

Das Tetranitroanthraflavon und die Trinitrooxybenzoësäure sind demnach, von den geringen Mengen nicht zu untersuchender Nebenprodukte abgesehen, die einzigen Hauptprodukte der Einwirkung der Salpetersäure auf Anthraflavon, und letztere Verbindung entsteht aus der ersteren, wie ich mich durch einen directen Versuch überzeugt habe. Kocht man nämlich das Tetranitroprodukt längere Zeit (bis man nicht mehr die Abscheidung von Nadeln bemerkt) mit starker Salpetersäure, so findet man dasselbe vollständig in Trinitrooxybenzoësäure umgewandelt, die durch alle Eigenschaften, Darstellung der Salze u. s. w. als solche constatirt wurde.

Pikrinsäure, die sich aus der Chrysamminsäure mit Salpetersäure bildet, konnte ich nicht nachweisen, obwohl letztere aus der Chrysophansäure, die dem Anthraflavon nächst dem Isoalizarin am nächsten steht, erzeugt wird.

433. O. Rembold: Ueber einige Abkömmlinge der Ellagsäure.

(Eingegangen am 15. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ellagsäure mit Zinkstaub bis zur schwachen Rothgluth im Wasserstoffstrome erhitzt, liefert ein anfangs farbloses, später röthliches Destillat, aus welchem durch fractionirte Destillation im Wasserstoffstrome zwei Körper sich scheiden lassen. Die grössere Menge bildet der bei weniger hoher Temperatur übergehende farblose Körper, während gegen Ende des Erhitzens eine nur kleine Quantität eines dunkelrothen Körpers zu gewinnen ist. Dieser scheint nur das Produkt der Einwirkung höherer Temperatur auf den farblosen Körper zu sein, denn er entsteht auch bei der Destillation des sorgfältig gereinigten ersteren Körpers gegen Ende immer wieder. Die Gesammtausbeute an diesen Körpern betrug gegen 10 pCt. der angewendeten Ellagsäure. Beide Körper sind Kohlenwasserstoffe; die gewonnenen Mengen reichten nur aus, um den farblosen Körper einer genügenden Untersuchung zu unterziehen.

Dieser erscheint in krystallinischen, blättrigen Aggregaten, hat einen Schmelzpunkt von 88° , beginnt in der Retorte bei 252° zu sieden und erreicht hierbei unter Röthlichwerden 295° ¹⁾, ist in Eisessig, Benzol, Aether, heissem Alkohol, minder in kaltem Alkohol löslich. Diese Lösungen fluoresciren nicht, die Fluorescenz in Benzol stellt sich nur ein, wenn der farblose Körper durch den oben erwähnten rothen Körper verunreinigt ist. Obwohl der Schmelzpunkt

¹⁾ Die Siedepunktbestimmung konnte nicht genauer ausgeführt werden, da die Gesamtmenge des zu Gebote stehenden Körpers nur circa 8 Gramm betrug.

88° ist, so beginnt beim Darüberleiten von Wasserstoff schon bei 60° eine schwache Sublimation, es sammeln sich an den kühleren Stellen der Röhre grössere dünne, schillernde Blättchen an. Bei der Elementaranalyse gehen leicht unzersetzte Antheile in das Chlorcalciumrohr über, wie durch nachheriges Erwärmen des Chlorcalciums nachgewiesen werden kann, weshalb die Analysen schwierig und mit besonderer Sorgfalt auszuführen sind. Die gefundenen Zahlen waren: C = 93.8, H = 5.9; C = 93.9, H = 6.4; C = 94.1, H = 6.1; C = 94.1, H = 6.2; C = 93.9, H = 5.5.

Die zunächst in Betracht kommenden Formeln $C_{14}H_{10}$ und $C_{14}H_{12}$ verlangen: die erstere C = 94.38, H = 5.6, die letztere C = 93.33, H = 6.66; es sprechen daher unzweifelhaft die Zahlen für die erstere der beiden Formeln. Die Frage, ob der Körper wirklich die durch obige Zahlen ausgedrückte Molekulargrösse besitze, wurde durch eine Bestimmung der Dampfdichte entschieden, welche die Formel $C_{14}H_{10}$ bestätigt. Diese Bestimmung, nach der Methode von Dumas im Olbade bei 330 ausgeführt, ergab: gefunden 5.98, berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}$, 6.16.

Es ist der Körper somit isomer mit Tolan, Phenanthren, Anthracen, und da ich ihn ursprünglich für Phenanthren hielt, verwendete ich die vorrätige Menge, um nach der für das Phenanthren gültigen Weise das Chinon und die Pikrinsäureverbindung zu gewinnen. (S. Gräbe, Annalen d. Ch. u. Ph. 1873 B. 167.) Für die Darstellung des Chinons wurde der Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst und mit in Eisessig gelöster Chromsäure Stunden lang erwärmt, wobei viel unveränderte Substanz in den Kühler sublimirt und sich nur eine sehr kleine Menge eines röthlichen Produktes bildet, das zum Unterschiede von Phenanthrenchinon sich in frisch bereitetem, sauren schwefligsaurem Natrium fast gar nicht löste. Die darin nicht gelöste Masse war noch reich an unverändertem Kohlenwasserstoff. Durch Destilliren oder Umkrystallisiren in Alkohol oder Eisessig gelang es mir bisher nicht, das Oxydationsprodukt für die Analyse hinlänglich rein zu erhalten.

Ebenso verschieden vom Phenanthren, wie gegen Chromsäure, verhielt sich der Kohlenwasserstoff gegen Pikrinsäure. Die kalien gesättigten Lösungen beider in Alkohol von 95 pCt. ergaben beim Vermischen von 51 Theilen der Kohlenwasserstofflösung mit 18 Theilen der Pikrinsäurelösung (nach Graebe) keinen Niederschlag, und es schieden sich bei langsamem Verdunsten die ursprünglichen Körper neben wenigen, orangefarbigem Nadeln wieder aus.

Es ist somit, wie ich glaube, durch den verschiedenen Schmelzpunkt und Siedepunkt, den Mangel an Fluorescenz in Benzollösung, das abweichende Verhalten gegen Chromsäure und Pikrinsäure zur

Genüge bewiesen, dass der Körper ein von Phenanthren verschiedener ist, den ich Ellagen zu nennen vorschlage.

Es ist bemerkenswerth, dass aus einem Derivate der Gallussäure, welche, wie bekannt, auch Ruffigallussäure und weiter Anthracen liefert, ein Kohlenwasserstoff erhalten wird, der von Anthracen verschieden ist, zumal wenn man bedenkt, dass auch Oxybenzoësäure und Dioxybenzoësäure Anthracenabkömmlinge zu erzeugen vermögen. Es muss also bei der Bildung von Ellagsäure eine von den bekannten verschiedene Art der Condensation stattgefunden haben. Eine Ansicht über die Constitutionsformel des Ellagens auszusprechen, halte ich nach den vorliegenden Beobachtungen noch für verfrüht.

Der eingangs erwähnte rothe Körper bleibt noch längere Zeit nach dem Destilliren zähflüssig, und erstarrt endlich zu einer homogenen, durchscheinenden, spröden Masse, die bei $65-70^{\circ}$ erweicht und erst oberhalb 360° siedet. Er ist in Benzol, Aether, Eisessig, in heissem, minder in kaltem Alkohol löslich. Die Elementaranalyse ergab $C = 94.7$, $H = 5.6$, woraus ich nur so viel ableiten will, dass der Körper noch ein Kohlenwasserstoff und nicht ein sauerstoffhaltiger Körper ist. Seinen Eigenschaften nach dürfte er ein Polymeres des Ellagens sein.

Wenn man Ellagsäure mit Natriumamalgam unter Zusatz von so viel Kalilauge, dass die Ellagsäure gelöst wird, $1\frac{1}{2}-2$ Stunden lang erhitzt, so fällt beim Ansäuern nichts mehr heraus. Das ätherische Extract liefert einen in Wasser leicht löslichen Antheil (A) und einen in Wasser, besonders bei Zusatz von etwas Salzsäure, schwerer löslichen Antheil (B). Letztere Masse, durch Umkrystallisiren gereinigt, ergibt einen farblosen Körper, der in meistens sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, die unter dem Mikroskop keine Verunreinigung erkennen lassen, und der zum Unterschied von Ellagsäure und allen anderen Hydroprodukten derselben mit Eisenchlorid eine anfangs grüne, dann hell weinrothe Färbung zeigt, welche nach einiger Zeit an der Luft in eine schmutzig bräunliche übergeht. Er ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die wässerigen Lösungen werden an der Luft bald schmutzig verfärbt. Er schmilzt gegen 300° , nicht ohne sich vorher tief gebräunt zu haben, und giebt hierauf nicht mehr die oben erwähnte rothe Eisenreaction. Obwohl alle Eigenschaften für einen reinen Körper zu sprechen scheinen, gaben die Analysen doch keine scharfen Zahlen. Er verliert nur schwer sein Krystallwasser und verändert im Luftbade schon bei 120° seine Farbe, weshalb er im Wasserstoffstrome getrocknet wurde. Oberhalb 195° wird er auch da bräunlich; bei 145° beginnt eine spurenweise Sublimation, so dass die genaue Bestimmung des Krystallwassers nicht möglich ist. Wenn man ihn 5—6 Stunden lang im

Wasserstoffstrome bei 150° trocknet, bis das Gewicht nicht mehr merklich abnimmt, so zeigt sich ein Verlust von 9 pCt. Krystallwasser und die Elementaranalyse des getrockneten Körpers liefert: C = 60.6, H = 3.2; C = 60.4, H = 3.16, während bei 195° getrocknet, schon C = 62.89, H = 3.3, und bei 160°, durch 14 Stunden getrocknet, C = 62.3, H = 3.2 gefunden wurde.

Von den Körpern, die für diese Zahlen ausgerechnet werden können, kommt nach Art der Reaction am meisten $C_{14}H_8O_6$ in Betracht, welches C = 61.8, H = 2.9 verlangt. Man sieht, dass die Analysen der bei 160° getrockneten Substanz sich den Zahlen nähern, während bei 195°, bei welcher Temperatur der Körper missfarbig wurde, C = 62.89 erhalten wurde.

Der Körper wird bei Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden leicht oxydirt und es liessen sich keine Salze gewinnen. Durch Einschliessen in eine Glasröhre mit Chloracetyl und Erhitzen auf 100° erhält man, nach Verjagen des überschüssigen Chloracetyls und Krystallisiren aus Alkohol eine in Wasser nicht lösliche und keine Eisenreaction mehr zeigende Verbindung. Die Analyse ergab C = 60.8, H = 3.4. Die Acetylverbindungen von $C_{14}H_8O_6$ verlangen für Mono-, Di-, Triacetyl: C = 61.1, H = 3.18; C = 60.67, H = 3.37; C = 60.3, H = 3.5. Es ist somit die Acetylverbindung auf die vermuthete Säure $C_{14}H_8O_6$ zu beziehen, am wahrscheinlichsten ist sie ein Diacetylprodukt.

Der in Wasser leicht lösliche Autheil des ätherischen Extractes (A) enthält an der Luft noch leichter zersetzliche Substanzen, als der eben beschriebene Körper ist. Man gewinnt durch wiederholtes Ausziehen mit Aether, Einengen des Aethers und Verdampfen des Restes in der Glocke, bei Zusatz von etwas Salzsäure, einen krystallinischen Körper von blassgelber Farbe, der mit Eisenchlorid nur eine schmutzig blassbraune Farbenreaction zeigt. Beim Versuch, denselben aus Wasser umzukrystallisiren, wurde er schnell bräunlich. Die Bestimmung des Krystallwassers ergab ebenfalls Differenzen mit dem früher beschriebenen Körper B, die Analysen gaben keine brauchbare Zahlen, das Acetyliren gelang nicht.

Bei dem Gewinnen der erwähnten Substanzen durch Ausschütteln mit Aether wurde die auszuschüttelnde Flüssigkeit immer dunkel, und bei längerem Ausschütteln auch die vereinigten ätherischen Extracte bräunlich; es wurde daher der Versuch gemacht, durch abermaliges Behandeln mit Natriumamalgam ohne Zusatz von Kalilauge das ätherische Extract zu entfärben. Bei diesem Versuche erhielt ich nach Ansäuern und Ausschütteln mit Aether nicht die oben erwähnte Substanz B mit rother Eisenreaction, sondern einen von mir schon einmal als Derivat der Gallussäure beschriebenen Körper, der blass grünlichgelb in seideglänzenden, verfilzten Nadeln erscheint, der in

Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist, und dessen Krystalle unter dem Mikroskope Aehnlichkeit mit dem Körper B besitzen. Es ist $C_{14}H_{10}O_7$; bei 120° getrocknet, giebt er $C = 57.8$, $H = 3.5$, berechnet $C = 57.93$, $H = 3.44$. Er giebt mit Eisenchlorid eine blaue, hierauf grüne Färbung und ist in etwas grösseren Mengen vom Körper B leicht zu unterscheiden. Die Acetylirung misslang durch Springen der Röhre. Durch Behandlung des Körpers B mit Natriumamalgam lässt er sich nicht gewinnen; B liefert dann immer wieder ein ätherisches Extract, das mit Eisenchlorid die rothe Farbenreaction giebt.

Es wurde noch der Versuch gemacht, vielleicht durch Nichtanwendung von Kalilauge den Körper aus Ellagsäure zu gewinnen. Nimmt man Aetznatron, in welchem sich Ellagsäure ebenfalls löst, so erhält man nun wirklich durch Hydriren beide Körper, makroskopisch von einander zu unterscheiden, überwiegend jedoch B; ein Lösungsmittel, um beide Körper bequem von einander zu trennen, habe ich bisher nicht gefunden. Eine Beimengung dieses Körpers zu B erklärt auch vollständig die Differenzen in den Analysen des Letzteren. Für die Benennung schlage ich, im Hinblick auf die charakteristische Eisenreaction und auf das Entstehen durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi für $C_{14}H_8O_6$ den Namen Rufo-Hydro-Ellagsäure und für $C_{14}H_{10}O_7$ den Namen Glauko-Hydro-Ellagsäure vor.

Die Reihe der durch Hydrirung aus der Ellagsäure zu gewinnenenden Körper ist hiermit nicht erschöpft. Die durch Aether nicht zu extrahirende Substanz bildet den grösseren Theil; ihre leichte Zersetzlichkeit vereitelten meine Bemühungen, sie in reinem Zustande zu isoliren.

Ich glaube noch erwähnen zu sollen, dass, wenn ich die mit Natriumamalgam behandelte Ellagsäure anstatt mit Salzsäure mit Schwefelsäure ansäuerte, in dem in Wasser leichter löslichen Theile A des ätherischen Extractes die Farbenreaction der Protocatechusäure gegen Eisenchlorid beobachtet wurde. — Einige Male erhielt ich ausserdem Spuren eines nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslichen Körpers, der gar keine Eisenreaction darbot, aber in zu geringen Mengen auftrat, um bestimmt werden zu können.

Das Auftreten des Körpers $C_{14}H_{10}O_7$ spricht schliesslich dafür, dass die von mir verwendete Ellagsäure, welche aus der Granatbaumrinde durch Behandeln des Decoctes mit Schwefelsäure und Trennen der Ellagsäure von einem gleichzeitig auftretenden Phlobaphene(?) mittelst Soda und Alkohol erhalten war, mit der aus Gallussäure zu gewinnenden identisch ist.

Da ich nur eine kleine Menge (200 Gramm) Ellagsäure zu verarbeiten in der Lage war, mögen die theilweisen Unvollständigkeiten der Arbeit entschuldigt werden.