösung, Bleiessig und Eisessig gefällt; Ammoniak und Salzsäure rufen keinen Niederschlag hervor.

Die wässrige Lösung lässt sich durch Fliesspapier filtriren, sie reagirt schwach sauer und ist schwach rechtsdrehend. Ich fand

$$\alpha = 0,09^{\circ} \quad (c = 0,6 \text{ pC.}; l = 1; t = 25^{\circ}), \text{ woraus sich für } [\alpha]_{\text{D}} + 15^{\circ} \text{ berechnet.}$$

In relativ starkem Alkohol ist der Pectinstoff löslich, was schon aus der Darstellung durch Extraction mit 60-procentigem Alkohol aus den Kaffeebohnen hervorgeht.

Mit Jod und mit Jod und Schwefelsäure wurde keine Färbung beobachtet. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird die Substanz invertirt; die eingehende Prüfung der dabei entstehenden Zuckerarten steht noch aus, doch wurde constatirt, dass sich dabei Galactose und eine Pentose bildet. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht nämlich Schleimsäure, deren Menge quantitativ bestimmt wurde. 2 g Pectinstoff wurden mit der zwölfwachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 auf ein Drittel des Volumens eingedampft und nachher mit 40 ccm Wasser verdünnt. Unter zeitweiligem Umrühren lässt man zwei Tage stehen und sammelt dann die abgeschiedene

Schleimsäure auf einem gewogenen Filter. Die abgeschiedene Menge betrug 0,240 g; die Ausbeute an Schleimsäure ist also 12 pC., so dass auf 15 pC. Galactose unter den Producten der Hydrolyse des Pectinstoffes geschlossen werden kann.

Wird der Pectinstoff mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt, so entsteht Rothfärbung, was auf eine Pentose hindeutet.

Es wurde weiter noch festgestellt, dass eine 0,66-procentige Lösung nach der Inversion im 1 dm-Rohre eine Drehung von  $+0,46^\circ$  bewirkt, so dass sich für die invertirte Substanz  $[\alpha]_D = +70^\circ$  ergibt.

#### Coffalsäure.

Bei der Verarbeitung von Liberiakaffee konnte ich aus den Mutterlaugen des chlorogensauren Kalicoffeins nach vorheriger Abscheidung der oben erwähnten Pectinsubstanz eine neue krystallisirte Säure gewinnen, welche ich mit dem Namen Coffalsäure belegt habe. Dazu wurde in folgender Weise verfahren:

Die Mutterlauge wurde zum dünnen Syrup eingedampft und dann unter Umschütteln die  $2\frac{1}{2}$ -fache Menge 96-procentigen Alkohols und die  $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Aether zugesetzt. Nach 24 Stunden hat sich ein brauner Syrup am Boden abgesetzt unter der überstehenden klaren, hellgelben Alkohol-Aetherlösung. Diese Lösung wird zum dünnen Syrup verdunstet und dann ein paarmal mit Essigäther ausgekocht. Offenbar wird dadurch eine die Krystallisation störende Substanz beseitigt, denn der in dieser Weise vorbehandelte Syrup krystallisirte viel besser, als wenn das Auskochen mit Essigäther unterlassen wurde. Wenn nach ein paar Tagen die Krystalle sich nicht vermehren, werden sie mit verdünntem Alkohol angerührt und an der Pumpe abgesogen. Durch Nachwaschen mit kleinen Mengen verdünnten Alkohols konnte die anhängende braun gefärbte Mutterlauge leicht entfernt werden und es wurden weisse Krystalle erhalten, die nochmals in heissem, verdünntem Alkohol

gelöst und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels umkrystallisirt wurden.

Herr College Dr. Mohr, Vorstand der geologischen Abtheilung am hiesigen Departement für Landwirthschaft, gab für die Coffalsäure folgende kurze krystallographische Charakteristik:

Farblose, rhombische Prismen ohne deutliche Endflächen, hauptsächlich die beiden Pinakoide zeigend, jedoch auch mit  $\infty P$ .

Risse senkrecht zur Axe  $c$  deuten auf eine geringe Spaltbarkeit parallel  $OP$ . Optisch positiv.  $n = +1,55$ .  $\gamma - \alpha = +0,03$ , daher die Doppelbrechung nur mässig.

Die Säure schmilzt bei  $255^{\circ}$ . Sie ist sehr schwer löslich in heissem Wasser und 96-procentigem Alkohol, etwas besser in heissem verdünntem Alkohol; sie löst sich nicht in Essigäther, Benzol und Xylol. Von kochendem Methylalkohol und Aceton wird sie etwas gelöst. Coffalsäure ist von Stickstoff und Krystallwasser frei; sie schmeckt süß. Nach der Zeisel'schen Methode konnte kein Methoxyl nachgewiesen werden.

Eine verdünnt alkoholische Lösung von coffalsaurem Natron giebt folgende Reactionen:

*Silbernitrat* scheidet ein Silbersalz in kleinen Rosetten von Krystallnadelchen ab.

*Ammoniakalische Silberlösung* und *Fehling'sche Kupferlösung* werden nicht reducirt.

*Normales* und *basisches Bleiacetat* geben keinen Niederschlag.

*Bleiacetat* mit *Ammoniak* zeigt dagegen eine weisse Fällung.

Mit *Eisenchlorid* wurde keine Verfärbung beobachtet.

*Kupfersulfat* giebt eine amorphe, grüne Fällung.

*Calciumchlorid* und auch *Zinkacetat* trüben die Lösung nicht.

Mit Salzsäure gekocht entwickelt die weingeistige Lösung einen kräftigen Geruch nach isovaleriansaurem Aethylester.

- I. 0,1341 g gaben 0,2857 CO<sub>2</sub> und 0,0924 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1544 g „ 0,3280 CO<sub>2</sub> „ 0,1073 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>15</sub>	I.	II.
C	58,12	58,10	57,95
H	7,69	7,65	7,72

300 g Coffalsäure wurden in heissem, verdünntem Alkohol gelöst; die erkaltete Lösung neutralisirte 4,25 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n-Lauge (Phenolphthalein als Indicator).

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>15</sub>	
Aeqgew.	702	706

Die austitrierte Lösung, mit etwa 7 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n-Lauge versetzt, wurde dann während einer Stunde mit Rückfluss gekocht und die unverbrauchte Lauge durch Titriren mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n-Säure bestimmt. Für den Totalverbrauch an Lauge wurden alsdann 8,3 ccm gefunden, woraus hervorgeht, dass die Coffalsäure sich mit Alkali in zwei Mol. Säure spaltet. Eine dieser Säuren ist flüchtig, wie durch Destillation mit Phosphorsäure dargelegt wurde, nachdem vorher der Alkohol durch Destillation aus der alkalischen Lösung entfernt war. Das Destillat verbrauchte 4,20 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n-Lauge.

Diese flüchtige Säure hat sich mit der Isovaleriansäure identificiren lassen. Dazu wurde 1 g Coffalsäure mit Kalilauge gespalten, sodann die berechnete Menge Schwefelsäure zur Neutralisation der Kalilauge zugefügt und die flüchtige Säure abdestillirt. Das Destillat mit etwas weniger als der theoretischen Menge Natronlauge versetzt wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit Silbernitratlösung gefällt. Das schwer lösliche Silbersalz wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und in Blättchen erhalten, welche über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung des isovaleriansauren Silbers aufwiesen.

0,1528 g gaben 0,1601 CO<sub>2</sub> und 0,0611 H<sub>2</sub>O; im Schiffschen blieben 0,0790 g Silber zurück.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_9O_3Ag$	
C	28,75	28,58
H	4,35	4,45
Ag	51,70	51,70

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, sodann mit Alkohol versetzt, um das Kaliumsulfat auszufällen und das alkoholische Filtrat von Neuem eingedampft. Die hierbei resultirende Substanz ist amorph; sie fängt schon bei  $160^0$  zu erweichen an und schmilzt unscharf bei  $255^0$  unter Braunfärbung. In Wasser, Alkohol und Aceton löst sie sich leicht; sie ist unlöslich in Aether, Chloroform und Essigäther. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, diese Substanz zu krystallisiren. Die mit Natronlauge neutralisirte Lösung zeigte folgendes Verhalten gegen Reagentien:

*Ammoniakalische Silberlösung* und *Fehling'sche Lösung* werden nicht reducirt.

*Bleiacetat* giebt eine leichte Trübung, *Bleieisig* eine weisse Fällung und *Kupfersulfat* ein amorphes, bläulichgrünes Präcipitat.

*Calciumchlorid* und *Zinkacetat* fällen die Lösung nicht.

*Eisenchlorid* giebt eine nicht sehr kräftige, gelbrothe Verfärbung.

Wird Coffalsäure mit verdünnter Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht, so entwickelt sich keine Kohlensäure. Es tritt nur ein intensiver Geruch von isovaleriansaurem Aethyl-ester auf, so dass offenbar die Spaltung in derselben Richtung wie mit Alkali verläuft.

Aus der Darstellungsweise der Coffalsäure geht hervor, dass sie im freien Zustande im Kaffee vorkommt. Mit dem eingehenden Studium dieser Säure bin ich noch beschäftigt und hoffe darüber später weitere Angaben zu machen und dabei auch die Untersuchung auf den arabischen Kaffee auszudehnen.

### Das Enzym aus den Kaffeebohnen.

Im frisch gepflückten Zustande sind die Kaffeebohnen fast farblos. Erst bei der Erntebereitung und dem Abtrocknen nehmen sie eine mehr oder weniger lebhaftere Farbe an, welche für Liberia- und arabischen Kaffee verschieden ist. Während nach der Fertigstellung die Liberiakaffeebohnen leicht bis hellgelb gefärbt erscheinen, hat der arabische Kaffee einen bläulichen Farbenton. Der Kaffee von verschiedenen Plantagen auf Java weist in dieser Hinsicht Differenzen auf, welche wohl grösstentheils durch klimatische Factoren hervorgerufen werden; jedoch scheint nicht ausgeschlossen, dass dabei auch die Art und Weise der Erntebereitung von Einfluss ist.

Aus welchen Substanzen die Kaffeefarbe entsteht, war bis jetzt gänzlich unbekannt. Doch ist es für die Praxis von erheblichem Interesse, darüber weitere Auskunft zu erhalten, weil sich erwarten lässt, dass man alsdann das Verfahren mehr in der Hand haben würde und vielleicht auf eine bestimmte vom Handel bevorzugte Waare hinarbeiten könnte. Vor allem bei dem arabischen Kaffee steht ein Product von gleichmässiger, guter Farbe noch stets beträchtlich höher im Preise als weniger schön aussehende Waare.

Es hat sich nun ergeben, dass in den Liberiakaffeebohnen ein oxydatisches Enzym vorkommt, das für das Entstehen der Farbe dieser Kaffeesorthe verantwortlich gemacht werden muss. Die Untersuchung soll noch auf den arabischen Kaffee ausgedehnt und nähere Details einem eingehenden Studium unterzogen werden. Die bis jetzt gemachten Erfahrungen laufen auf das Folgende hinaus.

Wenn man eine 2 $\frac{1}{2}$ -procentige Lösung des chlorogensauren Kalicoffeins mit dünnen Liberiakaffeescheibchen in Berührung bringt, so sieht man sofort eine gelbe Farbe sich entwickeln, die sich weiter in gelbgrün und rothbraun umwandelt. Verschiedene Zusätze beeinflussen offenbar den Reactionsverlauf; die Untersuchung ist jedoch noch nicht soweit gediehen, dass

darüber jetzt berichtet werden kann. Durch Erhitzen auf  $70^{\circ}$  wird das Enzym abgetödtet und daher die Wirkung aufgehoben; Erhitzen auf  $60^{\circ}$  wird ohne erheblichen Schaden ertragen. Da man in der Chlorogensäure einen phenolartigen Körper mit zwei orthoständigen Hydroxylen hat, so liegt es nahe, an eine der laccaseartigen Oxydasen zu denken, die nach Bertrand hauptsächlich ihre Wirkung auf cyklische Körper mit 2 OH- oder 2 NH<sub>2</sub>-Gruppen in Ortho- oder Parastellung<sup>8)</sup> entfalten und nach verschiedenen Forschern eine grosse Verbreitung in der Natur haben. Es wurde daher das Verhalten gegenüber einer leicht mit Essigsäure angesäuerten Guajocollösung geprüft, welche von Bourquelot<sup>9)</sup> als ein ausgezeichnetes Reagens für die Laccase angegeben ist. Dabei konnte thatsächlich das Auftreten einer orangegelben Färbung beobachtet werden; jedoch bleibt die Reaction an Intensität hinter der von der Laccase hervorgerufenen offenbar zurück. Immerhin scheint die Annahme vorläufig berechtigt, dass wir es in dem Kaffeeenzym mit einer der Laccase einigermassen ähnlichen Oxydase zu thun haben.

### Zusammenfassung der Resultate.

1) Der Hauptbestandtheil des Kaffees ist das chlorogensaure Coffein:  $C_{32}H_{36}O_{19}K_2(C_8H_{10}N_4O_2)_2 + 2H_2O$ .

2) Die Chlorogensäure ( $C_{32}H_{38}O_{19}$ ) ist eine zweibasische Säure vom Schmelzp.  $206-207^{\circ}$ .  $[\alpha]_D = -33,1^{\circ}$ .

3) Folgende Salze dieser Säure wurden dargestellt:

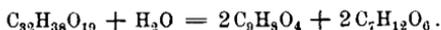
Chlorogensaures Calcium,	$C_{32}H_{36}O_{19}Ca + 6\frac{1}{2}H_2O$ ,
" Magnesium,	$C_{32}H_{36}O_{19}Mg + 5H_2O$ ,
" Zink,	$C_{32}H_{36}O_{19}Zn + 5H_2O$ ,
" Blei,	$C_{32}H_{36}O_{19}Pb + 2H_2O$ ,

<sup>8)</sup> G. Bertrand, Compt. rend. **137**, 1269.

<sup>9)</sup> Bourquelot, Compt. rend. **123**, 315—317.

- Chlorogensaures Blei (basisch),  $C_{32}H_{36}O_{19}Pb \cdot 2PbO$ ,  
 „ Benzidin,  $C_{32}H_{38}O_{19} \cdot C_{12}H_{12}N_2$ . Schmelzp.  $166^\circ$  unter  
 Aufschäumen,  
 „ Benzidin (basisch),  $C_{32}H_{38}O_{19} \cdot (C_{12}H_{12}N_2)_2 + 10H_2O$ .  
 Schmelzp.  $170-171^\circ$ ,  
 „ Strychnin,  $(C_{32}H_{38}O_{19})_2 \cdot (C_{21}H_{22}N_8O_2)_8 + 2H_2O$ .  
 Schmelzp.  $235^\circ$ ,  
 „ Anilin,  $C_{32}H_{38}O_{19} \cdot (C_6H_5NH_2)_2$ . Schmelzp.  $174^\circ$ .

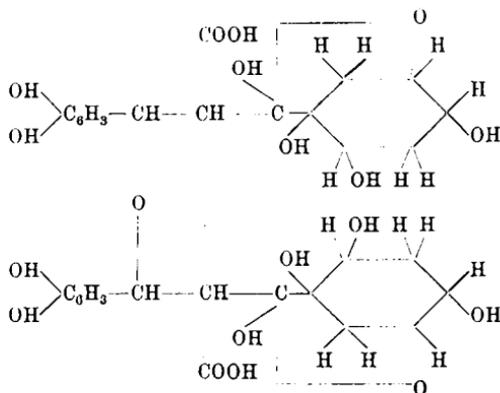
4) Alkalien spalten die Chlorogensäure in Kaffeesäure und Chinasäure nach der Gleichung:



5) Bei der Acetylrirung entsteht die Pentacetylhemichlorogensäure,  $C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5$ . Schmelzp.  $180,5-181^\circ$ .

6) Die Hemichlorogensäure wurde als Anilinsalz isolirt vom Schmelzp.  $173^\circ$  und mit dem chlorogensauren Anilin verglichen.

7) Die Umwandlungen der Chlorogensäure finden ihren Ausdruck in folgender Structurformel:



8) In den Kaffeebohnen ist ein Pectinstoff vorhanden, welcher bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und bei der Hydrolyse neben Galactose eine Pentose liefert.

9) Es wurde eine neue krystallisirte Säure aus Kaffee isolirt. Zusammensetzung:  $C_{34}H_{54}O_{15}$ , Schmelzp.  $255^\circ$ , welche ich mit dem Namen Coffalsäure belegt habe.

10) Die Coffalsäure spaltet mit Säuren und Alkalien Isovaleriansäure ab.

11) In den Liberiakaffeebohnen fand ich eine Oxydase, welche mit dem chlorogensauren Kalicoffein Färbung giebt.

12) Die Kaffeegerbsäure früherer Autoren ist kein chemisch einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Chlorogensäure, Coffalsäure und anderen Substanzen.

---