

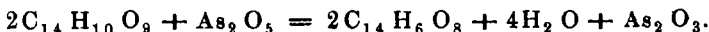
diese Bestimmungsmethode weit weniger Zeit erfordert und auch genauere Resultate liefert, sofern im geeigneten Falle alle Operationen in demselben Kochfläschchen, ohne weitere Filtrationen etc. ausgeführt werden können.

Turin, Universitätslaboratorium.

383. Hugo Schiff: Zur Constitution der Ellagsäure.

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

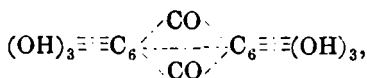
Kocht man Gallussäurelösung mit Arsensäure ein, so bewirkt letztere, ohne dabei reducirt zu werden, eine Verkettung von zwei Mol. Gallussäure. Wird die Masse eingetrocknet und mehrere Stunden auf etwa 160° erhitzt, so wird die Digallussäure, wie J. Löwe zuerst gefunden, unter Reduction der Arsensäure, in Ellagsäureanhydrid übergeführt:



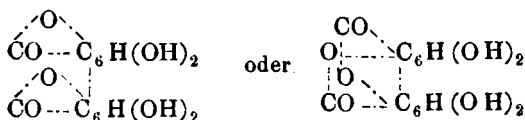
Die Verbindung $C_{14}H_6O_8$ habe ich als ein Anhydrid betrachtet und als Ellagsäure die bei 100° getrocknete Verbindung $C_{14}H_8O_9$ angesprochen. Die von mir vor zehn Jahren aufgestellte Constitutionsformel der Ellagsäure sollte nur den hier angedeuteten Beziehungen Rechnung tragen. Ich habe nicht unerwähnt gelassen, dass sie in mancher Hinsicht unbefriedigend sei. Es war mir nicht gelungen, die die Säure zu ätherificiren oder ihr Wasserstoff zu addiren und statt des für das Anhydrid zu erwartenden Diacetylderivats erhielt ich eine Tetracetylverbindung. Ellagsäure kann sich übrigens mit grosser Leichtigkeit bilden, wenn man Galläpfel schimmeln lässt, oder wenn man eine Gerbsäurelösung, mit Galläpfelaufguss versetzt, einige Zeit sich selbst überlässt. Wird der von den Acetylbestimmungen in der Acetylgerbsäure herrührende, magnesiahaltige Filterinhalt langsam an der Luft austrocknen lassen, so färbt er sich grüngelb und enthält dann etwas Ellagsäure. Das Natronsalz, $C_{14}H_7NaO_9$, bildet sich nach Zwenger und Ernst mit grösster Leichtigkeit, wenn man eine mit Natriumcarbonat versetzte, wässrige Lösung von Gallussäureäther auf etwa 60° erwärmt. Bei der Leichtigkeit, womit sich die Gallussäure ätherificirt, kann ich diese Methode zur Darstellung von Ellagsäure empfehlen. Alle diese Reactionen vollziehen sich mit solcher Leichtigkeit, dass sie nicht auf eine directe Verkettung der beiden Benzolkerne hindeuten schienen, zumal da solche Verkettungen gewöhnlich energisch wirkende Agentien erfordern. Vielfache erfolglose Versuche, Ellagsäure wieder in Gallussäure oder in Gerbsäure überzuführen, haben mich aber doch schon vor einigen Jahren eine solche Verkettung annehmen lassen, besonders nachdem die zuerst von Jaffé

für die Rufigallussäure vorgeschlagene Formel durch weitere Untersuchungen von Klubokowski besser begründet worden ist.

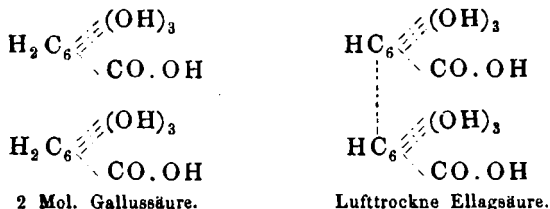
Bei den meisten der in Acetanhydrid leicht löslichen Verbindungen erfolgt die vollständige Acetylierung der alkoholischen Hydroxylgruppen bereits beim kurzen Erhitzen dieser Lösungen in offenen Gefässen. Die nur sehr wenig in kochendem Acetanhydrid lösliche Rufigallussäure führte mich aber in dieser Weise nur zu einem Tetracetylderivat. Später hat Klubokowski gezeigt, dass die Rufigallussäure sechs Acetyle aufnehmen kann, wenn man sie längere Zeit mit Acetanhydrid kochen lässt, oder sie mit demselben im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Auch die Ellagsäure ist in Acetanhydrid nur sehr wenig löslich. Mit Rücksicht auf eine Formel



welche der für die Rufigallussäure angenommenen sehr nahe steht, habe ich vor einigen Jahren versucht, ob nicht im geschlossenen Rohr bei etwa 180° sechs Acetyle eingeführt werden können. Das aus kleinen, glänzenden, schwefelgelben Krystallen bestehende Pulver enthielt 37.5 pCt. Acetyl und deutete also wieder auf ein Tetracetyllagssäureanhydrid, $\text{C}_{14}\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_8$, welches 36.5 pCt. Acetyl verlangt. Daraufhin glaubte ich eine der beiden Formeln



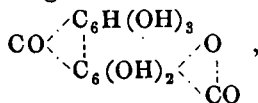
für das Ellaganhydrid annehmen zu sollen. Die erfolglosen Versuche zur Aetherification, zur Wasserstoffaddition, zur Rückbildung von Gallussäure oder Gerbsäure, ferner das Tetracetylderivat finden hierin ebensowohl ihre Erklärung, wie auch die Bildung aus Gallussäure oder Digallussäure mittelst Arsensäure oder jene aus Gallussäureäther in alkalischer Lösung. Bei atomistischer Einfügung der in der lufttrockenen Säure enthaltenen $2\text{H}_2\text{O}$ tritt die Beziehung zur Gallussäure in einfachster Weise hervor:



Obige Formeln lassen erwarten, dass die beim Uebergang in Anhydrid austretenden $2\text{H}_2\text{O}$ sich in gleicher Weise und wohl auch

bei derselben Temperatur bilden sollten. Dies ist nun aber in der That nicht der Fall. Ein Molekül entweicht bei 95—100° mit Leichtigkeit, während ein ebenso schnell statthabender Austritt des zweiten Wassermoleküls erst weit oberhalb 100° erfolgt und das Anhydrid erst gegen 220° zu sublimiren anfängt.

In einer vor Kurzem in diesen Berichten (XII, 1237) veröffentlichten Abhandlung gaben die HH. Barth und Goldschmiedt ein reiches Material zur Beurtheilung der Constitution der Ellagsäure. Sie unterziehen auch die über die Entwässerung der Säure vorliegenden, abweichenden Angaben einer Revision und bestätigen, dass H_2O bei 100° entweiche; das zweite H_2O könne aber langsam bereits bei einer Temperatur austreten (vielleicht im trockenen Luftstrom?), weit unterhalb der von früheren Forschern bis jetzt beobachteten. Die beiden Wassermoleküle entweichen hiernach bei einander näher liegenden, aber immerhin bei verschiedenen Temperaturen und meine frühere Annahme, dass lufttrockene Ellagsäure besser als $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen sei, wird hierdurch eher bestätigt. Wenn nun Barth und Goldschmiedt aus ihren interessanten Mittheilungen dennoch den Schluss ziehen, als eigentliche Ellagsäure sei nach den älteren Angaben die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$ zu betrachten, so stimmt damit nicht überein, dass die von ihnen entwickelte und in der That mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit ausgestattete Formel



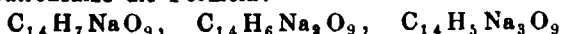
die Ellagsäure doch wieder als ein inneres Anhydrid darstellt und sie darauf hinweisen, wie bei atomistischer Einfügung von H_2O oder $2\text{H}_2\text{O}$ die Formel „allerdings entsprechend zu modificiren sei“ (S. 1253).

Für eine derartige Einfügung und entsprechende Modification sprechen aber entschieden die Salze der Ellagsäure und die von Barth und Goldschmiedt gegebene Constitutionsformel hat unter Anderem auch das Verdienst, weit besser als die oben vorgeschlagenen ersehen zu lassen, wie beide Wassermoleküle sich in verschiedenartiger Weise einfügen lassen und wie namentlich ein Molekül leicht Eintritt finden kann, so dass meine frühere Annahme, Ellagsäure sei $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ durch die Constitutionsformel von Barth und Goldschmiedt nur an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Man kennt drei Natronsalze der Ellagsäure:

$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{NaO}_8$, H_2O , $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$, H_2O , $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$, NaHO , auch entsprechende Kaliumsalze und namentlich ein sog. basisches $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_8$, KHO . Diesem letzteren entspricht ein basisches Bariumsalz $\text{Ba}_2(\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_8)_2$, BaH_2O_2 und man kennt ein basisches Bleisalz, welches lufttrocken $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{Pb}_2\text{O}_8$, H_2O enthält.

Wenn nun die HH. Barth und Goldschmiedt sagen, ich habe für die Natronsalze die Formeln:



angenommen und zwar „mit Rücksicht auf die aus meinen Arbeiten abgeleiteten Speculationen,“ d. h. wohl mit Rücksicht auf die als Ellagsäure betrachtete, bei 100° getrocknete Säure $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{OH})_4\text{O}_5$, so kann ich dies sehr wohl hinnehmen, denn es handelt sich um den Ausdruck für eine Thatsache, welche gerade in der jetzt von Barth und Goldschmiedt entwickelten Formel des Ellaganhydrids eine viel bessere Erklärung findet als in der früher von mir vorgeschlagenen und jetzt nicht mehr haltbaren Formel. Hatten ja doch die hervorragendsten Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie den Zweck und hat ja doch Hr. Barth durch seine zahlreichen, eigenen Arbeiten mit Erfolg dazu beigetragen, die Chemie aus einer rein empirischen zu einer auf Grund von beobachteten Thatsachen speculirenden Wissenschaft zu erheben. — Wenn nun die HH. Barth und Goldschmiedt weiter sagen, die von mir für die Natronsalze gegebenen Formeln seien „im Widerspruch mit der bekannten Zusammensetzung dieser Salze“ aufgestellt worden, so ist diese Aussage selbst, angesichts der obenstehenden Formeln, im Widerspruch mit den feststehenden Thatsachen. Es muss diese Behauptung auf irgend einem Missverständniss beruhen und ich darf mir wohl erlauben, sie zurückzuweisen.

Die Frage, um die es sich hier handelt, ist offenbar keine andere als diejenige, ob man z. B. die die grösste Contraction zeigende, wässrige Schwefelsäure $\text{SH}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ und wässrige Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ als



zu betrachten habe; ob man die krystallisirte Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem Eisenoxydhydrat nach den Formeln:



zu vergleichen berechtigt sei; ob man in den Alaunen, in anderen Sulfaten und vielen anderen Salzen einen Theil des darin nach festem Verhältniss verbunden enthaltenen Wassers, nicht nur als molekular angeschweisst, sondern als einen in atomistischer Bindung befindlichen, integranten Bestandtheil des Salz moleküls anzusprechen habe. Viele Chemiker sind solchen Betrachtungen bekanntlich nicht abgeneigt; Speculationen in dieser Richtung haben ja eine gewisse Wichtigkeit erlangt und als eine der heutigen Chemie zukommende Aufgabe betrachtet man es wohl auch, Speculationen darüber anzustellen, in welcher Weise, nach welcher Ordnung und nach welchen allgemeiner erkennbaren Regelmässigkeiten Molekül- und Atomcomplexe als wirkliche Atomsysteme dargestellt werden können.

Die von mir für die Salze der Ellagsäure aufgestellten Formeln entsprechen der Formel der Säure und ihres Anhydrids, sie lassen die basischen Salze und namentlich die sonst nicht vorkommenden, basischen Alkalisalze als normale Ellagate erkennen, sie entsprechen der Zusammensetzung der lufttrockenen, wasserhaltigen Salze; es ist also offenbar, dass die auf einen Widerspruch mit der Zusammensetzung hindeutende Angabe von Barth und Goldschmidt in unberechtigter Weise ausgesprochen worden ist und nicht angenommen werden kann.

Bei einer grösseren Reihe von mit künstlicher und natürlicher Digallussäure vergleichend ausgeführter Reactionen habe ich gefunden, dass beide auch bezüglich der Bildung von Ellagsäure sich gleich verhalten. Lässt man Gallussäurelösung mit 10 pCt. Arsensäure am Rückflusskühler kochen und dampft dann auf dem Wasserbade ein, so bleibt eine gelbe, gelatinös gestehende Masse. Dieselbe wird direct erhalten, wenn man reinstes Tannin (es enthielt 2.8 pCt. Glycose) in concentrirter Lösung mit 10 pCt. Arsensäure versetzt und die Masse einige Zeit kochen lässt. Reduction der Arsensäure findet dabei nicht statt. Werden dann die ausgetrockneten Massen im Luftbade mehrere Stunden auf 160—170° erhitzt, so bleibt eine poröse, zimmetbraune Masse zurück. Wird dieselbe zuerst mit Wasser ausgelaugt und dann mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so bleibt gefärbte Ellagsäure zurück, welcher hartnäckig eine Spur von arseniger Säure anhängt. Es zeigte sich nur der Unterschied, dass die natürliche Digallussäure sich insofern schwerer umwandelte, als bei Anwendung gleicher Substanzmengen längere Zeit erhitzt werden musste, um etwa die gleiche Menge von Ellagsäure zu erzeugen. — J. Löwe hat früher beim Kochen von Gallussäurelösung mit Arsensäure eine geringe Menge von Ellagsäure erhalten können. Im Laufe des letzten Jahres hatte ich sehr häufig Gelegenheit, diesen Versuch zu wiederholen, aber es ist mir auch dieses Mal nicht gelungen, mich in die richtigen Bedingungen zu setzen, um durch blosses Kochen der Lösungen Ellagsäure zu erhalten.

Turin, Universitätslaboratorium.

384. Jul. Post: Beiträge zur Kenntniss der freiwilligen Oxydation des Manganmonoxyds, im Hinblick auf das (Braunstein-) Mangan-dioxydregenerationsverfahren.

1. Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche wurden ursprünglich in der Aussicht übernommen, das Wesen des sog. Weldonverfahrens näher zu erforschen. Sie sind indess noch nicht abgeschlossen und bean-