

## Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure.

Von **Albert Cobenzl**.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Rembold (Berl. Ber. 1875, p. 1496) hat mehrere Versuche gemacht, die Constitution der Ellagsäure durch Behandlung derselben mit Natriumamalgam aufzuklären. Es gelang ihm auch wirklich mehrere Producte zu erhalten; er konnte aber dieselben wegen Mangel an Rohmaterial nicht genauer untersuchen.

Da nun mittlerweile die Constitution der Ellagsäure durch die Untersuchungen von Barth und Goldschmidt (Berl. Ber. 1879, p. 1237) bekannt geworden ist und ich in der Lage war über grössere Mengen Rohmaterials verfügen zu können, so glaubte ich, die Hydrirung der Ellagsäure wieder aufnehmen zu sollen.

Leider zeigte es sich, dass bei dieser Reaction vornehmlich braune, schmierige Zersetzungsproducte erhalten werden und die krystallisirten Körper, die dabei entstehen, nicht in jedem Falle und auch bei Verarbeitung von grossen Quantitäten Ellagsäure (nahezu ein Kilo) nur in so geringen Mengen gebildet werden, dass eine nähere Untersuchung derselben nicht durchgeführt werden konnte. Aus diesem Grunde mögen auch die lückenhaften Angaben der folgenden kurzen Mittheilung entschuldigt werden.

Ein Versuch, die Ellagsäure mit Zinn und Salzsäure, also in saurer Lösung, zu hydriren, schlug fehl, da sich dieselbe nicht in Lösung bringen liess. Ich war also genöthigt die Operation in alkalischer Lösung vorzunehmen, wobei, wie oben erwähnt, der missliche Umstand eintrat, dass die Hauptmasse der Ellagsäure eine weitergehende Zersetzung erleidet.

Vorerst ist zu bemerken, dass das Rohmaterial aus Divi-Divi durch folgendes vereinfachtes Verfahren dargestellt ward. 15 Kilo Schoten habe ich in einem eisernen Mörser gröblich zerstoßen, das feine Pulver von den Kernen und äusseren Hülsen abgesiebt und mit Wasser mehrmals einige Tage hindurch digerirt, die wässerige Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure oder Galläpfel-aufguss zur Syrupdicke eingedampft, mit kochendem Wasser versetzt und die ausgeschiedene Ellagsäure abfiltrirt. Die unreine Säure kochte ich bis zur Erschöpfung zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und verwendete sie so zu den Versuchen. Auf diese Art erhielt ich zwischen 6 und 7 Procent noch etwas bräunlich gefärbter Substanz.

Alle Operationen wurden am Rückflusskühler unter sorgfältigster Vermeidung von Luftzutritt gemacht.

1. Durch Behandeln von Ellagsäure mit der gleichen Menge Natrium (als 4% Amalgam) durch 3 Stunden erhielt ich in ganz geringer Menge einen Körper, dessen Reactionen mit Eisenvitriol etc. und Aussehen übereinstimmen mit denen eines Körpers, den Rembold (oben citirte Abhandlung) auch auf ähnliche Weise erhalten hatte. Seine Analysen passen auf die Formel  $C_{14}H_{10}O_7$ . Er krystallisirt in seidenglänzenden gelblichen Nadeln und gibt mit Eisenvitriol eine schöne blaue Färbung.

2. Bei der 24 Stunden lang dauernden Behandlung von Ellagsäure mit der gleichen Menge Natriums erhielt ich nach dem Ansäuern, Ausschütteln und Abdestilliren des Äthers eine gelbbraune mit Krystallen untermengte Masse, die mit kaltem Wasser behandelt, sich in zwei Partien theilen liess. Es blieben feine weisse Nadeln zurück (Substanz *A* circa 2 Proc.) und in Lösung ging die Schmiere nebst einer zweiten leichter löslichen Substanz *B* (auch ungefähr 2 Proc.). Beide wurden mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei zu bemerken, dass *A* leicht weiss zu erhalten war, *B* hingegen immer etwas dunkel blieb. Beide geben mit Eisenchlorid eine weinrothe auf Zusatz von kohlen-saurem Natron grün werdende Farbe, reagiren sauer und lassen sich bei 100° bis zu constantem Gewichte trocknen. Der Körper *A* lässt sich aus der Lösung in Alkali mit Salzsäure unverändert wieder ausfällen. *B* hat Rembold in seiner Abhandlung auch beschrieben, konnte aber denselben nicht rein erhalten.

Er lässt sich unverändert in schönen goldgelb glänzenden Nadeln sublimiren.

Bei der Verbrennung gaben die bei 100° getrockneten Substanzen

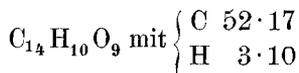
I 0·2757 Gr. der Substanz *A* gaben 0·5270 Gr. Kohlensäure und 0·0887 Gr. Wasser,

II 0·2354 Gr. von *A* gaben 0·4532 Gr. Kohlensäure und 0·0755 Gr. Wasser,

in Procenten

	I	II
C	52·50	52·12
H	3·56	3·57

Daraus rechnet sich die Formel (unter Beibehaltung von C<sub>14</sub>)



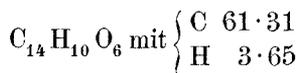
I 0·3121 Gr. der Substanz *B* gaben 0·6973 Gr. Kohlensäure und 0·0984 Gr. Wasser,

II 0·1640 Gr. der sublimirten Substanz *B* gaben 0·3681 Gr. Kohlensäure und 0·0515 Gr. Wasser,

in Procenten

	I	II
C	60·94	61·22 (sublimirt)
H	3·49	3·49

Berechnet man eine Formel, so erhält man



3. Als ich weiter Ellagsäure mit der doppelten Menge Natrium 48 Stunden hydriert hatte, erhielt ich eine Substanz (circa 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), die sich durch die Reactionen, Zinkstaubdestillation und Verbrennung als Hexaoxydiphenyl und zwar als das von Barth und Goldschmidt (Berl. Ber. 1879, p. 1237) mit  $\gamma$  bezeichnete erwies. Dasselbe gibt mit Kalilauge eine rothe durch Schütteln grün werdende Farbenreaction.

Bei der Analyse gaben

- I 0·3349 Gr. Substanz 0·7024 Gr. Kohlensäure und 0·1244 Gr. Wasser.  
 II 0·3575 Gr. Substanz 0·7524 Gr. Kohlensäure und 0·1313 Gr. Wasser.

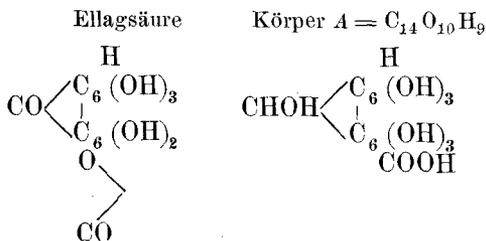
In Procenten ausgedrückt:

	I	II	Berechnet auf $C_{12}H_{10}O_6$
C	57·21	57·40	57·60
H	4·09	4·08	4·00

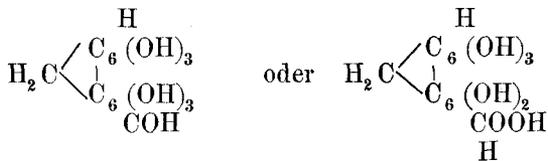
Destillirt man den Körper mit Zinkstaub, so erhält man sehr reichlich ein krystallinisches Destillat von dem bekannten Geruche des Diphenyls, das sich auch durch seine anderen Eigenschaften und seinen Schmelzpunkt, der nach wiederholtem Umsublimiren bei 70° lag, mit diesem Kohlenwasserstoffe identisch erwies.

Um die Angaben von Barth und Goldschmiedt über  $\gamma$  Hexaoxydiphenyl zu vervollständigen habe ich auch nach Liebermann's Methode daraus das Acetylproduct dargestellt. Es krystallisirt in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkte 163°—164° (die entsprechenden Acetylproducte des  $\alpha$  und  $\beta$  Hexaoxydiphenyls schmelzen bei 145°, resp. 170°). In Wasser ist es fast unlöslich. Mit wässriger Kalilauge lässt es sich bis zum Kochen erhitzen ohne sich zu zersetzen, mit alkoholischem Kali hingegen zeigt es sofort die charakteristische Reaction des  $\gamma$  Hexaoxydiphenyls.

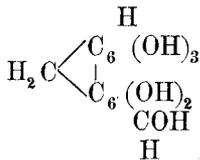
Fasst man nun diese Thatsachen zusammen und erwägt, dass als Endproduct Hexaoxydiphenyl entsteht, ferner, dass die Constitution der Ellagsäure festgestellt ist, so hat man für die intermediären Producte als mögliche Formeln:



für den Körper von der Formel  $C_{14}H_{10}O_7$



für den Körper  $B = C_{14}H_{10}O_6$  etwa



Es muss noch ausdrücklich bemerkt werden, dass mit Sicherheit nur das erwähnte  $\gamma$  Hexaoxydiphenyl erhalten werden kann, dessen Bildung wohl schliesslich auf der Einwirkung von Ätznatron (siehe die oben citirte Abhandlung von Barth und Goldschmidt) beruht, während die übrigen Substanzen, ohne dass ein Grund hierfür ermittelt werden konnte, manchmal, bei sonst vollständig gleichen Versuchsbedingungen gar nicht oder nur spurenweise zu gewinnen waren. Dieser letztere Umstand war es auch vornehmlich, der die Weiterführung der Untersuchung als nahezu aussichtslos erscheinen liess.

---