nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol kurze, gedrungene, farblose Prismen (Schmelzp. 191°).

0,0764 g gaben 0,2130 CO₂ und 0,0409 H₂O.

	Berechnet für C ₂₃ H ₂₀ O ₄	Gefunden
C	76,66	76,03
H	5,50	5,95

3. Einige neue Beobachtungen über Flavaspidsäure; von *R. Boehm.*

Die Constitution der Flavaspidsäure habe ich früher¹⁾ auf Grund eingehender Untersuchung durch nebenstehende Formel veranschaulicht:

Die Substanz tritt in zwei durch den Schmelzpunkt verschiedenen Modificationen (α und β) auf, die leicht in einander überzuführen sind. α -Flavaspidsäure (Schmelzp. 92°) verwandelt sich im Schmelzfluss in die β -Modification (Schmelzp. 156°, doppelter Schmelzpunkt); das Gleiche geschieht beim Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Eisessig; die hochschmelzende Form geht beim Umkrystallisiren aus *Alkohol* in die niedrigschmelzende über. Es liegt sehr nahe, diesen Befund den an aliphatischen 1,5-Diketonen häufig gemachten Beobachtungen an die Seite zu stellen und demnach α -Flavispidsäure als Enol-, β -Flavaspidsäure als Ketoform aufzufassen. Hiermit stünde

¹⁾ Diese Annalen **318**, 266.

auch im Einklange, dass nur β -Flavaspidsäure (Ketoform) ein *alkaliumlösliches* Tribenzoylderivat giebt; es wäre letzterer dann etwa die Formel zuzuweisen:

Wie D. Vorländer²⁾ gezeigt hat, erleiden die Hydroresorcline beim Uebergange in Methylenverbindungen einen Verlust an sauren Eigenschaften und sind zumeist *einbasische* Säuren. Bei der grösseren Zahl der Hydroxyle in den Phloroglucinderivaten sind diese Verhältnisse hier zunächst schwierig zu übersehen. Doch verhält sich auch Flavaspidsäure, in welcher mindestens drei Hydroxyle anzunehmen sind, bei der Titrirung wie eine einbasische Säure.

Versuche, die zeitlich den hier mitzutheilenden vorausgingen, waren von mir zu dem Zwecke angestellt worden, in dem später zu beschreibenden methoxylhaltigen *Aspidin* das Methoxyl durch Einwirkung von Jodwasserstoff in Eisessiglösung zu verseifen. Hierbei stellte sich heraus, dass durch die genannten Reagentien zunächst ein Mol. Wasser eliminirt wird und sowohl Aspidin als auch andere dem Diphenylmethantypus entsprechende Körper der Filixsäuregruppe in xanthenartige Anhydride übergehen, analog, wie es D. Vorländer (loc. cit.) für Methylenbishydroresorcin und verwandte Stoffe nachgewiesen hat.

Die Reaction liess sich am besten an Flavaspidsäure verfolgen; die mit ihr erzielten Resultate haben zur Feststellung der Constitution des Aspidins wesentlich beigetragen und sollen hier mitgetheilt werden.

²⁾ Diese Annalen **309**, 348.

Digerirt man einen Theil Flavaspidsäure mit zehn Theilen Eisessig und zwei Theilen Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) auf dem Wasserbade, so scheiden sich schon nach zehn Minuten aus der anfangs klaren Lösung glänzende Krystallfitter ab. Man lässt nach halbstündigem Erhitzen noch 12 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt dann die abgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit kaltem Eisessig. Die Ausbeute beträgt 45 pC. der angewandten Flavaspidsäure.

Dihydroflavaspidsäurexanthen. Die Krystalle, frisch bereitet fast farblose, nach längerer Aufbewahrung sich röthlich färbende, kleine Wetzsteinformen und Doppelpyramiden, sind äusserst schwierig löslich in allen Lösungsmitteln und nur aus kochendem Xylol oder Eisessig umzukrystallisiren. Schmelzpunkt $257-259^{\circ}$ (unter Zersetzung). In weingeistigem Ammoniak lösen sie sich zur hellrothen, stark gelb fluorescirenden Flüssigkeit, aus welcher aber nach längerem Stehen die unveränderte Substanz grossentheils wieder auskrystallisirt. Die Darstellung eines Acridins ist mir bis jetzt nicht gelungen. Kali- und Natronlauge geben gelbe, *nicht* fluorescirende Lösungen; concentrirte Salpetersäure nimmt die Krystalle mit schön feuerrother Farbe auf.

0,1857 g gaben 0,4573 CO_2 und 0,1123 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_7$	
C	67,29	67,16
H	6,54	6,72

Die Reaction dürfte so verlaufen, dass unter Sprengung des Vierringes im Filicinsäurerest zunächst zwei Wasserstoffatome aufgenommen werden und dann Wasser abgespalten wird.

Das Anhydrid enthält noch die beiden Butyryle, von welchen sich aber nur eines durch Digestion mit Natronlauge und Zinkstaub als Buttersäure abtrennen lässt. Eine weitere Zerlegung des Moleküls in Phenole findet hierbei nicht statt. Das um ein Butyryl ärmere Product kann in krystallisirter Form isolirt werden. Welches der beiden Butyryle erhalten bleibt, kann ich nicht entscheiden.

8,0 g des reinen Anhydrids wurden 12 Stunden mit Natronlauge und Zinkstaub digerirt; das Zinkstaubfiltrat schied nach dem Ansäuern einen voluminösen rothen Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung hinterliess einen krystallinischen Rückstand. Durch Abwaschen mit kaltem Aceton und Auflösen der davon nicht gelösten Krystalle in heissem Aceton erhielt ich aus letzterem auskrystallisirende, farblose Nadeln, leicht zu reinigen durch Umkrystallisiren aus heissem Aceton. Schmelzp. 213—215°.

Aus dem wässrigen Filtrate der Säurefällung habe ich die Buttersäure dargestellt. Bei der Analyse des Silbersalzes gaben 0,2675 g 0,1477 Ag, entspr. 55,21 pC.; berechnet 55,38 pC.

Dass die bei der Zinkstaubnatronlaugebehandlung entstandenen Krystalle noch Butyryl enthielten, ergab sich einerseits aus der etwa um die Hälfte zu kleinen Ausbeute an Säure bei der Spaltung, andererseits daraus, dass der neue Körper beim Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure von Neuem Buttersäure abgab. Er ist ziemlich löslich in Alkohol und Aether; in spirituösem Ammoniak mit gelber Farbe, die allmählich durch Grün in Schwarzgrün übergeht.

Die Krystalle enthalten ein Mol. Krystallaceton.

I. 0,1719 g verloren bei 100° 0,0245 g.

II. 0,6077 g „ „ 100° 0,0855 g.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{20}H_{22}O_6 + C_3H_6O$		I.	II.
C_3H_6O	13,94	14,25	14,06

III. 0,1474 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3628 CO_2 und 0,0818 H_2O .

IV. 0,1665 g, „ 100° getrocknet, „ 0,4085 CO_2 „ 0,0990 H_2O .

Berechnet für		Gefunden	
$C_{20}H_{22}O_6$		II.	III.
C	67,04	67,12	66,61
H	6,14	6,16	6,60

Bei einer Molekulargewichtsbestimmung erniedrigten 0,1988 g, bei 100° getrocknet, den Erstarrungspunkt von 20,0 g Naphtalin um 0,17°, entsprechend dem Molgew. 409 (berechnet 358).

Die Ergebnisse der Analyse bestätigen die Annahme, dass aus $C_{24}H_{28}O_7$ ein Butyryl eliminiert worden ist. Während das die beiden Butyryle enthaltende Anhydrid sich nicht benzoyliren lässt, giebt es nach der Eliminirung des einen Butyryls ein alkaliunlösliches, krystallisirbares, in alkoholischer Lösung grün-gelb fluorescirendes Benzoylproduct (Schmelzp. 186—187°), das leider wegen zu spärlicher Ausbeute nicht analysirt werden konnte.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass Flavaspidsäure bei der Behandlung mit heissem Eisessig allein oder mit Eisessig-chlorwasserstoff kein krystallisirbares Anhydrid liefert.

demnach einen Monoäthyläther des bei der Behandlung von Flavaspidsäure mit Jodwasserstoffsäure entstehenden Xanthens darstellen (vergl. Seite 313).

Wenn diese Annahme der Aetherificirung des Filicinsäurerestes durch Kochen mit Alkohol zutreffend ist, war zu erwarten, dass beim Kochen mit Methylalkohol ein von dem Äthyläther verschiedener Methyläther entstehen wird. Dies war in der That der Fall. Die beiden krystallisirten Producte waren im Schmelzpunkte verschieden und auch das Resultat der Analyse entsprach der vermutheten Zusammensetzung.

Leider entstehen diese Anhydridäther der Flavaspidsäure beim Kochen mit Alkoholen nur in so geringer Menge, dass eine eingehendere Untersuchung derselben nicht möglich ist.

Ein zweiter krystallinischer Körper, den ich in etwas reichlicherer Menge unter den Zersetzungsproducten nach dem Kochen mit Äthylalkohol auffand, erwies sich gleichfalls als ein Äthyläther; im Uebrigen aber hatte er noch die Constitution einer Methylenverbindung. Bei der Einwirkung von Diazoamidobenzol auf seine alkoholische Lösung entstand, wie aus Flavaspidsäure, Benzolazomethylphloroglucinbutanon. Es muss demnach in dem neuen Körper der Rest des Methylphloroglucinbutanons noch durch Methylen mit dem Filicinsäurerest verbunden sein und nur dieser letztere kann ein Äthyl aufgenommen haben. Ein analoger Körper entsteht neben dem Anhydrid auch beim Kochen mit Methylalkohol, aber in so kleiner Menge, dass nur der Schmelzpunkt und die Diazoamidobenzolreaction festgestellt werden konnten.

Die Entstehung dieser beiden, mit grösster Wahrscheinlichkeit als Äthyl- resp. Methyläther der Dihydroflavaspidsäure anzusprechenden Körper spricht ausserdem dafür, dass bei der Einwirkung der Alkohole in der Hitze zuerst die Aetherbildung und erst nachträglich Wasserabspaltung stattfindet.

Unter den Zersetzungsproducten fand sich ferner noch ein dritter neuer und interessanter krystallisirter Körper, nämlich *Methylphloroglucinbutanon*:

die eine Hälfte des Flavaspidsäuremoleküls, die also durch Kochen mit Alkohol unverletzt abgelöst werden kann, freilich nur in geringer Menge und nur sehr spärlich bei Verwendung von Methylalkohol. Es ist dies neben Filicinsäurebutanon und Aspidinol das dritte einfache Keton der Phloroglucinreihe, das hiermit ans Licht gezogen ist.

Die Verarbeitung der durch Kochen mit Alkoholen aus Flavaspidsäure entstandenen Zersetzungsproducte war eine äusserst mühsame und zeitraubende Aufgabe. Der Hauptmenge nach entstehen rothe amorphe Harze; mehr oder weniger reichlich ist, besonders nach dem Kochen mit Methylalkohol, auch noch unveränderte Flavaspidsäure zugegen, und endlich enthält die Reaktionsmasse ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, stark aromatisch riechendes Oel, das vorläufig noch nicht näher untersucht worden ist. Bei der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials und den dürftigen Ausbeuten an krystallisirten Producten muss ich vorläufig auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichten und mich mit der Mittheilung der bisherigen, wie ich gerne zugebe, noch lückenhaften Ergebnisse begnügen.

Kochen von Flavaspidsäure mit Aethylalkohol.

Monoäthyläther des Dihydroflavaspidsäurexanthens. 20,0 g Flavaspidsäure wurden mit 600 ccm absoluten Alkohols am Rückflusskühler acht Tage lang gekocht. Vom sechsten Tage an begann die Abscheidung röthlich gefärbter Krystalle. Ihre Menge betrug nach Beendigung der Operation und nach dem Abfiltriren und Trocknen roh 0,8 g (Schmelzp. 225°). Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig röthliche Blätt-

chen und Prismen, die nun constant bei 236° schmolzen, in allen Lösungsmitteln äusserst schwierig, in heissem Eisessig mit rother Farbe löslich, leicht löslich in Alkalien. Die Lösung in spirituösem Ammoniak fluorescirt sehr intensiv wie eine Eosinlösung und trocknet zu einem carminrothen, in Alkohol theilweise mit Eosinfarbe und Fluorescenz löslichen Pulver ein.

I. 0,1576 g gaben 0,3934 CO_2 und 0,1013 H_2O .

II. 0,0808 g „ (nach Zeisel) 0,0572 AgJ, entspr. 0,0109 OC_2H_5 .

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	68,12	68,08	—
H	7,03	7,14	—
OC_2H_5	9,8	—	13,56

Nach Abtrennung der hochschmelzenden Anhydridkrystalle wurde der Alkohol vom Filtrate abdestillirt und das rückständige rothe Harz mit Wasser oftmals wiederholt ausgekocht. Aus den wässrigen Filtraten krystallisirt aus:

Methylphloroglucinbutanon, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3$.

Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblose Nadeln, Schmelzp. $161 - 162^{\circ}$ (bei 120° krystallinisch erstarrend), leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichloridlösung zuerst violettroth; die Farbe geht rasch unter Abscheidung eines bräunlichen Niederschlages in Braun über.

I. 0,1357 g (bei 100° getrocknet, kein Krystallwasser) gaben 0,3113 CO_2 und 0,0815 H_2O .

II. 0,1221 g erniedrigten den Erstarrungspunkt von 10,0 g Naphtalin um $0,39^{\circ}$.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,85	62,56	—
H	6,67	6,67	—
Molgew.	210	—	219

Bei der Digestion der alkoholischen Lösung mit Diazoamidobenzol schieden sich nach kurzer Zeit die scharlachrothen

Krystalle des Benzolazomethylphloroglucinbutanon ab. Schmelzpunkt 182° . Beim Erwärmen der Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure wurde Buttersäure abgespalten.

Dihydroflavaspidsäuremonoäthyläther. Das mit Wasser ausgekochte Harz nahm ich nach dem Trocknen in Benzol auf. Nach dem theilweisen Abdestilliren des Lösungsmittels schieden sich langsam hellgelbe Nadeln ab. Schmelzpunkt (nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol) $198-200^{\circ}$; leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung grünlichbraun; beim Erwärmen der Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure tritt Rothfärbung und starker Geruch nach Buttersäure auf.

I. 0,1147 g gaben 0,2761 CO_2 und 0,0745 H_2O .

II. 0,1210 g „ (nach Zeisel) 0,0608 AgJ, entspr. 0,011656 OC_2H_5 .

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{29}(\text{OC}_2\text{H}_5)_7\text{O}_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	65,82	65,65	—
H	7,17	7,22	—
OC_2H_5	9,4	—	9,63

Bei der Digestion der Krystalle mit Diazoamidobenzol entstand Benzolazomethylphloroglucinbutanon (Schmelzp. 181° bis 182°).

Kochen von Flavaspidsäure mit Methylalkohol. Das Verfahren war das gleiche, wie bei der Anwendung von Aethylalkohol. Nach sechs Tagen begann die Abscheidung röthlichgelber Krystalle in sehr geringer Menge. Sie wurden abfiltrirt, getrocknet und aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Monomethyläther des Dihydroflavaspidsäureexanthens. Im reinen Zustande hellgoldgelbe Nadeln und Prismen. Schmelzpunkt $249-250^{\circ}$; etwas löslich in heissem Alkohol; die alkoholische Lösung fluorescirt gelb; die Lösung in Eisessig ist intensiv roth gefärbt und fluorescirt wie Eosin; in spirituösem Ammoniak sind die Krystalle nur beim Erhitzen reichlicher löslich; die Lösung fluorescirt intensiv gelb; Alkalilaugen lösen mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

I. 0,1000 g gaben 0,2469 CO_2 und 0,0578 H_2O .

II. 0,1247 g „ (nach Zeisel) 0,0813 AgJ, entspr. 0,01073 OCH_3 .

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}(\text{OCH}_3)\text{O}_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,87	67,34	—
H	6,78	6,42	—
OCH_3	7,01	—	8,61

Die von den Krystallen des Anhydrids befreite methylalkoholische Flüssigkeit wurde abdestillirt; der trockne Rückstand, mit Wasser ausgekocht, lieferte nur sehr kleine Mengen von Methylphloroglucinbutanon.

Neben ziemlich viel unveränderter Flavaspidsäure fand sich gleichfalls in sehr geringer Menge ein weiterer Körper, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gelbliche, rhombische Blättchen vom Schmelzp. $201\text{—}202^\circ$, wie eine qualitative Reaction ergab, methoxylhaltig; bei der Digestion der Krystalle mit Diazoamidobenzol und Alkohol entstand Benzolazomethylphloroglucinbutanon; es lag demnach wahrscheinlich der Monomethyläther der Dihydroflavaspidsäure vor.