

Über einige Reduktionsprodukte der Ellagsäure;

von *M. Nierenstein* und *F. W. Rixon*.

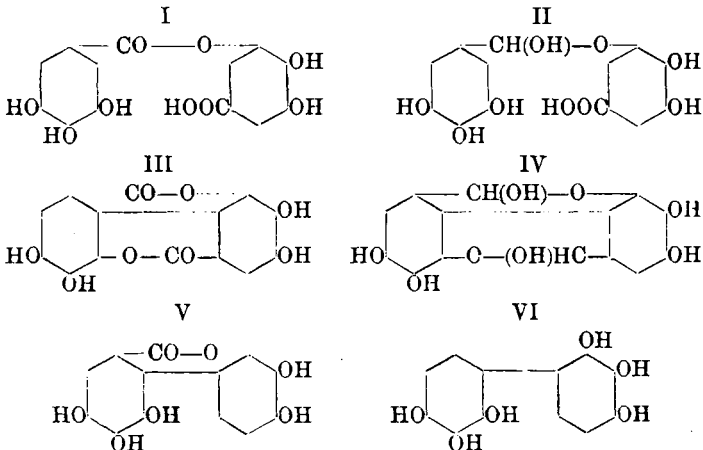
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bristol.]

(Eingelaufen am 9. Oktober 1912.)

Während sich die Digallussäure (I) leicht zu Leukodigallussäure (II) reduzieren läßt¹⁾, haben Reduktionsversuche bei der Ellagsäure (III) nur zur Bildung von Pentaoxybiphenylmethylolid (V) geführt.²⁾ Es ist uns nun gelungen bei Einhaltung von verschiedenen Temperaturen die Ellagsäure auf *elektrolytischem* Wege in alkalischer Lösung zu folgenden Produkten zu reduzieren.

Temperatur:

- | | |
|--|---------------------|
| 1. Leukoellagsäure (IV) | Laboriumstemperatur |
| 2. Pentaoxybiphenylmethylolid (V) | 70° |
| 3. 2,3,4,2',3',4'-Hexaoxydiphenyl (VI) ³⁾ | 110° |

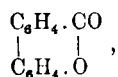


¹⁾ Nierenstein, diese Annalen 388, 231 (1912).

²⁾ Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1649 (1908); 43, 2016 (1910); diese Annalen 386, 321 (1912).

³⁾ Zur Bezifferung vgl. C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1218 (1912).

Zum Unterschied von Biphenylmethylolid,



das sich schon in der Kälte unter Öffnung des Lactonringes in Alkali löst¹⁾, findet also bei der Ellagsäure, dem Tetraoxydibiphenylmethylolid, die Öffnung der Lactonringe erst bei höherer Temperatur (70—110°) statt. So haben auch A. G. Perkin und Nierenstein²⁾ bei der Alkalischmelze der Ellagsäure hauptsächlich Pentaoxybiphenylmethylolid erhalten.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß die Leukoellagsäure *farblos* ist und *kein tinktorales* Vermögen besitzt, während bekanntlich die Ellagsäure, die als „Alizarin gelb in Paste“ in den Handel kommt, ein ausgesprochener Farbstoff ist.³⁾ Allem Anschein nach fungieren in der Ellagsäure in anormaler Weise⁴⁾ die Gruppen —CO—O— als Chromophore, worauf der eine von uns schon früher hingewiesen hat.⁵⁾ Hierfür spricht auch das erwähnte Verhalten der Leukoellagsäure. Es erinnert dieses an die Digallussäure, die bei der Reduktion zur Leukodigallussäure ihre *tannoiden* Eigenschaften verliert⁶⁾, was vielleicht auf einen genetischen Zusammenhang zwischen dem anormalen Chromophor und dem Tannophor⁷⁾ —CO—O— schließen läßt.

Ähnlich der Leukodigallussäure⁸⁾ läßt sich auch die von uns aus der Leukoellagsäure gewonnene *Leukoellagdicarbonsäure* (VII),

¹⁾ Graebe und Schestakow, diese Annalen **284**, 319 (1895).

²⁾ Journ. chem. Soc. **87**, 1420 (1905).

³⁾ Bezüglich der Farbe der Ellagsäure vgl. Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 212 (1903) und Perkin u. Nierenstein, a. a. O.

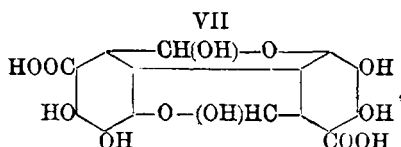
⁴⁾ Nierenstein, Chem.-Ztg. **30**, 1101 (1906).

⁵⁾ Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 78 (1908).

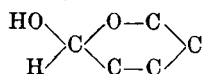
⁶⁾ Nierenstein, diese Annalen **388**, 223 (1912).

⁷⁾ Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 838 (1911).

⁸⁾ Nierenstein, diese Annalen **388**, 236 (1912).



in ihre *optisch-aktiven* Komponenten spalten. Sie liefert neben den d-, l- und dl-Verbindungen auch eine *Meso-säure*, was bei ihrem symmetrischen Bau zu erwarten war. Die Spaltung dieser Säure ist insofern von Interesse, als sich der asymmetrische Kohlenstoff in dem *sauerstoffhaltigen heterocyclischen Ring*



befindet. Sie erinnert in ihrem Hauptwesen an die Spaltung der Transhexahydrophthalsäure durch A. Werner und Conrad.¹⁾

Experimenteller Teil.

Für die elektrolytische Reduktion haben wir Quecksilberkathoden und Nickelanoden, die durch eine poröse Tonzelle getrennt waren, verwandt. Die Stromstärke betrug $K_{D100} = 2,5$ Amp., doch fiel diese, da sich während der Elektrolyse Natriumamalgam bildete. Die Ellagsäure war zum Teil in 4n-Natronlauge gelöst, zum Teil darin suspendiert und die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis beim Ansäuern der filtrierten Lösung kein Niederschlag entstand. Die Elektrolyse bei 110° wurde dagegen in konz. Natronlauge ausgeführt. Die angesäuerten Lösungen wurden mit viel Äther ausgezogen und die Ätherrückstände wie unten weiter verarbeitet.

I. Leukoellagsäure (Formel IV).

Der bei Laboratoriumstemperatur erhaltene Ätherrückstand krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle in kleinen scharfen Nadeln, die bei $294-296^{\circ}$

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3046 (1899).

unter Zersetzung schmelzen. Die Leukoellagsäure löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, dagegen nicht in Chloroform, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Ausbeute etwa 90 Proz. der Theorie. Mit Eisenchlorid gibt sie eine braungrüne Lösung, die sich bald schwarz färbt. In Alkali löst sie sich mit tieferer Farbe, besonders beim Schütteln mit Luft. Sie reduziert Silbernitrat in der Kälte. Wie schon erwähnt, zieht sie, zum Unterschied von der Ellagsäure, nicht auf gebeizte Baumwolle.

0,1978 g, bei 160° getrocknet, gaben 0,3989 CO₂ u. 0,0686 H₂O.

| | Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₈ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 54,90 | 55,11 |
| H | 3,26 | 3,85 |

Hexaacetylleukoellagsäure, C₁₄H₄O₈(CO.CH₃)₆.

0,8 g der Säure, in 50 ccm Pyridin gelöst, werden mit 8 g Acetylchlorid unter Eiskühlung versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird mit Alkohol gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Würfel, die bei 272—275° unter Zersetzung schmelzen.

0,1945 g gaben 0,3968 CO₂ und 0,0552 H₂O.

| | Ber für C ₂₈ H ₁₂ O ₁₄ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 55,91 | 55,64 |
| H | 3,94 | 3,17 |

Hexabenzoylleukoellagsäure, C₁₄H₄O₈(CO.C₆H₅)₆.

Die Benzoylierung wurde unter Anwendungen derselben Gewichtsmengen und genau wie die Acetylierung ausgeführt. Kleine Nadeln aus Eisessig, die bei 300 bis 305° unter Zersetzung schmelzen. Dieser Schmelzpunkt ist nicht zuverlässig.

0,1408 g gaben 0,3774 CO₂ und 0,0464 H₂O.

| | Ber. für C ₅₀ H ₃₄ O ₁₄ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 72,26 | 73,11 |
| H | 3,66 | 3,66 |

Oxydation der Leukoellagsäure zu Ellagsäure.

2 g Leukoellagsäure, in 200 ccm Wasser gelöst, werden mit 75 ccm Wasserstoffsperoxyd (3 Proz.) 2 bis 3 Stunden gekocht, wobei sich die Lösung rot färbt und sich die Ellagsäure abscheidet. Sie wird aus Pyridin umkrystallisiert, für die Analyse mit Alkohol gewaschen und längere Zeit bei 200° getrocknet.

0,1740 g gaben 0,3544 CO₂ und 0,0266 H₂O.

| | Ber. für C ₁₄ H ₆ O ₈ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 55,62 | 55,54 |
| H | 1,98 | 1,66 |

Die Ellagsäure ließ sich mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure zur *Tetraacetyllagsäure*, C₁₄H₂O₈-(CO.CH₃)₄, acetylieren, die nach der Krystallisation aus Alkohol bei 343—346° schmolz, übereinstimmend mit den Angaben von Perkin und Nierenstein¹⁾ für das Acetylderivat der synthetischen Ellagsäure.

Leukoellagdicarbonsäure (Formel VII).

Die Einführung der Carboxylgruppen in die Leukoellagsäure war mit großen Schwierigkeiten verbunden und sie gelingt erst beim Erhitzen mittelst Tetrachlorkohlenstoff und Alkali, was vielleicht auf dem Hydroxylreichtum der Leukoellagsäure beruht. 5 g Leukoellagsäure, 17 g Tetrachlorkohlenstoff und 10 g Kaliumhydroxyd, in 75 ccm Wasser gelöst, werden auf dem Drahtnetz 6 Stunden gekocht. Läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, so scheidet sich die Säure in Form des Kaliumsalzes ab. Es zeichnet sich durch seine große Krystallisationsfähigkeit aus. Eine einmalige Umkrystallisation aus Wasser liefert schöne, einige Zentimeter lange Rhomboeder. Man gewinnt die Säure durch Auflösen des Salzes in Wasser (je 1 g Säure in 25 ccm Wasser), Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Essigester (30 ccm). Die Säure krystallisiert aus

¹⁾ Journ. chem. Soc. 87, 1416 (1905).

Essigester und Benzol (1:1) in kleinen, zu Warzen verwachsenen Nadeln, die bei 123—124° unter starker Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Löslich in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, dagegen nicht in Benzol, Toluol usw. Mit Eisenchlorid gibt sie dieselben Färbungen wie die Leukoellagsäure.

0,1508 g gaben 0,2830 CO₂ und 0,0452 H₂O.

| | Ber. für C ₁₈ H ₁₀ O ₁₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 48,73 | 48,82 |
| H | 2,54 | 3,20 |

Beim Behandeln der Säure mit mit Kohlensäure gesättigten Carbonaten haben wir schön krystallisierende *Kalium-* und *Lithiumsalze* erhalten, dagegen ist es nicht gelungen das *Natriumsalz* krystallisiert zu gewinnen.

0,3826 g gaben 0,1478 K₂SO₄.

0,5246 g „ 0,1668 Li₂SO₄.

| | Ber. für | | Gef. |
|----|---|--|-------|
| | C ₁₆ H ₈ O ₁₂ K ₂ | C ₁₆ H ₈ O ₁₂ Li ₂ | |
| K | 16,59 | — | 17,43 |
| Li | — | 3,44 | 4,02 |

Spaltung der racemischen Leukoellagdicarbonsäure.

14 g der Säure werden in 200 ccm Essigester gelöst und mit 15 g Strychnin auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf wird filtriert und auf 100 ccm eingengt. Wir erhielten die ersten zwei Fraktionen nach siebentägigem Stehen, die anderen drei Fraktionen folgten in 14, 15 und 25 Tagen.

Polariskopische Untersuchung der freien Säure im 4 dm-Rohr bei 17° im Natriumlicht. Jede Fraktion in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst:

| | | | | | | | |
|-------------|----------|---------|-------|------|---------|------------------------------------|--------|
| Fraktion I: | 0,7916 g | drehten | 0,27° | nach | rechts. | [α] _D ¹⁷ = + | 8,7°. |
| „ II: | 3,7962 g | „ | 1,99° | „ | „ | [α] _D ¹⁷ = + | 13,1°. |
| „ III: | 2,9600 g | „ | 0,55° | „ | links. | [α] _D ¹⁷ = - | 4,6°. |
| „ IV: | 2,4365 g | „ | 0,13° | „ | „ | [α] _D ¹⁷ = - | 1,3°. |
| „ V: | 1,0900 g | „ | 0,10° | „ | „ | [α] _D ¹⁷ = - | 2,3°. |

Bei näherer Betrachtung obiger Werte kann man nur der Rotation der Fraktion II Bedeutung beilegen. Die anderen Drehungswerte sind viel zu niedrig, um auf

eine definitive Isolierung der betreffenden aktiven Säure schließen zu lassen. Jedenfalls genügen sie als Beweis dafür, daß der Leukoellagdicarbonsäure asymmetrisches Verhalten zukommt. Wir sind der Meinung, daß das erwähnte Verhalten der Säure auf der Bildung der *Mesosäure* beruht, so scheint die d-Säure langsamer in die Mesosäure überzugehen als die l-Säure. Wir erhielten z. B. aus zwei anderen Präparaten zwei d-Säuren von $[\alpha]_D^{25} = +19,9^\circ$ und $[\alpha]_D^{25} = +19,3^\circ$, während wir die l-Säure nicht fassen konnten.¹⁾ Der Schmelzpunkt der d-Säure liegt bei 122 bis 124°, der der l-Säure bei 127—131°, doch enthält die letztere wahrscheinlich *viel* Mesosäure, deren Schmelzpunkt bei 143—146° liegt. Die Schmelzpunktsbestimmung der l-Säure wurde bei der Fraktion III, IV und V ausgeführt.

Die *meso-Leukoellagdicarbonsäure* erhält man, wenn man 5 g der racemischen Säure in 75 ccm Wasser löst und mit 5 g Strychnin in der Wärme behandelt. Die heiß filtrierte Lösung setzt schon in kurzer Zeit das in schönen Nadeln krystallisierende Salz ab. Die freie Säure krystallisiert aus Essigester in kleinen verwachsenen Nadeln, die bei 143—146° unter Zersetzung schmelzen. Von der Racemsäure unterscheidet sich die Mesosäure durch ihren höheren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeit in Wasser. Während sich die dl-Säure spielend leicht in der Kälte in Wasser löst, erfordert die Mesosäure mehr Lösungsmittel und längeres Erwärmen, bevor vollständige Lösung erfolgt. Die Säure ist optisch-inaktiv.

0,1596 g gaben 0,2854 CO₂ und 0,0402 H₂O.

| | Ber. für C ₁₆ H ₁₀ O ₁₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 48,73 | 48,78 |
| H | 2,54 | 2,78 |

II. Pentaoxybiphenylmethyloid (Formel V).

Das bei 70° erhaltene Reduktionsprodukt krystallisierte nach dem Ausäthern aus Wasser in seidenartigen

¹⁾ Vgl. dagegen H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2275 (1912), der bei der β, β' -Iminobuttersäure ganz andere Erfahrungen gemacht hat.

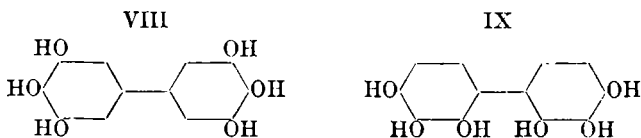
Nädelchen, die nicht unter 360° schmolzen und in ihrem Habitus an das Pentaoxybiphenylmethylolid erinnerten. Wir haben daher das charakteristische Benzoylderivat durch Benzoylierung mittelst Benzoylchlorid in Pyridinlösung dargestellt¹⁾ und die Verbindung so identifiziert. Das *Pentabenzoyloxybiphenylmethylolid*, $C_{13}H_5O_7(C_7H_5O)_5$, krystallisierte in farblosen Schuppen aus Alkohol und Nitrobenzol und schmolz bei $260-161^{\circ}$. Ein Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege erhaltenem Produkt²⁾ lag bei 259° .

0,2086 g gaben 0,5486 CO_2 und 0,0922 H_2O .

| | Ber. für $C_{48}H_{30}O_{12}$ | Gef. |
|---|-------------------------------|-------|
| C | 72,36 | 71,73 |
| H | 4,52 | 4,97 |

III. 2,3,4,2',3',4'-Hexaoxydiphenyl (Formel VI).

Vor 10 Jahren hat C. Harries³⁾ bei der Oxydation des Pyrogallols in Barytlösung ein Hexaoxydiphenyl erhalten, für das er seinerzeit folgende zwei Formeln (VIII und IX) vorschlug:



Von denen gab er der Formel VIII den Vorzug. Harries wies ferner darauf hin, daß das von ihm erhaltene Hexaoxydiphenyl „verschieden von demjenigen ist, welches Liebermann⁴⁾ durch Reduktion von Coerulignon erhalten hat.“ Wie Liebermann⁵⁾ inzwischen festgestellt, ist sein Produkt das 3,4,5,3',4',5'-Hexaoxy-

¹⁾ Perkin u. Nierenstein, Journ. chem. Soc. 87, 1420 (1905). Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1650, 3018 (1908); 42, 353 (1909); 43, 2017 (1910).

²⁾ Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2017 (1910).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2957 (1902).

⁴⁾ Diese Annalen 169, 239 (1872).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1218 (1912). Vgl. auch frühere Literatur daselbst.

diphenyl (Formel VIII), so daß dem Harriesschen Produkt Formel IX bzw. IV zukommt, was auch unsere Untersuchung vollauf bestätigt. Einen genetischen Zusammenhang zwischen seinem Hexaoxydiphenyl mit der Ellagsäure hat auch schon Harries vermutet. Er schrieb nämlich seinerzeit: „das neue Produkt ist vielleicht identisch mit der als γ -Hexaoxydiphenyl beschriebenen Verbindung, welche aus Ellagsäure von Barth und Goldschmidt¹⁾ gewonnen wurde.“

Das bei der Reduktion bei 110° erhaltene Hexaoxydiphenyl aus Ellagsäure krystallisierte aus Wasser in schönen, weißen Nadeln. Unser Produkt schmolz bei 312—317° unter Zersetzung, während Harries für sein Produkt angibt: „über 200° färbt es sich dunkel und schmilzt ganz allmählich bei höherer Temperatur unter Zersetzung.“ Es beruht dieser Unterschied darauf, daß das Hexaoxydiphenyl mit einem Mol. Wasser krystallisiert, das es nach einigem Stehen über konz. Schwefelsäure verliert. Ein über konz. Schwefelsäure längere Zeit getrocknetes Präparat zeigte nämlich obiges Verhalten des Schmelzpunktes und glich in allen seinen Eigenschaften, Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, Eisenchloridreaktion usw. dem von Harries beschriebenen Produkte.

I. 0,2072 g, 2 Tage im Exsiccator über konz. H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,4076 CO_2 und 0,0744 H_2O .

0,2370 g verloren im Vakuum bei 130° 0,0178 H_2O .

II. 0,2192 g, bei 130° im Vakuum getrocknet, gaben 0,4879 CO_2 und 0,0756 H_2O .

| | Ber. für | | Gef. | |
|--------|--------------------------|-------------------|-------|-------|
| | $C_{12}H_{10}O_6 + H_2O$ | $C_{12}H_{10}O_6$ | I | II |
| C | 53,73 | 57,60 | 53,78 | 57,21 |
| H | 4,47 | 4,00 | 4,63 | 4,13 |
| H_2O | 6,71 | — | 6,60 | — |

Harries findet für sein Produkt C = 57,10, 57,33, H = 4,20, so daß er das wasserfreie Produkt in Händen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1249 (1879).

gehabt hat. Wir haben ferner auch nach Harries das *Acetylderivat* dargestellt. Es krystallisierte aus Alkohol in kleinen Täfelchen, die bei 164° schmolzen, was mit dem von Harries angegebenen Schmelzpt. 162—163° gut übereinstimmt.

0,1693 g gaben 0,3572 CO₂ und 0,0677 H₂O.

| | Ber. für C ₂₄ H ₂₂ O ₁₂ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 57,37 | 57,54 |
| H | 4,38 | 4,44 |

Zum Schlusse danken wir noch der Direktion der Yorkshire Dyeware and Chemical Co. Ltd. in Leeds für die uns in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte Ellagsäure.

[Mitteilungen

aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des
chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br.]

Über Disulfide

mit benachbarten Doppelbindungen; über Ab-
kömmlinge der Dithiobiurete und Thiurete;
von *Emil Fromm*.

(Nach Arbeiten von *Richard Heyder*, *Adolf Jung* und
Margret Sturm.

(Eingelaufen am 30. September 1912.)

I. Einwirkung von aromatischen Aminen auf Thiurete.

Wie alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen, werden auch die Thiurete durch Amine unter Abspaltung von Schwefel zerlegt.¹⁾

¹⁾ Vgl. die Arbeiten mit *Vetter*, *Weller* und *Baumbauer*, diese *Annalen* 356, 178 (1907); 361, 302, 319 (1908).