

Über die Ellagsäure

von

Prof. **Guido Goldschmiedt** und Dr. **Rud. Jahoda** in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1892.)

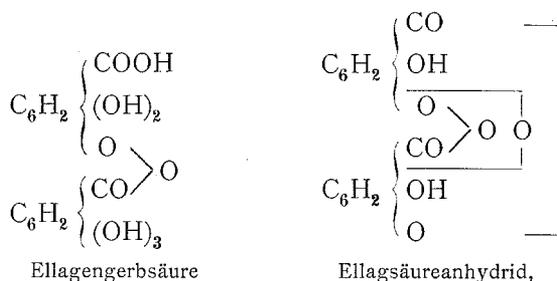
Vor Kurzem hat Zöllffel¹ eine Arbeit »Über die Gerbstoffe der Algarobilla und Myrobalanen« veröffentlicht, in welcher auch Versuche über die Ellagsäure mitgetheilt werden, die der genannte Forscher aus der in den beiden Gerbstoffen vorkommenden Ellagengerbsäure durch Wasserabspaltung erhalten hat.

Zöllffel sind die vor mehr als zwölf Jahren von Barth und Goldschmiedt² publicirten umfangreichen Arbeiten, die zur Aufstellung einer Structurformel der Ellagsäure führten, augenscheinlich unbekannt geblieben, denn er schlägt, ohne selbst genügendes experimentelles Materiale zu liefern, für dieselbe eine andere Formel vor, die ihn zwar selbst nicht befriedigt und er spricht gleichzeitig den Wunsch aus, es möge durch künftige Untersuchungen die Structur der Ellagsäure endgiltig festgestellt werden, eine Formel, welche aber mit den Resultaten der Studien von Barth und Goldschmiedt nicht im Einklange steht. Wir wollen auf eine nähere Discussion dieser Formel aus den angeführten Gründen daher nicht eingehen, möchten aber doch darauf hinweisen, dass uns eine Verknüpfung von zwei Gallussäuremolekülen,

¹ Archiv der Pharmacie, 1891, Heft 2.

² Über die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub, Wiener Akad. Ber., Bd. LXXVII, und Ber. der deutsch. chem. Gesellsch, XI, 846.

Studien über die Ellagsäure, Wiener Akad. Ber., LXXIX, und Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 1237.



wie sie Zölffel in der Ellagengerbsäure und auch in der Ellagsäure annimmt, überhaupt eine höchst unwahrscheinliche zu sein scheint und dass uns für eine ähnliche Atomgruppierung kein Analogon bekannt ist.

Bezüglich des Wassergehaltes gelangt Zölffel zu denselben Resultaten, die seinerzeit Barth und Goldschmiedt erhalten hatten, dass nämlich der bei 100° getrockneten Substanz die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$ und nicht $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_9$ zukommt, wie von anderer Seite behauptet wurde.

Es wurde ferner ein Acetylderivat der Ellagsäure dargestellt, dessen Analyse in Übereinstimmung mit früheren Angaben von H. Schiff¹ zu dem Resultate führte, dass eine Tetraacetyl ellagsäure vorläge. Barth und Goldschmiedt hatten hingegen ein Acetylderivat dargestellt, das einen Procentgehalt an Acetyl hatte, welches dem von der Pentaacetyl ellagsäure geforderten sehr nahe kam, so dass sie sich in folgender Weise äusserten: »Es geht aus diesen Daten allerdings nicht mit Sicherheit hervor, dass das Acetylproduct 5 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) enthalte, doch scheint uns dies immerhin wahrscheinlicher, als dass deren nur vier vorhanden seien.«

Es war nun durchaus nicht ausgeschlossen, dass seinerzeit Schiff und neuerdings Zölffel thatsächlich ein Tetra-, während Barth und Goldschmiedt ein Pentaacetylderivat in Händen hatten, denn während Schiff bei 100° getrocknete und wie er meint, noch Ein Molekül Wasser enthaltende Ellagsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzte, Zölffel die beiden Substanzen in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur

¹ Liebig's Annalen, 180, Seite 80.

auf einander einwirken liess, haben Barth und Goldschmiedt die Acetylierung nach Liebermann unter Anwendung von wasserfreiem, essigsäuren Natron und Essigsäureanhydrid durchgeführt und zwei Tage lang am aufsteigenden Kühler gekocht. In der That hat auch Schiff,¹ als er bei 180° im zugeschmolzenen Rohre operirte, ein Acetylderivat erhalten, das bei der Analyse zwar nicht die von einem Pentaderivate geforderte, doch immerhin eine Zahl lieferte, welche um 1 Procent Acetyl mehr betrug, als einem Tetraacetylproducte entspricht.

Wenn also auf diesen Gegenstand nun wieder zurückgekommen wird, so geschieht dies selbstverständlich nicht, um zu untersuchen, ob Schiff und jetzt Zöllffel eine Tetra- oder eine Pentaacetyl ellagsäure in Händen hatten, sondern um endgiltig zu entscheiden, ob überhaupt sich die Existenz von fünf Hydroxylen in der Ellagsäure, wie sie diejenige der beiden von Barth und Goldschmiedt aufgestellten Structurformeln fordert, welche sie als die wahrscheinlichere betrachteten, mit Sicherheit nachweisen lässt.

Es würde durch 30stündiges Kochen trockener Ellagsäure ($C_{14}H_6O_8$) und wasserfreien, essigsäuren Natrons mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat dargestellt. Das Product wurde durch anhaltendes Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und schliesslich bei 100° getrocknet. Es unterschied sich durch nichts von jenem Präparate, welches früher Barth und Goldschmiedt bereitet hatten.

Wir haben nun neuerdings an diesem Präparate eine grössere Anzahl von Acetylbestimmungen gemacht, wobei wir uns verschiedener Methoden bedienten. Zunächst wurde das Verfahren benützt, welches auch Barth und Goldschmiedt verwendet hatten, nämlich Verseifung des Acetylproductes mit Barytwasser, Ausfällung des überschüssigen Barythydrates mit Kohlensäure und Bestimmung des gelösten Bariums als Sulfat.

- I. 0·4673 g Substanz gaben 0·5200 g schwefelsaures Barium.
- II. 0·4276 g Substanz gaben 0·4788 g schwefelsaures Barium.

¹ Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 2, Seite 1533.

Bestimmungen, welche nach der Methode von H. Schiff durch Verseifung mit Magnesia genau nach der Vorschrift¹ des genannten Autors ausgeführt worden sind, ergaben nachstehendes Resultat:

III. 0·3520 g Substanz gaben 0·1580 g $Mg_2P_2O_7$,

IV. 0·6117 g Substanz gaben 0·2725 g $Mg_2P_2O_7$.

Schliesslich wurde auch mit aus Natrium bereiteter Natronlauge verseift und in gleicher Weise operirt, wie es Zöffel gethan, d. h. die Essigsäure nach Zusatz von Phosphorsäure unter Anwendung des Stutzer'schen Aufsatzes im Wasserdampfstrom abgetrieben und im Destillate durch Titration mit Normallauge ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot003598\text{ g Acetyl}$) und Phenolphthalein bestimmt:

V. 0·3288 g Substanz verbrauchten 42·6 cm^3 Lauge.

VI. 0·3634 g Substanz verbrauchten 45·5 cm^3 Lauge.

VII. 0·5789 g Substanz verbrauchten 74·0 cm^3 Lauge.

In 100 Theilen

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Acetyl. . .	41·07	41·79	34·77	34·52	46·61	45·05	45·99
	Berechnet für						
	4 Acetyl			5 Acetyl			
	36·50			41 90.			

Diese aus einer grösseren Anzahl von Analysen mit ähnlichen Resultaten mitgetheilten Zahlen zeigen, dass diese Methoden für die Acetylverbindung der Ellagsäure nicht brauchbar sind.

Bei der Verseifung mit Barythydrat ist der Umstand auffallend, dass man, namentlich bei Anwendung concentrirteren Barytwassers, eine mehr oder weniger gefärbte Lösung von essigsauerm Barium erhält, woraus zu schliessen ist, dass ellagsaures Barium oder Zersetzungsproducte der Ellagsäure,

¹ Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 1531.

die Barium binden, in Lösung gehen. Wir haben uns auch durch besondere Versuche davon überzeugt, dass in extremen Fällen das Resultat der Acetylbestimmung noch um mehrere Procent höher ausfallen kann, als bei den angeführten Analysen. Es ist daher wohl nur einem Zufalle zuzuschreiben, dass Barth und Goldschmiedt seinerzeit Zahlen erhielten, die die Gegenwart von fünf Acetylen wahrscheinlich machten.

Die in so vielen Fällen vorzügliche Magnesiamethode lässt, wie wir jetzt in Übereinstimmung mit Barth und Goldschmiedt wieder fanden, bei der Acetyllagsäure ebenfalls im Stiche; wiewohl wir Schiff's Vorschrift aufs Genaueste einhielten, erhielten wir doch stets selbst für vier Acetylene viel zu niedere Werthe.

Das von Zöiffel angewendete Verfahren leidet an einem principiellen Fehler. Da wir in allen Fällen viel zu hohe Zahlen fanden, versuchten wir, reine Ellagsäure unter den gleichen Umständen mit Phosphorsäure zu destilliren. Es wurde kein saures Destillat erhalten. Wenn aber dasselbe Präparat zuerst mit Natronlauge behandelt worden war, so war das Destillat in jedem Falle sauer, und zwar im extremsten der beobachteten Fälle entsprechend 9·7% Acetyl. Diese Erscheinung ist jedenfalls auf eine partielle Zersetzung der Ellagsäure zurückzuführen, da wir auch bei diesen Versuchen alle Vorsichtsmassregeln, die Zöiffel angibt, in Anwendung brachten. Es ist selbstverständlich, dass wir uns auch davon überzeugten, dass die Phosphorsäure für sich allein kein saures Destillat gab. Erwähnt sei auch, dass wir bei Anwendung von Tropäolin als Indicator wohl niederere Zahlen erhielten, als mit Phenolphthaleïn (44·75 und 42·37), aber wenig übereinstimmende.

Wir glaubten die Sache nun nicht weiter verfolgen zu sollen; es genügte uns das reiche Versuchsmateriale, um bestimmt behaupten zu können, dass die Frage nach der Anzahl der Hydroxylgruppen in der Ellagsäure durch die Analyse der Acetylverbindung gewiss nicht gelöst werden könne und wir haben es daher versucht, dieselbe auf anderem Wege zur Entscheidung zu bringen.

Trockene Ellagsäure wurde zu diesem Zwecke mit einem grossen Überschusse von Benzoylchlorid in einem offenen lang-

halsigen Kölbchen durch mehrere Stunden gekocht. Schon bei 100° macht sich eine lebhaftere Reaction bemerkbar, indem reichlich Salzsäuredämpfe entweichen. Die Ellagsäure löst sich bei Anwendung genügender Mengen Benzoylchlorid vollständig auf. Nach dem Erkalten wird die dunkel gefärbte Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit absolutem Äther gewaschen. Schliesslich wurde das Reactionsproduct, um die letzten Spuren von Benzoessäure zu entfernen, noch einige Stunden im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Äther behandelt.

Das neue Benzoylproduct bildet ein gelblichweisses, sehr lockeres Pulver, das sich unter dem Mikroskope als vollkommen homogen krystallinisch erweist. Es ist im Aussehen wesentlich verschieden von der Ellagsäure und schmilzt, zum Unterschiede von dieser, leicht auf dem Platinbleche.

Die nachstehend angeführten Analysen der Substanz beziehen sich auf bei 120° getrocknete Präparate von sechs verschiedenen Darstellungen und führten übereinstimmend zu dem Resultate, dass vier Benzoyle in das Molekül der Ellagsäure eingetreten sind:

- I. 0·1535 g Substanz gaben 0·3967 g Kohlensäure und 0·0447 g Wasser.
- II. 0·1580 g Substanz gaben 0·4072 g Kohlensäure und 0·0459 g Wasser.
- III. 0·2305 g Substanz gaben 0·5903 g Kohlensäure und 0·0675 g Wasser.
- IV. 0·2140 g Substanz gaben 0·5520 g Kohlensäure und 0·0603 g Wasser.
- V. 0·2400 g Substanz gaben 0·6200 g Kohlensäure und 0·0660 g Wasser.
- VI. 0·2225 g Substanz gaben 0·5720 g Kohlensäure und 0·0615 g Wasser.
- VII. 0·1805 g Substanz gaben 0·4665 g Kohlensäure und 0·0565 g Wasser.
- VIII. 0·2188 g Substanz gaben 0·5626 g Kohlensäure und 0·0627 g Wasser.
- IX. 0·2051 g Substanz gaben 0·5234 g Kohlensäure und 0·0680 g Wasser.

X. 0·2052 g Substanz gaben 0·5238 g Kohlensäure und 0·0595 g Wasser.

XI. 0·2212 g Substanz gaben 0·5618 g Kohlensäure und 0·0650 g Wasser.

In 100 Theilen

		Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	70·45	70·28	69·83	70·34	70·45	70·11	70·48
H	3·23	3·22	3·25	3·13	3·05	3·07	3·47

		Gefunden			
		VIII.	IX.	X.	XI.
C	70·12	69·59	69·61	69·65
H	3·18	3·68	3·22	3·26

		Gefunden im Mittel	Berechnet für	
			4 Benzoyl	5 Benzoyl
C	70 08	70·19	71·53
H	3·25	3·06	3·16

Das Tetra-Benzoylproduct wurde nun, um zu sehen, ob es noch ein Benzoyl aufnehmen werde, mit einem grossen Überschusse von Benzoylchlorid in ein Rohr eingeschlossen und durch fünf Stunden im Kanonenofen auf 295—300° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich kein Druck, der krystallinische Inhalt wurde wie bei den früheren Darstellungen gereinigt und zur Analyse bei 120° getrocknet.

0·2409 g Substanz gaben 0·6124 g Kohlensäure und 0·0682 g Wasser.

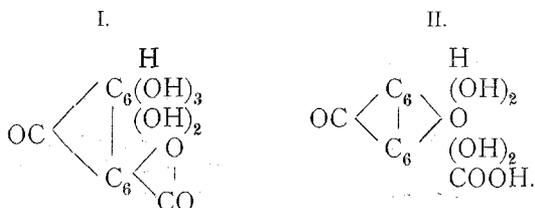
In 100 Theilen

		Gefunden	Berechnet für 4 Benzoyl
C	69·33 ¹	70·19
H	3·14	3·06

¹ Diese Analyse, sowie die weiter oben sub IX., X. und XI. aufgeführten wurden mit einer Substanz ausgeführt, die nach meiner Übersiedlung nach Prag mit in dem dortigen Universitätslaboratorium vorgefundenen Benzoyl-

Es war also selbst unter diesen Umständen ein fünftes Benzoyl nicht in das Molekül der Ellagsäure eingefügt worden und es erscheint demnach, nach dem Ausfalle der vorliegenden Untersuchungen, als im höchsten Grade wahrscheinlich, dass in der Ellagsäure selbst nur vier Hydroxyle enthalten sind und nicht fünf, wie seinerzeit Barth und Goldschmiedt eher anzunehmen geneigt waren.

Auf Grund ihrer Untersuchungen und mit Berücksichtigung der Thatsache, dass die Ellagsäure durch verschiedene Reactionen aus Gallussäure¹ gebildet wird, haben Barth und Goldschmiedt zwei Strukturformeln für die Ellagsäure discutirt:



Beide Formeln leisteten im Allgemeinen den beobachteten Zersetzungen Genüge. Die Formel I wurde bevorzugt, weil durch die Acetylbestimmung die Anwesenheit von fünf Hydroxylen wahrscheinlich schien und weil die Zersetzung von Carbonaten durch Ellagsäure »nur sehr träge erfolgt und nichts von der Energie hat, welche man bei wirklichen Säuren beobachtet.« Der zuerst angeführte Grund entfällt nun in Folge der im Vorliegenden mitgetheilten Versuche.

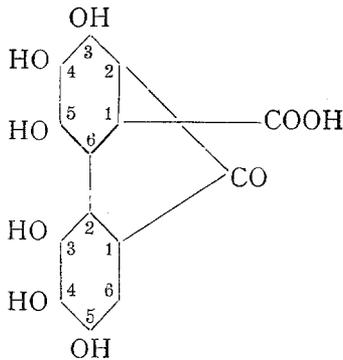
In der Abhandlung von Barth und Goldschmiedt heisst es weiter: »Mit der endgiltigen Feststellung der relativen Stellung der Seitenketten in der Gallussäure ist dieselbe Frage

chlorid dargestellt worden ist, während die anderen Analysen noch in Wien bereitet worden sind. Der etwas zu niedere Kohlenstoffgehalt bei diesen Analysen war der Anlass, dass ich nach Erscheinen von Victor Meyer's Notiz »Über das Benzoylchlorid des Handels« (Berl. Ber., XXIV, 4251), mein Benzoylchlorid untersuchte; es zeigte sich in der That nicht ganz frei von Chlorbenzoylchlorid und die analysirte Tetrabenzoylellagsäure lieferte ebenfalls nach dem Glühen mit Ätzcalk eine wenn auch ausserordentlich geringe Chlorreaction, die eine genügende Erklärung für den Ausfall im Kohlenstoffgehalt gibt. Die in Wien bereite Benzoylellagsäure, welche gut stimmende Zahlen ergeben hatte, war chlorfrei.

auch für die Ellagsäure bis auf den Ort der Diphenylbindung erledigt.«

Seither ist nun die Structur der Gallussäure thatsächlich sichergestellt worden und es ist nicht mehr zweifelhaft, dass nachstehende Beziehung ihrer Seitenketten stattfindet: (COOH: OH: OH: OH = 1: 3: 4: 5).

Versucht man nun mit Zugrundelegung dieser Thatsache die Formel II in vollkommener Auflösung zu construiren, so gelangt man zu nachstehendem graphischen Ausdrucke:



in welchem aber der in der Formel II berücksichtigte Wasser-
austritt zwischen zwei Hydroxylen vernachlässigt ist.

Es geht hieraus hervor, dass, wenn der Ellagsäure wirklich die Structur zukommt, die durch die in Rede stehende Formel versinnlicht ist, die Diphenylbindung in ihr, mit Rücksicht auf die Constitution der Gallussäure, zu den Bindungsstellen der Ketongruppe nur die Orthometastellung haben kann. Nun liefert aber die Ellagsäure selbst, sowie das aus ihr durch Kochen mit concentrirter wässeriger Kalilauge entstehende Hexaoxydiphenylenketon, wie Barth und Goldschmiedt nachgewiesen haben, bei der Destillation über Zinkstaub in guter Ausbeute Fluoren und dieser Kohlenwasserstoff wird, wohl mit Recht, allgemein als eine Diortho Verbindung aufgefasst.

Es liegen also hier Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen, welche hoffentlich durch im Gange befindliche Versuche geboten werden wird.