

214. L. Barth u. G. Goldschmiedt: Ueber die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub.

[Der kais. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 28. Febr. 1878.]
(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Rembold¹⁾ hat zuerst in dem Laboratorium des Einen von uns Ellagsäure über Zinkstaub destillirt und dabei vornehmlich einen Kohlenwasserstoff erhalten, den er Ellagen nannte und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{14}H_{10}$ ausgedrückt wurde. Da derselbe nicht mehr in der Lage war, die Untersuchung fortzusetzen, so haben wir, zunächst zu dem Zwecke um Anhaltspunkte für die Aufstellung einer Structurformel dieses interessanten Kohlenwasserstoffs zu gewinnen, das Studium desselben wieder aufgenommen.

Nachdem wir eine grössere Quantität desselben, sowie mehrere seiner Derivate dargestellt hatten, führte uns ein genauer Vergleich der Eigenschaften dieser Verbindungen mit denen bekannter Kohlenwasserstoffe zur Ansicht, dass das Ellagen identisch sei mit dem zuerst von Berthelot entdeckten Fluoren und diese Ansicht wurde durch weitere Versuche als die richtige bewiesen.

Abgesehen von den verschiedenen Untersuchungen von Barbier²⁾, Gräbe³⁾, Fittig⁴⁾, de la Herpe und van Dorp⁵⁾, Anschütz und Schultz⁶⁾, ist zuletzt eine ausführliche Arbeit über Fluoren (Diphenylenmethan) von Schmitz⁷⁾ in Aussicht gestellt worden, weshalb wir uns auf die kurze Mittheilung der bis dahin erhaltenen Resultate beschränken und vorläufig die Bearbeitung dieses Gegenstandes nicht weiter fortsetzen wollen.

Die Ellagsäure wurde nach dem Verfahren von Löwe⁸⁾ aus Dividivischoten (*Caesalpinia coriaria*) gewonnen. Dasselbe besteht darin, dass die zerkleinerten Schoten mit kaltem Weingeist digerirt, die alkoholische Lösung verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen wird. Es scheidet sich eine beträchtliche Menge noch bräunlich gefärbter Ellagsäure ab, die durch Waschen mit Weingeist heller wird. In der wässrigen, von der Ellagsäure abgezogenen Lösung befindet sich noch Ellagengerbsäure, die nach Löwe beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 110° sich theilweise in Ellagsäure umwandelt. Da wir mit so grossen Quantitäten zu thun hatten, dass

1) Diese Berichte VIII, 1494.

2) Annales de chimie et de physique (5) VII, 479.

3) Annalen d. Chem. u. Pharm. CLXXIV, 194 u. diese Berichte VII, 1625.

4) Diese Berichte VI, 187.

5) Ebendasselbst VIII, 1048.

6) Ebendasselbst IX, 1400.

7) Ebendasselbst X, 2144.

8) Zeitschrift für analyt. Chemie XIV, 35.

ein Arbeiten unter erhöhtem Drucke sehr unangenehm und zeitraubend gewesen wäre, so versuchten wir die Umwandlung der Gerbsäure auf folgende Weise. Die genannte wässrige Lösung wurde zum Syrupe abgedampft, die Masse dann mit heissem Wasser behandelt und vom Ungelösten filtrirt. Das auf dem Filter gebliebene, mit heissem Alkohol erschöpfend ausgewaschen, ist ziemlich reine Ellagsäure. Die Menge derselben ist viel beträchtlicher, als die der ersten Ausscheidung. Aus 30 Kilo Dividivi erhielten wir beispielsweise 255 Gr. aus der alkoholischen und nahezu 1 Kilo aus der wässrigen Lösung. Wir bemerken, dass die letztere schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur neuerdings gewisse Mengen Ellagsäure abscheidet. Man könnte daher in Zukunft die Anwendung von Alkohol ganz umgehen. Dieses Verfahren ist demjenigen gegenüber, welches Rembold bei der Granatwurzelrinde noch anwenden musste, sowohl hinsichtlich der Ausbeute, als auch in Betreff des Zeitaufwandes ein ausnehmend vortheilhaftes.

Die so gewonnene Ellagsäure wurde getrocknet mit der fünfzehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt und partienweise in weiten Glasröhren im Wasserstoffstrom erhitzt. Die Erscheinungen verliefen der Beschreibung von Rembold analog. Von wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist die sorgfältige Regulirung der Temperatur, welche kaum schwache Rothgluth sein darf. Bei einiger Uebung gelingt es ziemlich leicht die Ausbeute auf 25—30 pCt. zu steigern. Die Bildung des von Rembold erwähnten rothen Körpers beobachteten wir auch, jedoch in ziemlich untergeordnetem Maasse; ausserdem waren bei jedem Versuche Spuren von Diphenyl entstanden, die leicht an dessen charakteristischen Geruch erkannt werden konnten.

Das Rohprodukt wurde gesammelt und in siedendem Alkohol aufgenommen, wobei der genannte rothe Körper als weiche, schmierige Masse grösstentheils ungelöst zurückbleibt. Die Lösung schied nach dem Erkalten schwach röthlich gefärbte Blättchen aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren und Destillation gereinigt wurden. Dieselben waren dann vollkommen farblos, zeigten einen Schmelzpunkt von 113° , der sich auch nicht änderte, als die Substanz bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrom sublimirt wurde¹⁾. Die Beobachtungen über Löslichkeit und Fluorescenz derselben stimmen mit den Angaben Rembold's ganz überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}$
C	94.05	93.97
H	6.44	6.03

¹⁾ Hrn. Prof. Oser, der in einer anderen Richtung die Ellagsäure in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und zur Controlle das Ellagen nach Rembold dargestellt hat, verdanken wir die freundliche Mittheilung, dass er an diesem sorgfältig gereinigten Kohlenwasserstoffe den Schmelzpunkt 113° beobachtet habe, was wir zur Wahrung seiner Priorität hier ausdrücklich hervorheben wollen.

Die Dampfdichtenbestimmung, im Schwefeldampfe ausgeführt, führte zur Dichte:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}$
D	5.66	5.78

Pikrinsäureverbindung. Rembold erhielt bei dem Versuche eine Prikrinsäureverbindung in der bei dem Phenanthren angewendeten Weise darzustellen, den er vorzugsweise zur Vergleichung des Ellagens mit dem Phenanthren anstellte, nur eine sehr geringe Menge orangefarbiger Nadeln, während die Hauptmasse der Substanzen sich unverbunden wieder abschieden. Bei Beobachtung der gleichen Verhältnisse hatten wir denselben Erfolg. Wenn man aber die Lösung des Kohlenwassertoffs in Alkohol in möglichst concentrirter Form zu einer ungefähr äquivalenten Menge, ebenfalls gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung giebt und dann noch einen Theil des Lösungsmittels verdampft, so erhält man eine dickflüssige, rothe Masse, welche beim Erkalten zu einem Brei orangegelber, compacter Nadeln erstarrt. Dieselben wurden mittelst der Bunsen'schen Pumpe abgesaugt, mit möglichst wenig Alkohol gewaschen und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt, sowie der der Fluorenpikrinsäure Barbier's bei 81° .

Bei der Zerlegung mit Ammoniak zeigte die Verbindung folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}, C_6H_3(NO_2)_3O$
Kohlenwasserstoff	41.8	42.1
Pikrinsäure . .	58.6	57.9

Bromverbindung. Löst man den Kohlenwasserstoff in Chloroform und versetzt mit Brom, so findet sofort starke Bromwasserstoffentwicklung statt; sobald diese bei Gegenwart überschüssigen Broms aufhört, verdunstet man im Wasserbade; es bleiben Krystalle zurück, die mit sehr wenig eines gelben Oeles getränkt sind. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Benzol erhält man sie rein. Aus concentrirten heissen Lösungen von Alkohol oder Benzol fällt die Bromverbindung in Gestalt kleiner, ganz weisser, atlasglänzender Blättchen, aus verdünnten scheidet sie sich beim Stehen in grossen, prachtvollen, durchsichtigen Tafeln ab. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Aether, leichter in Benzol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei 165 – 166° . Barbier fand für Dibromfluoren 166 – 167° . Eine Brombestimmung führte zu den dieser Verbindung entsprechenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_5Br_2$
Br	49.78	49.38

Unzweifelhaft geht die Identität dieser Bromverbindung mit dem Dibromfluoren aus einigen Winkelmessungen hervor, die Hr. v. Lang

an derselben vorzunehmen die Güte hatte und die vollkommen mit den entsprechenden Neigungswinkeln übereinstimmen, die Bouchardat an Barbier's Präparat beobachtete. Die Krystalle sind monoklinisch.

	v. Lang	Bourhardat
0 P : ∞ P ∞	102° (appr.)	102.10°
∞ P2 : 0 P	94.58°	94.55°
∞ P2 : ∞ P2	132.54°	132.42°

Nitroverbindung. In concentrirter Salpetersäure löst sich der Kohlenwasserstoff in der Kälte zunächst nicht auf, beim Kochen schmilzt er zu einem rothen Oele, welches dann fast momentan unter Entweichen rother Dämpfe in Lösung geht. Entfernt man in diesem Momente vom Feuer, so erstarrt die Flüssigkeit eben so schnell zu einem Brei feiner, kaum gelblich gefärbter, verfilzter Nadeln. Sie lösen sich sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Am leichtesten können sie aus concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt, durch Absaugen mit der Pumpe und nachheriges Trocknen über Kalk gereinigt werden. Beim Erhitzen fangen sie schon unter 200° an sich braun zu färben und schmelzen bei 255—260° unter stürmischer Zersetzung.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der des Dinitrofluorens:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8(NO_2)_2$
C	60.93	60.97
H	3.52	3.13
N	11.24	10.93

Vergleicht man die hier mitgetheilten Resultate mit dem aus der Literatur über Fluoren respective Diphenylenmethan bekannten, so er giebt sich unzweifelhaft die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe; nur bei den Nitroverbindungen zeigen sich erhebliche Differenzen, was eine Erklärung darin findet, dass Barbier seine Dinitroverbindung nicht frei von Monoderivat hatte. Es geht dies mit Sicherheit schon aus dessen Analysen hervor. Auch die Analysen Rembold's passten entschieden besser zu der Formel $C_{13}H_{10}$ als zu $C_{14}H_{10}$. Die irrigen Angaben Rembold's bezüglich des Schmelzpunktes und der Pikrinsäureverbindung, erklären sich leicht aus dem Umstande, dass derselbe nur wenig Material zur Verfügung hatte (ca. 8 Gr.), daher den Körper nicht von absoluter Reinheit erhalten und seine Derivate nicht studiren konnte. Ueberdiess ist bei Rembold für die Wahl der Formel $C_{14}H_{10}$ der Umstand entscheidend gewesen, dass für diese Zusammensetzung nebst den Analysen auch die Entstehung aus der gleich viel C enthaltenden Ellagsäure zu sprechen schien.

Wir bemerken ausdrücklich, dass wir eine kleine Probe Ellagsäure aus Granatwurzelnende neuerdings über Zinkstaub destillirt und

den erhaltenen Kohlenwasserstoff als vollkommen identisch mit dem vorstehend beschriebenen gefunden haben, wodurch der Einwand beseitigt erscheint, dass etwa Ellagen aus Ellagsäure von anderer Abstammung, dennoch verschieden von Fluoren sein könne.

Wir führen noch an, dass wir aus unserem Kohlenwasserstoff eine Sulfosäure und daraus in der Kalischmelze ein krystallirtes, wahrscheinlich phenolartiges Produkt erhalten haben, dass wir aber, wie schon bemerkt, die weitere Untersuchung desselben, sowie die anderer Derivate und des rothen Nebenproduktes bei der Zinkstaubreaction, einstweilen bis zur Publication der Arbeiten von Schmitz aufgegeben haben.

Die verhältnissmässig niedere Temperatur, bei welcher Fluoren aus Ellagsäure entsteht und die relativ sehr grosse Ausbeute daran, schienen darauf hinzudeuten, dass dasselbe in einfacher genetischer Beziehung zur Ellagsäure stehe, und dass an der Hand dieser Reaction eine Aufklärung über die Structur dieser eigenthümlich constituirten Verbindung gewonnen werden könne. Wir halten es noch für verfrüht eine bestimmte Ansicht in dieser Beziehung auszusprechen und behalten uns speciell eine nähere Untersuchung der Ellagsäure zur Klärung dieser Verhältnisse vor.

Wir möchten jetzt nur darauf hinweisen, dass die Bildung von Ellagsäure und Fluoren einerseits, die von Ruffgallussäure und Anthracen andererseits, gewisse Aehnlichkeiten zeigen, indem, wie es scheint, bei ersterer Reaction der Condensationsvorgang unter Mitwirkung nur einer Carboxylgruppe aus zwei Gallussäuremolekülen (unter gleichzeitiger diphenylartiger Bindung der beiden Benzolkerne), bei der letzteren dagegen unter Heranziehung beider Carboxyle verläuft.

215. Guido Goldschmiedt: Ueber die Zersetzungsprodukte eines Ammoniakgummiharzes aus Marokko durch schmelzendes Kalihydrat.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 14. Februar 1878.]
(Eingegangen am 10. April; verles. in der Sitzung von A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurde mir von Hrn. Prof. Vogel ein aus der marokkanischen Abtheilung der Wiener Weltausstellung herrührendes Ammoniakgummiharz übergeben, welches von einer bisher nicht mit Bestimmtheit eruirten Umbellifere (*Ferula tingitana?*) abstammt und dessen von den des persischen Harzes abweichende pharmakognostische Eigenschaften es der Mühe werth erscheinen liessen, festzustellen, ob sich auch chemisch eine Verschiedenheit gegenüber der in dieser Richtung bereits untersuchten Sorte werde beobachten lassen.