3) Methylenverbindungen ohne Methin und mit zum Methylen orthoständigen Methoxylen, wie z. B. Methylenbisaspidinol, reagiren überhaupt nicht auf Diazoamidobenzol; dieser Gruppe gehört auch das natürliche Aspidin an.

Es lag nahe, auch andere Phenole in den angedeuteten Richtungen zu untersuchen. Dieser Aufgabe hat sich auf meine Veranlassung zunächst Dr. O. Simon unterzogen und mit *Methylenbisorcine* hinsichtlich des Verhaltens gegen Natronlauge und Zinkstaub in der Hauptsache die gleichen Resultate wie ich mit den Phloroglucinen erhalten. Die in der folgenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen von O. Simon bieten besonders insofern Interesse, als er vom Methylenbisorcine aus zu zwei bisher noch nicht bekannten Homologen des Orcins gelangte.

2. Ueber Methylenverbindungen und zwei neue Homologe des Orcins; von O. Simon.

Das Ergebniss der Untersuchung kann kurz in Folgendem zusammengefasst werden. Die Methylenverbindungen des Orcins verhalten sich insofern analog denen der Phloroglucinreihe, als sie durch Digestion mit Natronlauge und Zinkstaub in homologe m-Dioxybenzole zerlegt werden können (vergl. die I. Abhandlung). Spaltung durch Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung findet dagegen nicht statt. Methylenbisorcine vereinigt sich mit zwei Mol. Diazoamidobenzol zu Methylenbisbenzolzorcine. Dieser Körper bleibt bei fernerer Einwirkung von Diazoamidobenzol unverändert. Aus Orcin selbst konnte leicht das bis jetzt noch nicht dargestellte *Orcindisazobenzol* erhalten werden.

Aus *nicht gereinigtem* Methylenbisorcine entsteht bei der Spaltung mit Natronlauge und Zinkstaub ausser einem *Dimethyl-*

phen diol in kleiner Menge auch ein *Trimethylphen diol*. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Orcin müssen demnach in ähnlicher Weise wie es in der ersten Abhandlung (Seite 271) für Phloroglucin und Methylphloroglucin gezeigt worden ist, ausser bimolekularen mindestens auch trimolekulare Condensationsproducte entstehen.

Die Spaltung von Methylenbisorcin ergab neben Orcin ein Dimethylphen diol (Schmelzp. 136—137°), das mit keinem der beiden bekannten Homologen des Orcins (*m*-Xylorcin: 1,3-Dimethylphen diol-(4,6), Schmelzp. 124,5—125°; und β -Orcin: 1,4-Dimethylphen diol-(3,5), Schmelzp. 163°) identisch ist. Da es sich durch ein alkaliumlösliches Dibenzoylderivat und Ketotetrabromid unzweideutig als ein normales Phen diol erwies, kann es nur das dritte der Theorie nach noch mögliche Isomere, nämlich 1,2-Dimethylphen diol-(3,5) sein. Bei der Condensation von Orcin mit Formaldehyd tritt also Methylen in die *o*-Stellung zum Kernmethyl

zerfällt in

Das neue Dimethylphen diol lässt sich gleichfalls mit Formaldehyd condensiren. Die dabei entstehende Methylenverbin-

ung giebt dann bei der Spaltung neben dem zur Condensation verwendeten Phenol wiederum ein neues Homologes, nämlich 1,2,6-Trimethylphendiol-(3,5), Schmelzp. 163—164°. Die bereits bekannten Isomeren sind: α -Trimethylresorcin: 1,2,4-Trimethylphendiol-(3,5), Schmelzp. 156° und Mesorcin: 1,3,5-Trimethylphendiol, Schmelzp. 149—150°. Methylen ist also auch bei der zweiten Condensation neben ein Kernmethyl getreten. Das gleiche höhere Homologe findet sich auch unter den Spaltungsproducten des rohen Methylenbisorcins. Es muss hier einer mindestens trimolekularen Methylenverbindung entstammen, etwa:

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial diene aus käuflichem Orcin nach dem von Möhlau und Koch¹⁾ angegebenen Verfahren dargestelltes *Methylenbisorcin*. Bei der Behandlung mit zwei Mol. Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung (Digestion auf dem Wasserbade) entstand daraus:

Methylenbisbenzolazoorcin, $\text{CH}_2[\text{C}_7\text{H}_6(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)\text{O}_2]_2$. Dunkelrothe Nadeln, zu reinigen durch Fällung der Chloroformlösung mit absolutem Alkohol; leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, wenig in allen anderen Lösungsmitteln; die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen im Capillarrohre allmählich, ohne zu schmelzen.

I. 0,2228 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 15° und 758,5 mm Druck.
 II. 0,2202 g „ 22,25 ccm Stickgas bei 15° „ 756,5 mm Druck.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2890.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_4O_4$	Gefunden	
		I.	II.
N	11,96	11,81	11,84

Der Körper blieb bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Diazoamidobenzollösung unverändert. Hätte er sich den entsprechenden Derivaten der Phloroglucinreihe conform verhalten, so musste Orcindisazobenzol auftreten. Um die Eigenschaften dieses Stoffes kennen zu lernen, habe ich ihn dargestellt. Bisher war nur Benzolazoorcin bekannt.

Orcindisazobenzol, $C_7H_2(N=NC_6H_5)_2O_2$, erhält man leicht durch Digestion von einem Mol. Orcin mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung. Scharlachrothe Nadeln (umzukrystallisiren aus heissem Alkohol oder Eisessig), Schmelzpunkt $229-230^\circ$ (unter Zersetzung); reichlicher löslich nur in heissem Alkohol oder Eisessig.

- I. 0,1630 g gaben 0,4110 CO_2 und 0,0713 H_2O .
 II. 0,1300 g „ 19,1 cem Stickgas bei 16° und 758,5 mm Druck.
 III. 0,1972 g „ 28,5 cem Stickgas bei $13,5^\circ$ und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_4O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	68,67	68,77	—	—
H	4,81	4,86	—	—
N	16,86	—	17,19	16,92

Spaltung von Methylenbisorcin durch Digestion mit Natronlauge und Zinkstaub.

Nicht gereinigtes aber gut gewaschenes und zwischen Fliesspapier abgepresstes Methylenbisorcin wurde mit fünf Theilen Natronlauge und zwei Theilen Zinkstaub sechs Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Aus den in verdünnter Schwefelsäure aufgefangenen Zinkstaubfiltraten schied sich ein gelbbrauner Niederschlag (2,8 g auf 50,0 g Methylenbisorcin) ab. Er bestand aus Nebenproducten, die ich nicht näher untersucht habe. Aus dem mit Natriumcarbonat alkalisch gemachten

Filtrate erhielt ich das Phenolgemenge durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether. Die Trennung der Phenole liess sich durch Behandlung des Rohproductes mit Benzol bewerkstelligen. Dieses nahm in der Kälte vorwiegend Orcin und etwas harzige Zersetzungsproducte auf. Der ungelöste Rückstand löste sich vollständig in heissem Benzol. Beim Erkalten und längeren Stehen der Lösung schieden sich ausser grossen Mengen von Nadeln grosse, wetzsteinförmige, glänzende Krystalle ab. Die Trennung beider konnte durch mechanische Auslese geschehen. Die Nadeln entsprachen dem Dimethyl-, die grossen Krystalle dem Trimethylphenol.

1,2-Dimethylphenol-(3,5), $C_8H_{10}O_2 + H_2O$.

Die Reinigung der Krystalle, denen hartnäckig rother Farbstoff anhaftet, gelingt durch oftmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle. Man erhält so schliesslich fast farblose, bis centimeterlange, glänzende Prismen; ein Mol. Krystallwasser, das sie enthalten, wird leicht schon über Schwefelsäure abgegeben. Die wasserfreie Substanz schmilzt constant bei $136—137^{\circ}$; sie sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung (Schmelzpunkt des Sublimats $135—136^{\circ}$).

Die Krystalle sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; schwieriger in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser sind sie wenig, in heissem reichlich löslich. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichloridlösung intensiv indigblau; unter allmählichem Ablassen dieser Farbe setzt sich ein grauweisser Niederschlag ab. Das Phenol giebt eine sehr schwache, derjenigen des Orcins ähnliche Spahnreaction (Violettfröbung). Beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Natronlauge und Chloroform wird die wässrige Schicht sofort himbeerroth mit grüner Fluorescenz ähnlich wie es beim Orcin der Fall ist. Die Fluorescenz erschien mir bei der Reaction mit dem neuen Phenol etwas geringer, die Rothfröbung stärker. Wässrige Alkalien und Ammoniak färben die

Lösung des Phenols sofort roth. Chlorkalklösung färbt erst gelb, dann roth.

0,5023 g der lufttrocknen Krystalle verloren über Schwefelsäure 0,0583 H_2O ; beim Erwärmen auf 50° trat kein weiterer Gewichtsverlust ein.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	11,53	11,60

I. 0,1688 g gaben 0,4313 CO_2 und 0,1100 H_2O .

II. 0,1654 g „ 0,4200 CO_2 „ 0,1080 H_2O .

III. 0,1363 g „ 0,3459 CO_2 „ 0,0856 H_2O .

0,2007 g erniedrigten den Erstarrungspunkt von 10,0 g Naphtalin um $0,93^\circ$, entspr. dem Molgew. 151.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	69,56	69,68	69,25	69,21	—
H	7,25	7,24	7,26	6,97	—
Molgew.	138	—	—	—	151

Dibenzoat des 1,2-Dimethylphendiols-(3,5) wurde erhalten durch Schütteln der Lösung des Phenols in Natriumcarbonatlösung (20 pC.) mit Benzoylchlorid; die hierbei abgeschiedene zähe Masse erhärtete unter Wasser; nach dem Trocknen erhielt ich daraus durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gedrungene, farblose Prismen (Schmelzp. $100\text{--}102^\circ$), ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, am wenigsten in Petroläther, unlöslich in Alkalilaugen.

I. 0,1695 g gaben 0,4712 CO_2 und 0,0828 H_2O .

II. 0,1746 g „ 0,4878 CO_2 „ 0,0825 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	76,30	75,82	76,19
H	5,20	5,98	5,25

Tetrabrom-1,2-dimethylcyklohexendion-(3,5), $C_8H_6Br_4O_2$,

In Eisessig suspendirtes wasserfreies Phenol wird successive mit viel überschüssigem Brom versetzt. Zunächst erfolgt Lösung, dann Abscheidung von Krystallen, die auf weiteren Bromzusatz wieder verschwinden, endlich nach längerem Stehen Abscheidung derber Krystalle; man reinigt sie durch Abpressen und zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig. Schwach gelbliche, am Lichte sich dunkler färbende, rhombische Tafeln und Säulen, Schmelzp. 128—129° (unter Zersetzung).

Von Sodalösung werden sie nicht angegriffen, durch Natronlauge unter Entwicklung von Bromoformgeruch gelöst und zersetzt.

- I. 0,1912 g gaben 0,1529 CO_2 und 0,0263 H_2O .
 II. 0,2410 g „ 0,1913 CO_2 „ 0,0339 H_2O .
 III. 0,1365 g „ 0,2272 AgBr.

	Berechnet für $C_8H_6Br_4O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21,15	21,81	21,64	—
H	1,32	1,53	1,56	—
Br	70,48	—	—	70,83

1,2-Dimethylphendiol-(3,5)-disazobenzol, $C_8H_8(N=NC_6H_5)_2O_2$, entsteht bei Digestion des wasserfreien Phenols mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol lange, dünne, hellrothe Nadeln (Schmelzp. 229°, unter Zersetzung); aus Eisessig krystallisirt der Körper mit einem Mol. Krystallessigsäure.

1) Aus Alkohol umkrystallisirt:

0,1384 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{18}N_4O_2$	
N	16,1	16,7

2) Aus Eisessig umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet:

0,1282 g gaben 15,9 cem Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{18}N_4O_2 + C_2H_4O_2$	
N	13,7	14,38

3) Aus Eisessig umkrystallisirt, bei 100° getrocknet:

0,0910 g gaben 13 cem Stickgas bei 18,5° und 747,5 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	16,1	16,29

4) 0,3316 g verloren bei 100° 0,0440 Eisessig.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{18}N_4O_2 + C_2H_4O_2$	
$C_2H_4O_2$	14,77	13,26

*Condensation des 1,2-Dimethylphendiols-(3,5) mit Form-
aldehyd.* Diese in der gebräuchlichen Weise in wässriger Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure ausgeführte Operation führte zu einem unansehnlichen, anfangs harzigen, später pulvrigen Producte, das ich ohne vorherige Reinigung der Spaltung mit Natronlauge und Zinkstaub unterwarf.

Das in der bekannten Weise erhaltene Phenolgemenge wurde durch Abwaschen mit kaltem Benzol von harzigen Beimengungen befreit und liess sich dann durch fractionirtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle reinigen und trennen. Zuerst schied sich das bereits beschriebene Phenol (Schmelzp. 134—136°) in Nadeln, dann das neue 1,2,6-Trimethylphendiol in blättrigen Krystallen ab; der Schmelzpunkt desselben war nach wiederholtem Umkrystallisiren 163—164°. Da es sich herausstellte, dass diese Krystalle mit den als Nebenproduct bei der Spaltung des Methylenbisorein erhaltenen iden-

tisch waren, fasse ich hier die mit beiden Präparaten erhaltenen Resultate zusammen.

1,2,6-Trimethylphendiol-(3,5), $C_9H_{12}O_2$,

Fast farblose Nadeln oder rhombische Blättchen, Schmelzpunkt $163-164^\circ$, leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, schwieriger in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther, etwas löslich in kaltem, reichlich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt auf Ferrichlorid ganz ähnlich wie die des niedrigeren Homologen; doch blasst die Blaufärbung viel rascher ab als bei diesem; durch Alkalien und wässriges Ammonium wird die wässrige Lösung anfangs nicht verändert; erst nach längerem Stehen tritt Rothfärbung auf; Chlorkalklösung färbt erst gelb, dann roth. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Natronlauge und Chloroform färbt sich erstere nur gelb *ohne jede Fluorescenz* (Unterschied von β -Orcin, das fast den gleichen Schmelzpunkt hat). Das Phenol giebt *keine* Spahnreaction.

A. Aus Methylenbisorcin.

I. 0,1265 g gaben 0,3280 CO_2 und 0,0875 H_2O .

II. 0,1230 g „ 0,3233 CO_2 „ 0,0893 H_2O .

B. Aus 1,2-Dimethylphendiol und Formaldehyd.

III. 0,1225 g gaben 0,3203 CO_2 und 0,0874 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71,05	70,71	71,68	71,31
H	7,89	7,69	8,06	7,93

Dibenzoat des 1,2,6-Trimethylphendiol-(3,5). In gleicher Weise dargestellt wie das Benzoat des niedrigeren Homologen,

nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol kurze, gerundene, 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.