sächlich wird der Oxykörper in ätherischer Lösung durch *Zink und Salzsäure* gleichfalls mit grösster Leichtigkeit in das Dibrompseudocumenol umgewandelt. Die analoge Beobachtung hat Tripp bei dem Derivat des Tribromxylenols gemacht.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass der Oxykörper in Chloroformlösung einige Stunden mit *Phenylcyanat* im Rohre auf 130—140° erhitzt wurde, jedoch unverändert blieb.

Mittheilung aus dem pharmakologischen Institut zu Leipzig.

Ueber homologe Phloroglucine aus Filixsäure und
Aspidin;

von *R. Boehm.*

(Eingelaufen am 31. Juli 1898.)

Die soeben erschienenen interessanten Abhandlungen von H. Weidel¹⁾ und H. Weidel und F. Wenzel²⁾ über die synthetische Darstellung von Methylphloroglucin, 2,4-Dimethylphloroglucin und Trimethylphloroglucin veranlassen mich, mit einer Reihe von Beobachtungen an die Oeffentlichkeit zu treten, die sich auf denselben Gegenstand beziehen.

Schon seit mehreren Jahren mit der chemischen und pharmakologischen Untersuchung der Körper der Filixsäuregruppe und der Erforschung der Constitution der Filixsäure beschäftigt, hatte ich bereits im Jahre 1896 einen Theil meiner Resultate in einer pharmakologischen Zeitschrift³⁾ veröffentlicht; ich darf mir wohl erlauben einen kurzen Passus dieser Abhandlung hier wörtlich anzuführen. Er lautet:

„Das aus alkalischer Lösung (nach vorheriger Spaltung der Filixsäure mit Natronlauge und Zinkstaub) mit Aether aus-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **19**, 5, 223.

²⁾ Monatsh. f. Chem. **19**, 5, 236 und 249.

³⁾ Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmacologie **38**, 35.

geschüttelte Phenolgemenge (15 pC. des Ausgangsmaterials) konnte ich in vier von einander verschiedene krystallinische Phenole zerlegen. In geringster Menge enthält es Phloroglucin (Schmelzp. 212°). Von den zu ungefähr gleichen Theilen vorhandenen drei anderen gaben zwei (Schmelzp. 210° , resp. 162°) zwar wie das Phloroglucin selbst intensive Spahnreaction, sind aber nach den Ergebnissen der Analyse sicher vom Phloroglucin verschieden und höchst wahrscheinlich homologe Phloroglucine. Der vierte Körper (Schmelzp. 184°) giebt keine Phloroglucinreaction.“

In der chemischen Literatur war damals noch kein einziges Homologen des Phloroglucins genauer beschrieben. Das Zusammentreffen von drei oder vier Homologen als Spaltungsproducte eines und desselben Körpers erschien mir so seltsam und unwahrscheinlich, dass ich mich nicht entschliessen konnte, meine Resultate ausführlich zu publiciren und seit drei Jahren fortfuhr, auf sehr mühsamen Wegen neues Untersuchungsmaterial herbeizuschaffen. Die in dem obigen Citate angegebenen Schmelzpunkte: 212° , 210° (nachträglich an reinerem Material controlirt: 214°), 163° und 184° sind, wie aus den Arbeiten von H. Weidel und F. Wenzel ersichtlich, die des Phloroglucins, Methyl-, 2,4-Dimethyl- und Trimethylphloroglucins, und die weitere Lectüre der Abhandlungen musste fast jeden Zweifel daran beseitigen, dass in der That bei der Spaltung der Filixsäure drei Homologe zusammen mit dem Phloroglucin selbst als Spaltungsproducte auftreten.

Ich möchte in dieser Mittheilung darlegen, in wie weit die von mir gewonnenen Phenole mit den von H. Weidel und F. Wenzel synthetisch dargestellten übereinstimmen, und glaube nicht in die Rechte einzugreifen, welche sie sich bezüglich der weiteren Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten haben, indem ich auch über einige von ihnen bisher noch nicht beschriebene Derivate der Phenole Näheres mittheile, da mein Material auf ganz anderem Wege gewonnen worden ist und die betreffenden Untersuchungen bereits seit zwei Jahren abgeschlossen mir vor-

liegen. Ueber Filixsäure selbst und die neben den Phenolen bei ihrer Spaltung auftretenden Säuren gedenke ich in einer späteren Abhandlung zu berichten. Der Charakterisirung der Phenole aus Filixsäure möchte ich des inneren Zusammenhanges wegen für diesmal die Beschreibung eines Spaltungsproductes folgen lassen, welches ich durch Einwirkung von Natronlauge auf *Aspidin* erhielt; es ist ein Methyläther des Methylphloroglucins, verschieden von dem durch H. Weidel⁴⁾ dargestellten und somit wohl das zweite mögliche Isomere jener Verbindung.

Die Zerlegung der Filixsäure in krystallinische Producte konnte ich nur dadurch erzielen, dass ich 15 procentige Natronlauge bei Anwesenheit von Zinkstaub auf sie einwirken liess. Das bei vielen Versuchen von mir erprobte Verfahren ist folgendes:

Ein Theil reiner Filixsäure (Schmelzp. 184⁰) wird mit zwei Theilen Zinkstaub gut gemischt, fünf Theile 15 procentige Natronlauge hinzugefügt und das Gemisch auf dem kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln acht Stunden lang bei aufgesetztem Steigrohre digerirt. Filtrate und Waschwasser vom Zinkstaub fängt man in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure (1:3) auf, fügt zuletzt noch einen starken Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure (1:5) hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das alkalische Filtrat ist von mässiger Kohlensäureentwicklung begleitet. Der in der hellgelben Flüssigkeit entstehende, anfangs amorphe Niederschlag wird allmählich krystallinisch und besteht aus *Filicinsäure*, über welche ich am angegebenen Orte bereits Näheres mitgetheilt habe. Ausser dieser Säure ($C_8H_{10}O_3$ und nicht wie ich anfänglich annahm $C_{11}H_{14}O_4$) sind noch reichliche Mengen von Isobuttersäure neben Normalbuttersäure vorhanden.

Das von der Filicinsäure getrennte saure Filtrat wird durch Eintragen von entwässerter Soda wieder alkalisch gemacht und hierauf 10—12 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Der Destillations-

⁴⁾ loc. cit. 230.

rückstand des Aethers erstarrt zu einem rothbraunen Krystallbrei und ist ein Gemenge oben erwähnter Phenole mit braunrothen, harzigen Verunreinigungen.

Die Auffindung der vier krystallinischen Bestandtheile und einer brauchbaren Methode zur Trennung derselben war keine ganz leichte Aufgabe, deren Lösung aber doch, wenn auch nicht mit sehr lohnenden Ausbeuten, auf folgende Weise gelungen ist:

Das Gemisch wird zunächst circa 12 Mal mit viel Benzol ausgekocht; Dimethyl- und Trimethylphloroglucin gehen hierbei allmählich in Lösung, während Phloroglucin und Methylphloroglucin bis auf kleine Mengen ungelöst bleiben. Die abgessenen (nicht filtrirten!) Benzoldecocte setzen innerhalb 24 Stunden vorwiegend aus Trimethylphloroglucin bestehende Krystallisationen ab; die von diesen abgessene, gelb gefärbte Benzollösung wird abdestillirt und der Destillationsrückstand mit Wasser und Thierkohle digerirt, wodurch die Hauptmenge der harzigen Verunreinigungen beseitigt wird; das Filtrat hiervon scheidet dann allmählich ebenfalls Krystalle von Trimethylphloroglucin ab, die man nach dem Absaugen und Trocknen mit den zuerst aus den Benzoldecocten abgeschiedenen vereinigt und so lange aus heissem Wasser umkrystallisirt, bis ihre Lösung keine Spur einer Spahnreaction mehr giebt. Sämmtliche Mutterlaugen werden gesammelt und über Schwefelsäure eingengt, wobei noch wiederholt Trimethylphloroglucin sich abscheidet. Wenn dies nicht mehr auskrystallisirt, lässt man die Mutterlauge über Schwefelsäure völlig eintrocknen. Der Rückstand besteht der Hauptmenge nach aus Dimethylphloroglucin, welchem noch kleinere Reste von Trimethyl- und Methylphloroglucin beigemischt sind. Bei erneutem circa sechsmaligen Auskochen mit Benzol bleibt letzteres ungelöst zurück. Der Destillationsrückstand der Benzoldecocte wird nunmehr zur Trockne gebracht, hierauf in möglichst wenig Wasser gelöst und mit trockenem Kaliumbicarbonat auf dem Wasserbade behandelt⁵⁾. Hierbei geht das Dimethyl-

⁵⁾ Vergl. Zd. H. Skraup, Monatsh. f. Chem. **10**, 721.

phloroglucin in die Carbonsäure über. Man digerirt kurze Zeit, bis die Masse erstarrt ist, und kann ihr nun durch wiederholtes Auskneten mit Aether die letzten Reste von Trimethylphloroglucin entziehen, das nach meinen Erfahrungen unter den eingehaltenen Bedingungen keine Carbonsäure bildet. Den der braunen Krystallmasse anhaftenden Aether lässt man an der Luft verdunsten und extrahirt hierauf mit absolutem Alkohol. Das Kaliumsalz der Dimethylphloroglucincarbonsäure ist ebenso wie dasjenige der Carbonsäure des Methylphloroglucins so leicht in Alkohol löslich, dass fast nur überschüssiges Kaliumcarbonat zurückbleibt. Die in dem alkoholischem Auszuge noch enthaltenen Verunreinigungen lassen sich leicht dadurch beseitigen, dass man die alkoholische Flüssigkeit mit Aether versetzt, bis starke Trübung eintritt. An den Wänden des Gefässes setzen sich dann allmählich zähe, rothe Schmier fest, von denen ohne Filtration klar abgegossen werden kann; man wiederholt diese Procedur, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Das Kaliumsalz der Carbonsäure bleibt hierbei völlig in Lösung und krystallisirt nach dem Abdestilliren in fast farblosen Krusten aus. Durch Zerlegung der von Alkohol und Aether befreiten Krystalle mit Salzsäure erhält man in weissen, feinen Nadeln die freie Carbonsäure, aus der in bekannter Weise das Phenol regenerirt wird.

Weniger umständlich gestaltet sich die Trennung des von Benzol von Anfang an ungelöst gebliebenen Gemenges von Phloroglucin und Methylphloroglucin durch die viel geringere Löslichkeit⁶⁾ des ersteren in Wasser. Das Rohmaterial wird

⁶⁾ Man findet das Phloroglucin häufig als in Wasser leicht löslich bezeichnet. Da ich genauere Angaben über seine Löslichkeit in der Literatur nicht auffand, so habe ich für reines, durch Darstellung der Carbonsäure aus käuflichem Phloroglucin erhaltenes Phenol und zwar im krystallwasserhaltigen und krystallwasserfreien Zustande die Löslichkeit in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt. Ein Theil wasserfreies Phloroglucin löst sich in 118 Theilen, ein Theil wasserhaltiges in 93 Theilen Wasser.

in wenig warmem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht. Es lässt sich dann durch wiederholte fractionirte Krystallisation das immer zuerst in derben Krystallen sich abscheidende Phloroglucin nahezu quantitativ von seinem Begleiter trennen. Die Abwesenheit des ersteren habe ich daran erkannt, dass die verdünnte Lösung auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak sich nicht mehr sofort roth färbte⁷⁾. Das nach der Abtrennung des Phloroglucins übrig bleibende Methylphloroglucin krystallisirt im nicht gereinigten Zustande in grauröthlichen Massen, die aus feinen Nadeln bestehen. Die Reinigung durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel gelang mir nicht. Nur auf dem Wege über die Carbonsäure konnte ich es in vorwurfsfreier und für die Analysen geeigneter Form, allerdings mit grossen Verlusten herstellen. Das Verfahren bei der Darstellung der Carbonsäure war das gleiche, wie ich es oben bei Dimethylphloroglucin beschrieben habe. Es verdient nur hervorgehoben zu werden, dass sich in Wasser suspendirte Methylphloroglucincarbonsäure schon bei Wasserbadtemperatur, ohne Anwendung von Siedehitze rasch unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

1. *Phloroglucin.*

Zur Identificirung des Phloroglucins konnte ich mich bei der Uebereinstimmung des Schmelzpunktes, der Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und aller bekannten Reactionen auf die Bestimmung des Krystallwassergehaltes beschränken.

0,1680 g verloren bei 100° 0,0370 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_6O_3 + 2H_2O$		
H ₂ O	22,2	22,0

Die Menge des in den einzelnen Versuchen bei der Spaltung der Filixsäure auftretenden Phloroglucins betrug nur

⁷⁾ Eine wässrige Lösung reinen Phloroglucins färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak sofort schön violettroth.

0,3—0,5 g auf 100 g Filixsäure. In einzelnen Ausnahmefällen konnte es gar nicht nachgewiesen werden.

2. Methylphloroglucin.

Aus der Carbonsäure regenerirt, krystallisirte das Phenol aus Wasser in ansehnlichen, anfangs fast farblosen, rechtwinkligen, auf der einen Seite häufig pfahlförmig zugespitzten oder auch in Kreuzform vereinigten Tafeln. An den Kreuzen sind in charakteristischer Weise die aufeinander senkrecht stehenden Arme von ungleicher Breite. An der Luft und bei längerer Aufbewahrung färben sich die Krystalle unvermeidlich allmählich grauröthlich. Sie sind frei von Krystallwasser; im Capillarrohre bleiben sie bis 205° unverändert, von da an tritt Bräunung auf; bei 214° schmelzen sie und bei 203° erstarrt die Schmelze wieder krystallinisch (H. Weidel (loc. cit.) fand den Schmelzpunkt bei $214\text{—}216^{\circ}$ uncorr.). Der Körper ist unzersetzt sublimirbar, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung schmeckt süß; ein Tropfen Eisenchlorid bewirkt eine kornblumenblaue, rasch in Braunroth übergehende Färbung, Chlorkalklösung eine gelbe, wenig Ammoniak gleichfalls eine gelbe Färbung, die beim Schütteln der Probe mit Luft nur schwach röthlich wird. Die Reaction von Weselsky⁸⁾ verläuft wie beim Phloroglucin, ebenso die *Fichtenspahnreaction*.

0,1597 g gaben 0,3494 CO_2 , entsprechend 0,0953 C, und 0,0844 H_2O , entsprechend 0,0094 H.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$	Gefunden
C	60,00	59,67
H	5,71	5,87

Die Vermuthung, dass der mit den charakteristischen Reactionen des Phloroglucins ausgestattete Körper ein Methylphloroglucin sein dürfte, erhielt ihre Bestätigung durch die

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 216; **12**, 226.

Untersuchung einer Brom- und der Benzoylverbindung. Dass nicht etwa ein Methyläther des Phloroglucins vorlag, ergab sich, abgesehen von dem hohen Schmelzpunkte und den sonstigen Eigenschaften, auch daraus, dass im Filixsäuremolekül kein Methoxyl vorhanden ist.

Dibrommethylphloroglucin.

Versetzt man die wässrige Lösung des Phenols tropfenweise mit Brom, so scheiden sich alsbald feine, fast farblose Nadeln der Dibromverbindung ab. Zweckmässiger ist die Darstellung durch Bromiren in Eisessiglösung. Man giebt in die heiss bereitete, nachher wieder gut abgekühlte Lösung allmählich zwei Moleküle⁹⁾ Brom. Nach 24stündigem Stehen hat die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört, und die Bromverbindung kann nun aus der klaren Lösung durch Ausspritzen mit nur sehr wenig Wasser krystallinisch abgeschieden werden. Nach dem Absaugen und völligen Trocknen an der Luft krystallisirt man am vortheilhaftesten aus verdünntem Alkohol (1 : 5) um; in 50 Theilen dieses Lösungsmittels löst sich bei Wasserbadtemperatur der Körper langsam aber vollständig und krystallisirt nach dem Erkalten der filtrirten Lösung in langen, dünnen Prismen wieder aus. Das Umkrystallisiren eventuell unter Zugabe von etwas Thierkohle wird so oft wiederholt, bis die Krystalle nahezu farblos geworden sind. Die schwach röthliche Färbung, die sich auch dann noch nach dem Trocknen an der Luft zeigt, verliert sich vollends beim Trocknen über Schwefelsäure, wobei die Verbindung schon nach 24 Stunden ihr Krystallwasser vollständig abgegeben hat. Trocknen bei 100° ändert dann das Gewicht nicht mehr, bewirkt aber allmählich Bräunung und Zersetzung der Substanz. Das Bromid schmilzt

⁹⁾ Ueberschuss von Brom beeinträchtigt die Ausbeute. Verjagt man das überschüssige Brom bei Wasserbadtemperatur, so tritt fast vollständige Zersetzung ein. Das Bromid ist also viel empfindlicher als Tribromphloroglucin, mit welchem es sonst grosse Aehnlichkeit hat.

krystallwasserhaltig unscharf bei 120—125°, krystallwasserfrei hingegen bei langsamem Erhitzen, sehr scharf bei 137°, bei 132° wieder krystallinisch erstarrend; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und kochendem Wasser. Die lufttrocknen Krystalle verlieren im Exsiccator drei Moleküle Krystallwasser.

I.	0,1089 g	verloren	0,0169 H ₂ O.
II.	0,1945 g	„	0,0300 H ₂ O.
III.	0,2965 g	„	0,0450 H ₂ O.

Berechnet für		Gefunden		
C ₇ H ₆ Br ₂ O ₃ + 3 H ₂ O		I.	II.	III.
H ₂ O	15,3	15,51	15,40	15,18

0,2515 g gaben 0,3168 AgBr, entsprechend 0,1348 Br.

Berechnet für		Gefunden
C ₇ H ₆ Br ₂ O ₃		
Br	53,69	53,60

Tribenzoylmethylphloroglucin.

Versetzt man nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren in 20 Theilen 15 procentiger Natronlauge gelöstes Methylphloroglucin mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge Benzoylchlorid, so scheiden sich beim Schütteln an den Gefäßwänden allmählich farblose, ölige Massen ab, deren Menge durch zwei- bis dreimalige Wiederholung des Zusatzes kleinerer Mengen von Säurechlorid und Lauge noch etwas vermehrt werden kann. Das mit Wasser gewaschene ölige Product wird in heissem Alkohol aufgenommen; es scheiden sich dann zunächst wiederum ölige, allmählich aber krystallinisch erstarrende Massen ab. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist die Verbindung rein und besteht aus derben, abgeschragten, farblosen Prismen vom Schmelzp. 111—112°. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen nicht wieder krystallinisch. Die Ausbeute ist befriedigend. Tribenzoylmethylphloroglucin ist *unlöslich* in Wasser, Sodalösung und Alkalilaugen, ziemlich leicht löslich in Aether.

I. 0,1667 g gaben 0,4559 CO₂, entsprechend 0,1243 C und 0,0754 H₂O, entsprechend 0,0083 H.

II. 0,1627 g gaben 0,4429 CO₂, entsprechend 0,1208 C und 0,0701 H₂O, entsprechend 0,0078 H.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₇ H ₅ (O.CO.C ₆ H ₅) ₃		
C	74,33	74,58	74,24
H	4,43	5,03	4,79

Es hatte also vollständige Benzoylirung der drei Hydroxyle stattgefunden.

Leicht lässt sich analog wie beim Phloroglucin das in prachtvoll rothen, haarfeinen Nadeln krystallisirende *Benzol-azomethylphloroglucinazobenzol* darstellen. Es schmilzt scharf bei 236—237°, ist aber noch nicht von mir analysirt worden.

Das aus Filixsäure gewonnene Methylphloroglucin ist zweifellos mit dem von H. Weidel synthetisch dargestellten identisch.

3. *Dimethylphloroglucin.*

Die Isolirung dieses Körpers aus dem Phenolgemenge mittelst seiner Carbonsäure ist oben bereits beschrieben worden. Da es beim Auskrystallisiren aus wässriger Lösung im Exsiccator sich immer wieder mehr oder weniger stark färbte, so habe ich es, um es in vorwurfsfreier Form zu erhalten, nach dem Eintrocknen der wässrigen Lösung noch aus Benzol und zuletzt aus Chloroform umkrystallisirt. In diesen beiden Lösungsmitteln ist es zwar sehr schwer löslich, scheidet sich aber aus den schwach concentrirten Lösungen in sehr schönen Krystallen wieder ab. Aus Benzol wurden glänzende, vierseitige, aber immer noch röthlichgelb gefärbte, aus Chloroform endlich fast farblose Prismen erhalten.

Krystallwasser konnte ich bisher nicht nachweisen, was möglicher Weise durch die Wahl der Lösungsmittel verursacht ist; aus Wasser umkrystallisirte Substanz habe ich daraufhin noch nicht untersucht. Ausser von Wasser wird der Körper von Aether, Alkohol und Methylalkohol sehr leicht, von Benzol

und Chloroform im reinen Zustande nur sehr spärlich und nach längerem Kochen gelöst.

Das Dimethylphloroglucin schmilzt glatt bei 162—163° und erstarrt gegen 110° wieder krystallinisch. Die wässrige Lösung röthet nicht sofort, aber nach einigen Secunden stark blaues Lackmuspapier und entfärbt auch, wie ich noch nachträglich, veranlasst durch die Angaben von H. Weidel und F. Wenzel feststellte, alkalische Phenolphthaleinlösung. Ein Tropfen Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung momentan kornblumenblau, die Färbung geht aber rasch zunächst in Violettroth und dann unter allmählichem Abblässen innerhalb fünf Minuten in *Hellgelb* über. Erneuter Zusatz eines Tropfens des Reagens bewirkt dann in der gelb gewordenen Lösung sofort eine dunkelpurpurrothe Färbung, die abermals allmählich zu Gelb abblasst. Ammoniak und Chlorkalklösung färben gelb; ammoniakalische Silberlösung wird bei gelindem Erwärmen reducirt. Den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt eine verdünnte Lösung hellroth, eine concentrirte dunkel purpurroth; die Färbung dürfte von der durch Phloroglucin hervorgerufenen kaum zu unterscheiden sein. Das Phenol giebt ausserdem wie auch Methyl- und Trimethylphloroglucin die Lieben'sche Jodoformreaction.

0,1894 g gaben 0,4338 CO₂, entsprechend 0,1183 C und 0,1128 H₂O, entsprechend 0,0125 H.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₃	Gefunden
C	62,33	62,46
H	6,49	6,62

Ich konnte zwar feststellen, dass sich aus dem Phenol leicht krystallinische Bromverbindungen erhalten lassen, von denen die eine (Bromirung in Eisessig, Bromzusatz, bis das Reagens nicht mehr entfärbt wurde; starke Bromwasserstoffentwicklung) aus Benzol umkrystallisirt farblose, bei 91° schmelzende Prismen darstellte, die andere (mit Ueberschuss von Brom bereitet) aus farblosen, erst bei 142° schmelzenden

Krystallen bestand. Auch ein Benzoylproduct konnte ich schon aus einer kleinen Menge darstellen, leider aber fehlte es mir an Material, diese Derivate in für die Analyse hinreichenden Mengen zu erhalten. Da sich die Carbonsäure des Phenols leicht in sehr reiner Form gewinnen lässt, so habe ich sie zur Controle der oben mitgetheilten, auf $C_8H_{10}O_3$ gut stimmenden Zahlen analysirt. Sie besteht aus feinen, schneeweissen Nadeln, welche im Capillarrohre etwas unterhalb des Schmelzpunktes des Phenols ($162\text{--}163^\circ$) bei $159\text{--}160^\circ$ unter plötzlicher Kohlensäureentwicklung sich zersetzen und schmelzen.

0,1906 g gaben 0,3790 CO_2 , entsprechend 0,1034 C und 0,0826 H_2O ,
entsprechend 0,0091 H.

	Berechnet für $C_8H_9O_3.COOH$	Gefunden
C	54,54	54,25
H	5,05	4,78

Es war mir nach den vorstehenden Befunden schon vor dem Erscheinen der Arbeiten von H. Weidel und F. Wenzel nicht zweifelhaft, dass in dem beschriebenen Körper ein *Dimethylphloroglucin* vorliegt. Ueber die nähere Constitution desselben konnte ich aber natürlich nichts aussagen und bei den geringen Ausbeuten aus dem kostspieligen Ausgangsmaterial ist es auch ziemlich aussichtslos, diese Frage weiter zu verfolgen.

Vergleicht man die Eigenschaften des von H. Weidel und F. Wenzel synthetisch dargestellten 2,4-Dimethylphloroglucins mit denen des aus der Filixsäure entstehenden Phenols, so ist, auch abgesehen von der scharfen Uebereinstimmung der Schmelzpunkte, eine nahe Verwandtschaft beider unverkennbar. Die daneben vorhandenen Differenzen erstrecken sich auf die feineren Nuancen der Eisenchloridreaction, der Spahnreaction und auf den Krystallwassergehalt, hinsichtlich dessen allerdings meine Beobachtungen noch der Vervollständigung bedürfen. Identität der beiden Dimethylphloroglucine kann jedenfalls vorläufig nicht angenommen werden.

H. Weidel und F. Wenzel fanden in der Kalischmelze des 2,4-Dimethylphloroglucins kein Phloroglucin. Für mich war es angesichts der geringen Ausbeute an Phenolen bei der Filixsäurespaltung von Wichtigkeit zu erfahren, wie sich die einzelnen homologen Glieder bei längerer Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur verhalten. Meine Versuche ergaben, dass Phloroglucin dabei fast gar nicht, Methylphloroglucin nur sehr wenig angegriffen wird, während das Dimethylphloroglucin schon nach wenigen Stunden fast vollständig sich zersetzt. Als Zersetzungsproducte liessen sich nur Kohlensäure und Essigsäure auffinden.

4. *Trimethylphloroglucin.*

Es krystallisirt im unreinen Zustande aus der heiss bereiteten wässrigen Lösung in grossen, granatrothen Prismen, die nach dem Absaugen beim Trocknen im Exsiccator binnen einiger Tage um so mehr sich entfärben, je vollständiger sie von Verunreinigungen befreit worden sind. Es genügt für die definitive Reinigung, sie so lange aus heissem Wasser umzukrystallisiren, bis ihre Lösung keine Fichtenspahnreaction mehr giebt. Aber auch im Exsiccator fast farblos gewordene Krystalle färben sich schon beim Begiessen mit Wasser wieder röthlich und scheiden sich nach erfolgter Lösung in der Wärme immer wieder rothgefärbt ab. Beim Trocknen an der Luft behalten sie diese Farbe, verlieren sie aber rasch beim Erhitzen auf 100°. Da aus heissem Benzol auch noch relativ unreine Präparate stets farblos und krystallwasserfrei auskrystallisiren, so hängt offenbar die Rothfärbung vom Krystallwassergehalte ab.

Der Körper ist reichlich löslich in heissem Wasser (Kochen ist nicht erforderlich), sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Aether und Essigäther, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Im Exsiccator oder bei 100° getrocknet, schmilzt er scharf bei 184°, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrend.

Auf blaues Lackmuspapier und Phenolphthalein reagirt auch dieser Körper sauer, wie Dimethylphloroglucin. Ein Tropfen Eisenchlorid ruft in der Lösung wiederum zuerst eine kornblumenblaue Färbung hervor. Hier verändert sich die Farbe aber rasch in Hellviolett, nach kurzer Zeit trübt sich die Probe durch Abscheidung eines Niederschlages, der sich nach einiger Zeit als hellgraues Pulver von der hellroth gewordenen Flüssigkeit absetzt.

Diese höchst charakteristische Reaction tritt auch noch in geringer Concentration der Lösung ein und die primäre Blaufärbung fehlt niemals. Der Niederschlag, den ich abfiltrirt, gewaschen und getrocknet habe, ist in Alkohol löslich, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelrothbraun, krystallisirte aber bisher aus keinem Lösungsmittel.

Von Ammoniak und Chlorkalklösung wird die wässrige Lösung gelb gefärbt; ammoniakalische Silberlösung wird beim gelinden Erwärmen, Fehling'sche Lösung und auch Kupferacetatlösung werden beim Erhitzen unter Abscheidung von Oxydulhydrat stark reducirt; ebenso wird auch *Permanganatlösung* schon in der Kälte sofort unter Niederschlagbildung gebräunt. Die Fichtenspahnreaction tritt auch bei Verwendung concentrirter Lösung nicht ein. In Aetzkalkalien oder Barythydrat gelöst, bewirkt die Substanz eine lebhaft grüne Färbung der Lösung. Bei der Lieben'schen Reaction erfolgt fast momentan, viel stärker als bei den übrigen Phenolen, Jodoformabscheidung. Die wässrige Lösung schmeckt nicht süß, sondern bitter.

Aus Wasser krystallisirt das bei der Spaltung der Filixsäure entstehende Trimethylphloroglucin genau wie das synthetisch von H. Weidel und F. Wenzel dargestellte mit drei Molekülen Krystallwasser.

0,4662 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,1147 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}O_3 + 3 H_2O$	
H ₂ O	24,32	24,6

Die Analyse von Präparaten, die bei drei verschiedenen Spaltungen erhalten waren, ergab folgende mit den berechneten gut übereinstimmende Zahlen:

- I. 0,1617 g gaben 0,3973 CO_2 , entsprechend 0,1083 C und 0,1143 H_2O , entsprechend 0,0127 H.
 II. 0,1832 g gaben 0,4320 CO_2 , entsprechend 0,1180 C und 0,1140 H_2O , entsprechend 0,0126 H.
 III. 0,1883 g gaben 0,4461 CO_2 , entsprechend 0,1216 C und 0,1137 H_2O , entsprechend 0,0126 H.
 IV. 0,1709 g gaben 0,4020 CO_2 , entsprechend 0,1096 C und 0,1165 H_2O , entsprechend 0,0129 H.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	64,28	64,60	64,46	64,61	64,15	64,45
H	7,14	7,57	6,91	6,71	7,57	7,19

Bei dem Mangel der für die Phloroglucine charakteristischen Spahnreaction war auch die Bestimmung des Molekulargewichtes geboten. Nach der Beckmann'schen Siedemethode mit absolutem Aether als Lösungsmittel wurde das folgende befriedigende Resultat erhalten:

Aether	Substanz	Substanz	Erhöhung	Mol. Gew.
13,004 g	0,1842 g	1,42 pC.	0,20°	149,4
13,004 g	0,3628 g	2,79 pC.	0,385°	152,9
13,004 g	0,5481 g	4,21 pC.	0,57°	156,0
			Mittel	152
			Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$	168

Bromverbindung aus Trimethylphloroglucin.

Versetzt man die in Eisessig gelöste oder in Chloroform suspendirte Substanz tropfenweise mit Brom, so wird letzteres eine Zeit lang entfärbt, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Bei fortgesetztem Bromzusatz beginnt dann aber bald die Entwicklung weisser Dämpfe. Nach dem Verdunsten des in geringem Ueberschuss (bis zu bleibender Rothfärbung) angewandten Broms an der Luft scheiden sich innerhalb 24 Stunden

aus der Eisessiglösung grosse, farblose Krystalle ab, die sich, gut zwischen Fliesspapier abgepresst, aus heissem Alkohol umkrystallisiren lassen. In der Chloroformsuspension löst sich das Trimethylphloroglucin beim Bromzusatz allmählich auf, und nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Rückstand farbloser, mit wenig öligter Materie verunreinigter Krystalle, die gleichfalls zwischen Papier abgepresst und getrocknet werden. In beiden Fällen krystallisirt das Bromid aus heissem Alkohol in farblosen, schief abgeschnittenen, sechseitigen Prismen, die bei 88—90° schmelzen und gegen 70° wieder krystallinisch erstarren.

I. 0,1652 g gaben 0,2280 AgBr, entsprechend 0,0970 Br.

II. 0,2254 g „ 0,3115 AgBr, „ 0,1325 Br.

Berechnet für		Gefunden	
$C_9H_{11}Br_3O_3$		I.	II.
Br	58,96	58,72	58,80

Hiernach ist anzunehmen, dass ein Atom Br substituiert und zwei Atome addirt worden sind. Ein Bromid von gleichem Schmelzpunkt (90°) erhielt O. Margulies¹⁰⁾ aus dem durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin dargestellten Trimethylphloroglucin, indem er die alkoholische Lösung der Substanz mit Brom versetzte. Auch H. Weidel und F. Wenzel (loc. cit., Seite 260) erwähnen eine bei circa 90° schmelzende Bromverbindung, welche aus synthetischem Trimethylphloroglucin nach Einwirkung von einem Molekül Brom auf dessen alkoholische Lösung neben einem zweiten, bei 25° schmelzenden bromhaltigen Körper entstand. Da in beiden Fällen unter anderen Versuchsbedingungen bromirt und die erhaltenen Producte nicht analysirt wurden, so bleibt es trotz übereinstimmenden Schmelzpunktes ungewiss, ob wir die gleiche Bromverbindung in den Händen gehabt haben. Immerhin verhält sich das aus Filixsäure abgespaltene Homologe wie eine ungesättigte Verbindung. Durch Einwirkung von Hydroxylamin und Semicarbazid konnte ich zwar keine krystallinischen

¹⁰⁾ Monatsh. 9, 1050.

Derivate erzielen, doch zeigen auch die von mir bei Benzoylirungsversuchen gemachten Beobachtungen, dass die drei Sauerstoffatome nicht mehr glatt als Hydroxyle in Reaction treten; auch wenn man mit grossem Ueberschuss von Benzoylchlorid arbeitet, bleibt bei der Schotten-Baumann'schen Reaction mehr als die Hälfte meines Trimethylphloroglucins unverändert und kann nachträglich wieder isolirt werden, während nur kleine Mengen eines Körpers entstehen, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, in derben, farblosen, bei 231° schmelzenden und bei 190° wieder erstarrenden Prismen erhalten wird. Leider konnte er wegen zu geringer Ausbeute noch nicht analysirt werden. Ich hoffe in diesen Punkten meine Beobachtungen noch vervollständigen zu können.

H. Weidel und F. Wenzel haben in der Kalischmelze des synthetischen Trimethylphloroglucins kleine Mengen eines Stoffes nachgewiesen, der die Spahnreaction gab. Das gleiche Resultat erhielt ich, nachdem ich das aus Filixsäure isolirte Homologe mit Natronlauge und Zinkstaub längere Zeit in der Silberschale stark gekocht hatte.

Auch bei diesem Homologen ergibt sich also in fast allen Punkten Uebereinstimmung der beiderseitigen Resultate, so dass wohl berechnigte Zweifel daran ausgeschlossen sind, dass auch ich es mit einem Trimethylphloroglucin zu thun hatte. Die Frage, ob die Körper identisch sind, kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

5. *Methyläther des Methylphloroglucins aus Aspidin.*

Wie eingangs erwähnt, erhielt ich den Methyläther des Methylphloroglucins zuerst bei der Spaltung des *Aspidins*, eines krystallinischen Körpers, der im ätherischen Filixextracte häufig in grosser Menge an Stelle der Filixsäure enthalten ist, und den ich in meiner oben erwähnten Abhandlung bereits näher charakterisirt habe. Aspidin schmilzt bei $124,5^{\circ}$, ist entsprechend der Formel $C_{23}H_{33}O_7$ zusammengesetzt und enthält ein Methoxyl.

Die Alkalispaltung kann bei diesem Stoffe, der viel widerstandsfähiger ist als Filixsäure, auch ohne Zuhülfenahme von Zinkstaub bewerkstelligt werden. Wenn man ihn in der Silberschale längere Zeit mit Natronlauge kocht, erhält man schliesslich neben Filicinsäure und anderen sauren Zersetzungsproducten, auf welche ich hier nicht näher eingehen kann, in befriedigender Ausbeute von circa 25 pC. nach dem bereits angegebenen Verfahren durch Ausschütteln mit Aether aus alkalischer Lösung den in der Ueberschrift bezeichneten Methyläther und zwar, ohne dass hier, wie bei der Spaltung der Filixsäure, mehrere Phenole nebeneinander auftreten. Nur dann, wenn man die Einwirkung des Natrons bis zum Schmelzen steigert, kann bei der Aufarbeitung unter den Spaltungsproducten auch normales Phloroglucin und zwar in vorwurfsfreier, krystallinischer Form nachgewiesen werden.

Zur Reindarstellung des Phenoläthers wird zunächst der über Schwefelsäure getrocknete Rückstand der Aetheraus-schüttelungen in heissem Benzol aufgenommen, worin er ziemlich leicht und fast vollständig sich auflöst. Der nach dem Verdunsten des Benzols an der Luft verbliebene krystallinische Rückstand wird dann mit wenig Wasser und Thierkohle auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt. Aus dem Filtrat scheiden sich seidenglänzende, rechtwinklige Tafeln oder zu Sternen vereinigte, fast rechtwinklig abgeschnittene Prismen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder auch aus Benzol farblos und rein sind.

Aus Wasser krystallisirt der Körper mit einem Molekül Krystallwasser, das er über Schwefelsäure im Exsiccator rasch und vollständig abgibt. Lufttrocken schmilzt er bei 91°, krystallwasserfrei bei 117—119°; er löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser und heissem Benzol, sehr leicht in Aether und Alkohol.

Eisenchlorid färbt nur die etwas concentrirtere, wässrige Lösung indigblau. Die Farbe blasst schnell ab, ohne wie beim Methylphloroglucin in Braun überzugehen. Charakteristisch ist

die Chlorkalkreaction; tropfenweise zugefügt, erzeugt das Reagens jedesmal beim Einfallen des Tropfens eine intensiv kirschrothe Färbung, die sehr rasch in Gelb sich verwandelt. Weselsky's Reaction verläuft wie beim Phloroglucin. Die sehr verdünnte Lösung färbt sich auf Zusatz von zwei Volumen Salpetersäure schön rosaroth, Zusatz eines Tropfens rauchender Salpetersäure bewirkt eine tiefrothe, in dünner Schicht violette Färbung; ammoniakalische Silberlösung wird nur beim Erwärmen reducirt. *Der Aether giebt die gleiche Spahnreaction wie Methylphloroglucin.*

I.	0.2155 g	verloren	0.0227	H ₂ O.					
II.	0.2520 g	„	0.0258	H ₂ O.					
III.	0.1240 g	„	0.0130	H ₂ O.					
IV.	0.2615 g	„	0.0280	H ₂ O.					
V.	0.4185 g	„	0.0440	H ₂ O.					
VI.	0.3935 g	„	0.0415	H ₂ O.					
Berechnet für			Gefunden						
C ₈ H ₁₀ O ₃ + H ₂ O			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
H ₂ O	10.41		10.56	10.24	10.56	10.6	10.5	10.5	10.46
VII. 0.1673 g gaben 0.3840 CO ₂ , entsprechend 0.1047 C und 0.0984 H ₂ O, entsprechend 0.0109 H.									
VIII. 0.1740 g gaben 0.3985 CO ₂ , entsprechend 0.1087 C und 0.1033 H ₂ O, entsprechend 0.0114 H.									
IX. 0.3315 g gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.4866 AgJ, entsprechend 0.0642 OCH ₃ .									

Berechnet für		Gefunden		
C ₇ H ₈ (OCH ₃)(OH) ₂		VII.	VIII.	IX.
C	62,34	62,60	62,46	--
H	6,49	6,54	6,59	--
OCH ₃	20,13	—	--	19,39

Nach vorstehenden Ergebnissen kann der mit allen charakteristischen Phloroglucinreactionen ausgestattete Körper nicht wohl etwas anderes als ein Monomethyläther des Methylphloroglucins¹¹⁾ sein. H. Weidel (loc. cit., Seite 230) erhielt

¹¹⁾ A. Heffter erhielt den gleichen Aether neuerdings aus einem Bestandtheile des Pannarhizoms, dem *Pannol.* Vergl. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **38**, 458.

aus synthetischem Methylphloroglucin durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung einen Monomethyläther von anderen Eigenschaften: derselbe schmilzt bei 124° (uncorr.) und giebt weder die Eisenchlorid- noch die Spahnreaction.

Das Auftreten der vier homologen Phenole bei der Zersetzung der Filixsäure ist eine durch viele in ihren Resultaten übereinstimmende Versuche sicher constatirte Thatsache. Es lag die Vermuthung nahe, dass vielleicht die lange Dauer der Einwirkung von Natron und Zinkstaub (acht Stunden) complicirtere, secundäre Reactionen verursachen könnte. Ich modificirte daher in einer weiteren Versuchsreihe das Verfahren dahin, dass ich die Filixsäure mit den gleichen Reagentien nur 20—30 Minuten lang in der Silberschale kochte. Das Resultat war hierbei nur insofern ein anderes, als nicht Filicinsäure ($C_8H_{10}O_3$), sondern eine Vorstufe derselben ($C_{12}H_{16}O_5$) entstand. Die Phenole waren alle vier, sogar in etwas besserer Ausbeute zu isoliren, wie bei dem anderen Verfahren. Erhitzt man Filixsäure mit Actzlaugen allein, ohne Zinkstaub, so lassen sich überhaupt kaum Spuren von Phenolen nachweisen; statt ihrer entstehen amorphe, rothgefärbte Zersetzungsproducte. Grabowski¹²⁾ hat Filixsäure mit Kalilauge vorsichtig eingekocht und dann nur normales Phloroglucin gefunden. Ein zweiter Körper, den er für Monobutyrylphloroglucin zu halten geneigt war, war offenbar nichts anderes als Filicinsäure. Ich habe, nachdem ich bereits die drei Homologen näher kennen gelernt hatte, Grabowski's Versuche wiederholt und dabei ebenfalls nur kleine Mengen von Phloroglucin nachweisen können. Wie endlich die Versuche von H. Weidel und F. Wenzel zeigen, entsteht in der Kalischmelze nur aus dem Trimethylphloroglucin in kleiner Menge ein die Spahnreaction gebendes Phenol.

Ueber das Molekulargewicht der Filixsäure möchte ich noch keine bestimmten Angaben machen. Es dürfte aber in

¹²⁾ Diese Annalen **113**, 279.

den Grenzen von 390 bis 420 liegen. Die Annahme, dass die sämtlichen vier homologen Phenolreste im Filixsäuremolekül vorgebildet vorhanden seien, kann daher kaum ernstlich in Frage kommen. Man sieht sich vielmehr zu der anderen Alternative gedrängt, dass aus dem höchst molekularen Trimethylphloroglucin, $C_9H_{12}O_3$, durch allerdings augenblicklich noch nicht zu übersehende und durch Analoga zu stützende secundäre Reactionen die drei anderen Phenole gebildet werden.

Ueber die Bildung carbocyclischer Verbindungen aus 1,5- und 1,6-Diketonen durch Ueberführung in ihre Pinakone;

von Johannes Wislicenus.

- - -

I. Einleitung.

Aus vielfach erörterten und wohl allgemein bekannten geometrischen Gründen lässt sich vermuthen, dass alle Diketone, deren beide Carbonyle einander räumlich besonders nahe treten können, durch Reduction in carbocyclische Verbindungen verwandelbar sein müssen. Der erste Schritt zu ringförmigem Schlusse des Kernes würde in der Bildung pinakonartiger Dihydrate erfolgen, die sich dann weiter durch Jodwasserstoff in Kohlenwasserstoffe überführen lassen.

Diesen nahe liegenden Gedanken haben zuerst im Jahre 1889 Kipping und Perkin ausgesprochen¹⁾ und zwei Jahre später in der Umwandlung des „ $\omega\omega$ -Diacetylpentans“ in das „Dimethyldihydroxyheptamethylen“ und schliesslich in das „Dimethylheptamethylen“²⁾ auch wirklich durchgeführt.

Da in der normalen aliphatischen Kette sich das erste und fünfte, in der Kette mit zwei Doppelbindungen das erste und

¹⁾ Journ. chem. Soc. **55**, 330.

²⁾ Journ. chem. Soc. **59**, 215.