

Zur Kenntnis der Ellagsäure

von

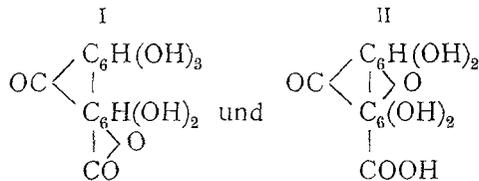
Guido Goldschmidt,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Untersuchungen,¹ welche v. Barth und Goldschmidt in den Jahren 1878 und 1879 ausgeführt haben, ermöglichten die Aufstellung von zwei Strukturformeln für die Ellagsäure, welche in gleicher Weise der von den Genannten entdeckten Tatsache Rechnung trugen, daß diese Säure bei der Destillation mit Zinkstaub ziemlich glatt zu Fluoren reduziert wird. Zwischen den beiden Formeln



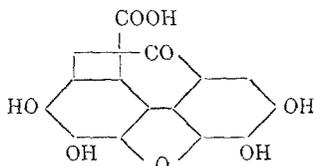
konnte eine Entscheidung nicht getroffen werden, weil es damals nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob in den Molekülen der Ellagsäure vier oder fünf Hydroxyle enthalten sind.

Ich habe dann gemeinsam mit Jahoda² gezeigt, daß sich nicht mehr als vier Benzoyl in die Ellagsäure einführen lassen, weshalb von den obigen Formeln, die mit II bezeichnete den

¹ Akad. Ber., Bd. 77 und 79; Berl. Ber. 11, 846 und 12, 1237.

² Monatshefte für Chemie, 13, 49 (1892).

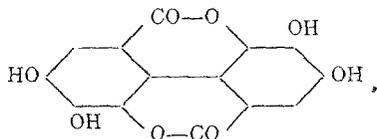
Vorzug für sich in Anspruch nehmen konnte; doch war inzwischen die früher unsichere Struktur der Gallussäure unzweideutig festgestellt worden und — es wurde darauf bereits in der zitierten Abhandlung hingewiesen — da ergab es sich, daß, wenn man die Formel II von Barth und Goldschmiedt, mit Zugrundelegung der Gallussäureformel, aufgelöst konstruiert, die Ellagsäure als ein Derivat eines nicht bekannten *o-m*-Fluorenonis aufgefaßt werden müßte:



Wir haben, mit Rücksicht auf den Umstand, daß Fluoren als Diorthoderivat aufgefaßt werden muß, am Schlusse unserer Abhandlung ausdrücklich gesagt: »Es liegen also hier Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen, welche hoffentlich durch im Gange befindliche Versuche geboten werden wird«.

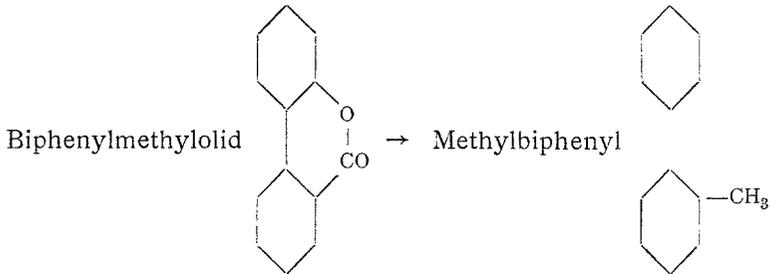
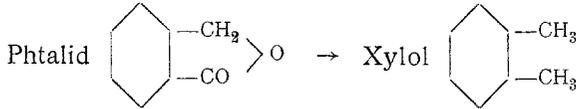
Ich habe mich nun zu verschiedenen Zeiten gelegentlich wieder mit der Ellagsäure beschäftigt und die Beobachtungen, die ich im nachstehenden mitteilen werde, sind teilweise schon vor 9 Jahren gemacht, nur die Darstellung der Tetramethyellagsäure mittels Diazomethan ist in jüngster Zeit durchgeführt worden.

Nun hat vor etwa 2 $\frac{1}{2}$ Jahren Gräbe eine neue Strukturformel für die Ellagsäure in Vorschlag gebracht, welche das Verhalten der Substanz größtenteils in vollkommen befriedigender Weise zu erklären vermag. Hienach wäre die Ellagsäure ein Dilakton der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure:

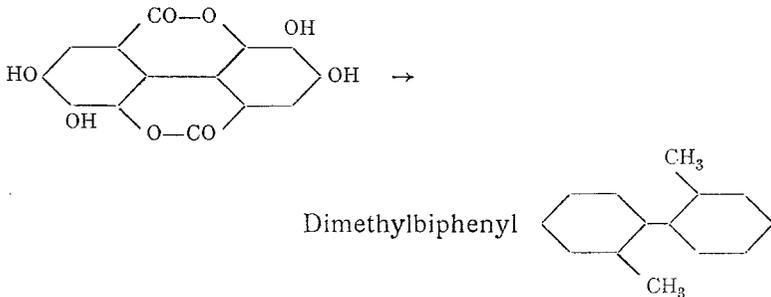


Diese Formel, welche sich mir auch oft aufgedrängt hatte und die so viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, konnte ich mich jedoch aus dem Grunde zu vertreten nicht entschließen,

weil sie mir mit der Bildung von sehr beträchtlichen Mengen Fluoren neben nur geringen Spuren von Biphenyl bei der Zinkstaubdestillation nicht im Einklange zu stehen schien. Denn wenn bei dieser Behandlung



neben Biphenyl und etwas Fluoren liefert, so wäre zu erwarten, daß eine Verbindung von der Struktur, wie sie Gräbe für die Ellagsäure annimmt,



bilden werde, das neben Methylfluoren, Fluoren und Biphenyl als Hauptreduktionsprodukt auftreten sollte, falls die Reaktion jener von Gräbe beim Biphenylmethyloid neuerdings beobachteten analog verlaufen würde. Letzteres bildet nämlich neben Methylbiphenyl und Biphenyl nur geringe Mengen Fluoren, während Ellagsäure bis 30% Destillat ergab, das, abgesehen von Spuren von Biphenyl und kleinen Mengen jenes oft beobachteten rot gefärbten Kohlenwasserstoffes, den Gräbe als Dibiphenylenäthylen erkannt hat, nur aus Fluoren

bestand. Diese Erwägungen, welche mir die neue Formel der Ellagsäure als eine nicht nach allen Richtungen vollkommen einwandfrei bewiesene erscheinen ließen, haben durch die vor kurzem erschienene vorläufige Mitteilung von Arthur George Perkin und Maximilian Nierenstein¹ »Some Oxydation Products of the Hydroxybenzoic Acids and the Constitution of Ellagic Acid« an Gewicht verloren, so daß die Gräbe'sche Formel jetzt wohl als unbedingt zu Recht bestehend anerkannt werden muß. Die nachstehend zu beschreibenden Beobachtungen stehen auch in vollkommener Übereinstimmung mit derselben.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ellagsäure.

Schon vor vielen Jahren habe ich beim Studium dieser Reaktion festgestellt, daß die Ellagsäure ein Phenylhydrazon nicht zu liefern vermag; dies erschien mir nicht unbedingt gegen eine Ketonformel zu sprechen, da sterische Behinderungen wohl vorliegen konnten. Obwohl Erfahrungen an Substitutionsprodukten des bekannten Fluorenonen nicht unmittelbar auf ein isomeres und dessen Substitutionsprodukte übertragbar waren, habe ich doch mit Schranzhofer² eine größere Zahl von Fluorenonderivaten in dieser Richtung geprüft, die alle, wie das Fluorenon selbst, leicht reagierten. Allerdings war von keinem dieser Derivate festgestellt, daß es eine Orthoverbindung sei; später³ konnte ich feststellen, daß die Fluorenonmethylsäure (1), bei welcher diese Bedingung erfüllt ist, auch mit größter Leichtigkeit Oxim und Hydrazon liefert.

Die Ellagsäure verbindet sich mit Phenylhydrazin leicht ohne Wasseraustritt, sowohl beim Kochen ihrer Suspension in Alkohol mit überschüssigem Phenylhydrazin als auch bei vorsichtigem Erhitzen der Säure mit reinem Phenylhydrazin bis zur erfolgten Lösung. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Gestalt tiefgelber mikroskopischer Nadelchen aus,

¹ Proc., 21, 185.

² Monatshefte für Chemie, 16, 807 (1895).

³ Ebenda, 23, 886 (1902).

die nach dem Verdünnen mit Alkohol filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden.

- I. 0·2082 g Substanz gaben 0·4440 g Kohlensäure und 0·0716 g Wasser.
 II. 0·1448 g Substanz gaben 0·3110 g Kohlensäure und 0·0479 g Wasser.
 III. 0·6303 g Substanz gaben 40·5 cm³ Stickstoff bei $B = 739\cdot5$ mm und $t = 17\cdot5^\circ$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{14}H_6O_8 \cdot N_2H_3C_6H_5$
C.....	58·16	58·57	—	58·53
H.....	3·82	3·67	—	3·41
N.....	—	—	7·2	6·83

Die Verbindung wird beim Kochen mit Alkohol teilweise zersetzt. Wenn man zu ihrer Suspension in Wasser Essigsäure zufügt, so klärt sich die Flüssigkeit, um sich sofort wieder durch Ausscheidung nahezu weißer Ellagsäure zu trüben.

Auch Anilin und Chinolin geben bei ähnlicher Behandlung Additionsprodukte mit Ellagsäure, doch sind dieselben äußerst unbeständig. Eine Probe der Chinolinverbindung z. B., luft-trocken gewogen, enthält nur mehr zwei Drittel eines Moleküls Chinolin auf ein Molekül Ellagsäure. Diese Verbindungen dürften als Phenolsalze zu betrachten sein.

Alkylierung der Ellagsäure.

Die Einführung von Alkylen in die Hydrolyse der Ellagsäure erfolgt durch Jodalkyle und Alkali in alkoholischer Lösung, sowohl im offenen Gefäß als auch im Autoklaven bei 150° nur sehr langsam und selbst bei wiederholter Behandlung nur sehr unvollständig, wie dies nach Zeisel's Methode festgestellt wurde. Hierbei fällt ein Teil der Ellagsäure der Zersetzung anheim.

Immerhin wurde bei den mit Jodmethyl und Jodäthyl ausgeführten Versuchen eine geringe Menge in kalter Kalilauge unlöslicher Produkte erhalten, welche mit Eisenchlorid nicht

mehr reagierten; bei einem Versuche wurde eine Substanz erhalten, die zwar in Laugen mit gelber Farbe löslich war, deren alkalische Lösung aber beim Schütteln mit Luft nicht nachdunkelte, wie eine alkalische Lösung der Ellagsäure und die durch Säuren gelatinös gefällt wurde; auch diese Substanz zeigte sich indifferent gegen Eisenchlorid. Etwas besser, wenn auch immer noch recht unbefriedigend, ist der Erfolg, wenn man in wässriger Lösung im Autoklaven bei 150 bis 160° arbeitet. Es seien hier nur die mit Jodmethyl erzielten Resultate kurz mitgeteilt. Ellagsäure wurde mit einer 4 bis 5 Molekülen Kaliumhydroxyd entsprechenden Menge zehnpromziger Lauge und einem Überschuß von Jodmethyl 7 bis 8 Stunden auf 150° erhitzt, dann noch einige Male Kaliumhydroxyd und Jodmethyl zugesetzt und das Erhitzen wiederholt.

Aus dem Reaktionsprodukt konnte bei einer Darstellung ein in kaltem Alkali unlösliches Produkt¹ isoliert werden — ein schwach gelbliches, nicht deutlich kristallinisches Pulver —, das, mit Eisenchloridlösung verrieben, sich absolut nicht färbte, während Ellagsäure hierbei sehr schnell eine tintenartige Flüssigkeit liefert.

Die Substanz, welche durch Auskochen mit Wasser und Alkohol — sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich — gereinigt worden ist, lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Monomethylellagsäure berechneten in genügender Übereinstimmung standen.

- I. 0·2063 g Substanz lieferten 0·4338 g Kohlensäure und 0·0654 g Wasser.
 II. 0·2076 g Substanz lieferten 0·1621 g Jodsilber.
 III. 0·2035 g Substanz lieferten 0·1636 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_5O_7(OCH_3)$
	I	II	III	
C	56·7	—	—	56·96
H	3·5	—	—	2·53
OCH ₃	—	10·3	10·6	9·81

¹ Aus in der Hitze hergestellten Lösungen in starkem Alkali scheidet sich zuweilen ein hellgelbes Kaliumsalz aus.

Die Substanz lieferte nach vierstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure ein homogen aussehendes, weißes, kristallinisches Pulver von der Zusammensetzung eines Diacetates. Es schmilzt, zum Unterschiede von der Muttersubstanz, welche sich ohne zu schmelzen zersetzt, beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0·2119 g Substanz erforderten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $10\cdot5\text{ cm}^3\frac{1}{10}$ normale Lauge.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{O}_7(\text{OCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	21·3	21·5

Bei einer anderen Darstellung, bei welcher unter wiederholtem Zusatz von Jodmethyl und Ätzkali im ganzen 40 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt worden war, wurde ein in Laugen unlösliches, in allen angewandten organischen Lösungsmitteln¹ so gut wie unlösliches, mikrokristallinisches Produkt erhalten, das sich, wie die Ellagsäure selbst, in konzentrierter Schwefelsäure löst und in dem Maße, als diese Wasser anzieht, in nahezu weißen Kriställchen wieder abscheidet. Die Substanz ist ganz indifferent gegen Eisenchlorid. Die Methoxylbestimmung stimmt sehr annähernd für Dimethylellagsäure.

I. 0·2057 g Substanz lieferten 0·3924 g Jodsilber.

II. 0·2012 g Substanz lieferten 0·3812 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{O}_6(\text{OCH}_3)_2$
	I II	
OCH_3	25·2 25·4 ²	27·0

Zu einem ebensowenig befriedigenden Resultat gelangte ich bei der Ätherifizierung mit Dimethylsulfat bei der üblichen

¹ Nur Essigsäureanhydrid löst merkliche Spuren.

² Mit Rücksicht auf die später mitzuteilenden Erfahrungen bei Methoxylbestimmungen der methylierten Ellagsäuren könnten diese Zahlen auch etwas zu klein sein.

Anwendung dieses Reagens; auch hier machte ich ganz analoge Erfahrungen wie bei der Alkylierung mit Alkyljodid, so daß ich nicht näher darauf eingehe. Jedenfalls zeigen diese Versuche, daß die vollständige Alkylierung der Ellagsäure auf diesem Wege, wenn überhaupt, nur sehr schwer und unter großem Substanzverlust erreicht werden könnte; besser gelingt dies mit Diazomethan.

Fein zerriebene, reine und entwässerte Ellagsäure wurde in eine ätherische Lösung von Diazomethan eingetragen; es ist ziemlich energische Gasentwicklung zu beobachten; nachdem der Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet war, wurde die Operation nochmals wiederholt, der Rückstand mit Alkohol, in dem sich nur Spuren lösen, ausgekocht. Eine Methoxylbestimmung ergab 23.1% OCH_3 , während sich für 3OCH_3 27.0% berechnen. Das Präparat wurde nun wieder fein zerrieben und nochmals mit überschüssigem Diazomethan in Reaktion gebracht, es war kaum mehr eine Gasentwicklung wahrnehmbar; nach dem Auskochen mit Alkohol lieferten:

0.2237 g Substanz 0.5151 g Jodsilber (I), nach neuerlichem Zusatz von etwas Jodwasserstoff und abermaligem mehrstündigen Kochen noch 0.0160 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	In Summa	3OCH_3	4OCH_3
OCH_3	30.4	0.9	31.3^1	27.0	34.6

Ich habe nun eine kleine Menge des methylierten Produktes durch Kochen mit Kalilauge in Lösung gebracht, die Substanz durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt und nach dem gründlichen Waschen mit heißem Wasser und Alkohol noch zweimal mit ätherischer Diazomethanlösung unter häufigem Schütteln im geschlossenen Gefäße mehrere Tage stehen gelassen; schließlich wurde der Äther abgedunstet, der Rückstand

¹ Zwei weitere mit derselben Substanz in gleicher Weise ausgeführte Bestimmungen haben 31.2 und 31.7% ergeben.

wieder mit kochendem Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet.

I. 0·2027 g Substanz gaben 0·4438 g Kohlendioxyd und 0·0713 g Wasser.

II. 0·1958 g Substanz gaben 0·5002 g Jodsilber.¹

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_2O_4(OCH_3)_4$
C	59·7	—	60·3
H	3·9	—	3·9
OCH ₃	—	33·7	34·6

Vorstehende Analyse zeigt, daß man auf diesem zeitraubenden Wege nahezu ohne Materialverlust zur Tetramethylellagsäure gelangen kann. Die Substanz ist in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff nahezu oder ganz unlöslich; Essigsäureanhydrid löst merkliche Spuren davon auf. Mit Eisenchlorid reagiert sie, wie zu erwarten war, absolut nicht. In kalter Lauge löst sie sich kaum und es ist längeres Kochen erforderlich, um sie ganz in Lösung zu bringen; diese Lösung ist hellgelb gefärbt, dunkelt an der Luft nicht nach. Während aus einer alkalischen Lösung von Ellagsäure durch Kohlendioxyd ein Alkalisalz gefällt wird, bleibt jene der Tetramethylellagsäure zunächst ganz klar und erst nach stundenlangem Einleiten, unter gleichzeitigem Erwärmen, scheiden sich haarfeine, nahezu weiße, mikroskopische Nadeln der tetramethylierten Substanz aus. Ja selbst bei vorsichtigem Ansäuern mit starken Mineralsäuren

¹ Ich habe mich durch wiederholte Versuche davon überzeugt, daß bei dieser Substanz nicht der ganze Alkygehalt abgespalten wird, wenn man die Methoxylbestimmung in üblicher Art durchführt. Die hier aufgeführten Zahlen sind erhalten worden, indem nach normaler Ausführung der Bestimmung noch 2 bis 3 *cm*³ Jodwasserstoffsäure (1·96 spez. Gewicht) zugefügt, neue Silberlösung vorgelegt und mehrere Stunden gekocht wurde. Daß hiemit kein Fehler verbunden ist, davon habe ich mich überzeugt, indem ich gleichzeitig einen blinden Versuch mit obiger hochkonzentrierter Säure ausführte, bei welchem die Silberlösung ganz klar blieb.

bleibt die Flüssigkeit klar und auch hier ist zur Fällung Erwärmen erforderlich.¹

Während Ellagsäure ein Additionsprodukt mit Phenylhydrazin bildet, löst sich die alkylierte Säure darin beim Erwärmen auf, scheidet sich beim Erkalten und darauffolgender Verdünnung mit Alkohol unverändert, aber in deutlich kristallinischer Form wieder aus.

Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit gelbgrüner Farbe auf; bei Verdünnung infolge von Wasserentziehung scheidet sie sich in Gestalt weißer Kriställchen aus. Bei 310° hat sich die Substanz, im Kapillarröhrchen erhitzt, nicht verändert.

¹ Ein ähnliches Verhalten habe ich hie und da auch bei der Ellagsäure selbst beobachtet, was mit deren Laktonnatur im Zusammenhange stehen dürfte.