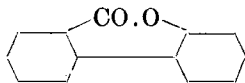


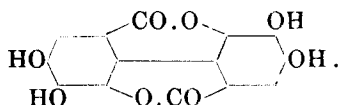
## 46. C. Graebe: Ueber die Constitution der Ellagsäure.

(Eingegangen am 30. December 1902.)

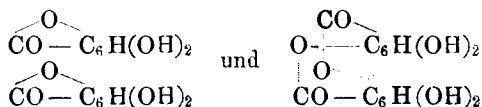
Im Anschluss an die Arbeit von Schestakow und mir<sup>1)</sup> über Biphenylmethylolid,



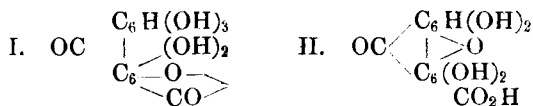
hatte ich mir die Frage vorgelegt, ob sich von demselben nicht, ebenso wie von dem isomeren Xanthon, gefärbte Oxyderivate herleiten, doch war es nicht leicht, die entsprechenden Verbindungen darzustellen. Ich bin nun zu der Ansicht gelangt, dass in der gelb gefärbten Ellagsäure,  $C_{14}H_6O_8$ , ein derartiger Körper vorliegt. Wie ich weiter unten begründen werde, nehme ich für die Ellagsäure folgende Formel an:



Diese ist, meinem Urtheil nach, die einzige, welche die Bildungsweisen wie das Verhalten befriedigend erklärt. Hiernach enthält die Ellagsäure zweimal die Atomgruppe, welche für das Biphenylmethylolid charakteristisch ist; man kann sie daher als Tetraoxybiphenyldimethylolid oder auch als Dilacton der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure bezeichnen. H. Schiff<sup>2)</sup> hatte schon ähnliche Formeln,



in Betracht gezogen, aber in derselben Abhandlung die erstere der von Barth und Goldschmiedt aufgestellten Formeln I und II für die wahrscheinlichere erklärt.



Nachdem Barth und Goldschmiedt<sup>3)</sup> gefunden hatten, dass beim Glühen von Ellagsäure mit Zinkstaub, neben etwas Biphenyl, wesentlich Fluoren gebildet wird, betrachteten sie die Ellagsäure als

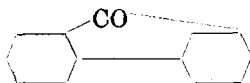
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **284**, 306 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **12**, 1534 [1879].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **12**, 1253 [1879].

ein Derivat des Fluorenon, entsprechend den Formeln I oder II. Seitdem ist in den Lehr- und Hand-Büchern, soweit überhaupt eine Constitutionsformel für Ellagsäure angegeben wird, entweder die erstere oder die zweite angenommen worden, und zwar meist Formel II, da Goldschmiedt und Jahoda<sup>1)</sup> festgestellt hatten, dass sich nur vier Acetyle oder Benzoyle in die Ellagsäure einführen lassen. Diese Chemiker haben jedoch schon darauf hingewiesen, dass die Frage über die Structur der Ellagsäure noch der Aufklärung bedarf.

Als Barth und Goldschmiedt ihre Formeln aufstellten, war die Stellung der Hydroxyle in der Gallussäure noch nicht ermittelt. Sucht man auf Grund der Constitution der Gallussäure die Formeln I und II zu entwickeln, so ergibt sich, dass die Ellagsäure sich von einem Fluorenon:



herleiten müsste. Die Bildung eines derartigen Ringes widerspricht nun allen bisherigen Erfahrungen und lässt sich auch räumlich nicht durchführen, wenn man annimmt, dass die Kohlenstoffe des Benzols entsprechend dem Kekulé'schen Hexagon gruppirt sind. Sollte aber trotzdem ein derartiges Fluorenonderivat existiren, so dürfte es beim Glühen mit Zinkstaub nicht das bekannte Fluoren liefern; es müsste ein isomerer Kohlenwasserstoff entstehen. Aber noch andere Gründe sprechen gegen die Formeln I und II. Ellagsäure wird selbst bei 200° nicht durch Jodwasserstoff verändert, während die aromatischen Ketone durch dieses Reagens reducirt werden<sup>2)</sup>. Auch die physikalischen Eigenschaften der Ellagsäure stehen mit der Annahme, dass sie ein Fluorenonderivat sei, im Widerspruch. Ellagsäure ist nur hellgelb gefärbt, müsste aber als ein Tetraoxyderivat des Fluorenon eine ganz intensive Farbe besitzen, da das Fluorenon stark gelb ist und die Monooxyfluorenone intensiv roth sind. Um diese Widersprüche zu heben und nun den Nachweis zu liefern, dass die oben von mir aufgestellte Formel für die Ellagsäure die richtige ist, musste die Bildung von Fluoren bei der Reduction mittelst Zinkstaub aufgeklärt werden. Es ist mir dies nun durch eine erneuerte Untersuchung des Verhaltens von Biphenylmethylolid gegen Zinkstaub gelungen. R. Richter hatte angegeben, dass aus seinem Oxydiphenylenketon, dessen Identität mit Biphenylmethylolid Schestakow und ich nach-

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 13, 49 [1892].

<sup>2)</sup> Fluorenon wird, wie ich zum Vergleich festgestellt habe, schon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 127° Sdp. und amorphem Phosphor glatt reducirt. Aus 5 g Fluorenon wurden 4 g Fluoren erhalten.

gewiesen haben, beim Glühen mit Zinkstaub Biphenyl entsteht. Ich habe nun gefunden, dass Biphenylmethylolid beim Glühen mit Zinkstaub, neben Biphenyl und *o*-Methylbiphenyl, auch Fluoren liefert.

Da die Mengen des mir zur Verfügung stehenden Biphenylmethylolids zu gering waren, so konnte ich das hierbei erhaltene Product nicht, wie es von Rembold bei der Ellagsäure geschah, durch fractionirte Destillation reinigen. Mit Hülfe von Pikrylchlorid liess sich aber reines Fluoren in geringer Menge isoliren. Besser gelingt die Abtrennung des Fluorens in Form von Fluorenon. Das beim Glühen von Biphenylmethylolid mit Zinkstaub erhaltene, etwas röthlich gefärbte Product, welches zum grössten Theil erstarrte, wurde in Eisessig gelöst und während ein bis zwei Stunden mit Natriumbichromat am aufsteigenden Kühler gekocht. Dann wurde Wasser zugegeben und mit Wasserdampf abdestillirt; es ging ein gelb gefärbtes Product über. Behufs Trennung des Fluorenon von den unveränderten Kohlenwasserstoffen wurde dieses Product in Benzol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt; dann wurden beide Flüssigkeiten sorgfältig von einander getrennt. Die Schwefelsäure hatte eine dunkelrothe Farbe angenommen, und auf Wasserzusatz schied sich aus derselben eine gelbe Substanz aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, stimmte diese in allen Eigenschaften mit dem bekannten Fluorenon überein; der Schmelzpunkt lag bei 82—83°, und in concentrirter Schwefelsäure löste sie sich mit der charakteristisch rothen Farbe. Hierdurch ist also sicher bewiesen, dass beim Glühen mit Zinkstaub Fluoren auftritt. Es ist dies nicht auffallend, da auch Phtalid<sup>1)</sup> beim Glühen mit Zinkstaub reichlich Orthoxytol liefert, also gleichfalls die beiden Sauerstoffe des Lactonrings eliminirt werden. Das Biphenylmethylolid kann demnach ebenso gut Fluoren wie *o*-Methylbiphenyl liefern. Dass aus Ellagsäure relativ mehr Fluoren entsteht, dürfte auf das Vorhandensein zweier Lactonringe zurückzuführen sein. Ein Kohlenwasserstoff,  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{matrix} > \text{CH}_2$ , kann nicht entstehen, da er räumlich nicht möglich ist.

Die Auffassung der Ellagsäure als Tetraoxybiphenyldimethylolid erklärt auf's Einfachste die Bildung derselben aus Gallussäure wie aus Gallussäureester. Durch Oxydation entsteht zuerst Hexaoxybiphenyldicarbonsäure oder deren Ester, welche sich leicht in das Dilacton verwandeln. Ob die krystallisirte, zwei Moleküle Wasser enthaltende Ellagsäure als diese Dicarbonsäure aufzufassen ist, müsste noch specieller ermittelt werden. Auch darin besteht Analogie zwischen Ellagsäure und Biphenylmethylolid, dass aus den Lösungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 260 [1884].

in überschüssigem Alkali schon durch Kohlensäure die Lactone wieder gefällt werden. Die Ellagsäure scheidet sich in Form der gelb gefärbten Verbindung  $C_{14}H_4O_8Na_2$  und nicht als ein Salz der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure aus, während aus den alkalischen Lösungen des Biphenylmethylolids sich Letzteres als solches abscheidet. Jodwasserstoff reducirt weder die Ellagsäure noch das Biphenylmethylolid. Dass sich vier Acetylene in die Ellagsäure einführen lassen, wurde schon oben erwähnt. Barth und Goldschmiedt haben darauf hingewiesen, dass das Verhalten der Ellagsäure gegen Basen nicht für das Vorhandensein eines Carboxyls spricht.

Hiernach scheint mir vollkommen bewiesen, dass die Ellagsäure, entsprechend der oben entwickelten Formel, als das Dilacton der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure anzusehen ist. Ich beabsichtige, noch die methylirten Derivate derselben zu studiren und dann auch auf den aus dieser Säure erhaltenen, als Hexaoxybiphenylketon beschriebenen Körper  $C_{13}H_8O_7$  näher einzugehen. Vermuthlich entspricht er einem Pentaoxybiphenylmethylolid.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 47. C. Graebe und E. Martz: Ueber Synthese der Syringasäure und über Methylgallussäure.

(Eingegangen am 30. December 1902; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. F. Sachs).

Wie von Ullmann und Wenner<sup>1)</sup> zuerst mitgetheilt wurde, ist es zweckmässig, beim Methyliren der Phenole an Stelle von Jodmethyl Dimethylsulfat zu verwenden. Als Ergänzung zu älteren Arbeiten des Einen von uns über Methoxybenzoësäuren, haben wir begonnen, die Methylirung aromatischer Oxysäuren mittels Dimethylsulfat eingehend zu studiren. Hierbei haben wir auch die Gallussäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Bisher war aus derselben nur die Trimethyläthersäure mittels Jodmethyl dargestellt worden. Bequemer ist auch hier die Anwendung von Dimethylsulfat, welches man auf Gallussäure einwirken lässt, die in einer vier Molekülen entsprechenden Menge Aetznatron gelöst ist. Fast ebenso leicht, wenn auch mit geringerer Ausbeute, erhält man eine Monomethylgallussäure, wenn für ein Molekül Gallussäure nur zwei Moleküle Natronhydrat angewandt werden. Dagegen gelang es nicht, direct aus Gallussäure in analoger Weise eine Dimethyläthersäure darzustellen. Wird Gallussäure, die in drei Molekülen Aetznatron gelöst ist, mit Dimethylsulfat geschüttelt oder erwärmt, so wird sie in ein Gemenge von Mono-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2476 [1900].