

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Ein einfaches Verfahren zur Gewinnung grösserer Mengen Ellagsäure.

Von Hans Trunkel, Assistent am Institut.

(Eingegangen den 21. I. 1910.)

Für die 1815 von Chevreul¹⁾ und 1818 von Brattonot²⁾ entdeckte, von letzterem zuerst als *acide ellagique* bezeichnete Ellagsäure sind später zahlreiche Darstellungsmethoden und Fundorte angegeben worden, die jedoch sämtlich mehr oder weniger umständlich resp. wenig ausgiebig sind.

Büchner³⁾ beobachtete schon im Jahre 1845, daß mit überschüssigem Natrium- oder Kaliumkarbonat versetzte Gerbsäurelösungen beim Stehen an der Luft allmählich einen schmutzig grünlich-gelben, wenig krystallinischen Niederschlag abscheiden. Untersuchungen über die Zusammensetzung dieses Niederschlags hat er nicht ausgeführt und später scheint seine Notiz keine Beachtung gefunden zu haben.

Es zeigte sich, daß dieser Niederschlag, den man übrigens auch mit Ammoniumkarbonat erhält, die bekannte Griebmayer'sche Reaktion gibt und aus dem entsprechenden Alkalisalz der Ellagsäure besteht.

Bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen kann er in so beträchtlicher Menge erhalten werden, daß sich diese Darstellungsmethode der Ellagsäure lohnt.

Offenbar handelt es sich bei diesem Vorgang um eine *Autoxydation* des Tannins durch den Sauerstoff der Luft, denn die Reaktion verläuft sehr langsam und unvollkommen, wenn man luftfreie Lösungen im Vakuum sich selbst überläßt.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute versetzt man zweckmäßig Tannin in 1% iger Lösung mit soviel 5% iger Sodalösung (Na. carb. sicc.), daß auf 2 Teile Tannin 1 Teil Soda kommt und überläßt dies Gemisch ungefähr 8 Tage in flachen Gefäßen der Einwirkung der Luft, wobei man von Zeit zu Zeit umrührt.

¹⁾ Annal. de chim. et phys. 9; 329 (1818).

²⁾ ibid. 189.

³⁾ Liebig's Annalen 53, 361 und 363 (1845).

Versuche mit bei 100° getrocknetem Tannin ergaben, daß bei dieser Versuchsanordnung die Ausbeute an ellagsaurem Natrium ungefähr 47% des angewendeten Tannins beträgt.

Bei Verwendung von weniger Soda verläuft der Oxydationsprozeß unvollkommen, so betrug z. B. die Ausbeute nur 41% und 39%, als auf 2 Teile Tannin nur 0,33 resp. 0,50 Teile Soda verwendet wurden.

Eine Steigerung des Sodazusatzes über das oben angegebene Verhältnis hat ebenso wie eine Verlängerung der Versuchsdauer keine Erhöhung der Ausbeute zur Folge.

Das Abfiltrieren des ellagsauren Natriums ist sehr langwierig, die Filtration läßt sich jedoch wesentlich beschleunigen, wenn man den Niederschlag (nach dem Abhebern der Hauptmenge der überstehenden Flüssigkeit) mit Alkohol versetzt und dann erst abfiltriert. Auch das Auswaschen erfolgt am besten mit Alkohol. Zur Isolierung der freien Säure wird das ellagsaure Natrium in der Kälte dreimal mit 20 Teilen Wasser und 0,6 Teilen Salzsäure behandelt, abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute an freier Säure 80%.

Aus diesem nur Spuren Asche hinterlassenden Produkte kann man dann nach dem Verfahren Nierenstein's¹⁾ durch Umkrystallisieren aus Pyridin (zweckmäßig 5,0 g Ellagsäure + 100 ccm Pyridin) ein analysenreines Präparat erhalten. Ausbeute ca. 50%.

Ein in dieser Weise zweimal umkrystallisiertes völlig aschefreies Präparat gab nach dem Trocknen bei 140—150° bis zur Gewichtskonstanz bei der Analyse folgende Werte:

0,2043 g gaben 0,0394 g H₂O und 0,4176 g CO₂.

Daraus ergibt sich für C₁₄H₆O₈:

Berechnet: C = 55,63% H = 1,99%

Gefunden: C = 55,75% H = 2,15%.

Es wurden ferner Untersuchungen darüber angestellt, ob bei dieser Autoxydation noch andere Spaltungsprodukte des Tannins entstehen resp. nachweisbar sind, und ob ein Teil des Tannins vielleicht überhaupt nicht angegriffen wird.

Zu dem Zwecke wurde ein Versuch in der Weise angesetzt, daß auf 2 Teile Tannin nur 0,32 Teile Soda kamen, die Oxydation nach dem oben Gesagten also unvollständig verlaufen mußte.

Im Filtrat der Ellagsäure ließ sich mit Sicherheit (durch Ausschütteln mit Aether) nur Gallussäure nachweisen, die in einer Menge von 9,68% des angewandten Tannins erhalten wurde.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Gesellsch. 41, 3015 (1908).

Hingegen gelang es nicht, unverändertes Tannin wiederzugewinnen. Es fand sich im Acetonauszug nur ein tanninähnlicher Körper, der die Tanninreaktionen nicht sauber gab und ein Drehungsvermögen von nur 40,5° aufwies.

Nierenstein (l. c.), welcher durch Behandeln des Tannins mit Wasserstoffsuperoxyd zur Ellagsäure gelangte, fand beim Umkrystallisieren derselben aus Pyridin in den Mutterlaugen eine weitere Säure, die er Luteosäure nannte.

Im vorliegenden Falle konnte diese Säure nicht nachgewiesen werden, sie bildet sich also entweder bei dem beschriebenen Oxydationsprozeß überhaupt nicht oder entsteht nur als Zwischenprodukt, welches sich alsbald in Ellagsäure verwandelt.

Beiläufig sei bemerkt, daß man auch aus Hamamelitannin in reichlicher Menge sowie aus Chebulinsäure in beschränktem Maße auf gleiche Weise Ellagsäure erhalten kann.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

19. Ueber Corydalisalkaloide.

4. Mitteilung.

Von J. G a d a m e r.

In meiner vorigen Mitteilung über Corydalisalkaloide¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß die von mir getroffene Einteilung der Corydalisalkaloide in drei Hauptgruppen, die des Corydalins, des Corycavins und des Bulbocapnins, durch die Ergebnisse der pharmakologischen Untersuchung eine treffliche Bestätigung gefunden habe. Des weiteren beschäftigte sich diese Mitteilung mit der Konstitution des Corydalins. Dobbie und Lauer²⁾ einerseits und andererseits der Referent³⁾ waren auf verschiedenen Wegen zur gleichen Konstitutionsformel des Ringsystems gelangt. Zweifelhaft blieb damals nur die Stellung der vier Methoxylgruppen. Dobbie und Lauer schlossen aus dem Auftreten von Hemipinsäure und Metahemipinsäure bei der Oxydation auf die Stellung nach

¹⁾ Dieses Archiv 243, 147 (1905).

²⁾ Proceedings Chem. Soc. 17, 252—55 (1902).

³⁾ Dieses Archiv 240, 42 ff. (1902).