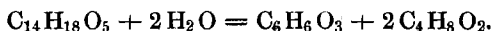


547. G. Dacomo: Zur Kenntniss der Filixsäure.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Peschier (1825) sowie Trommsdorff und Osann hatten beobachtet, dass der ätherische Extract der officinellen Farnkrautwurzel (*Aspidium filix mas*) bei längerem Stehenlassen eine gelbe krystallinische Substanz abscheidet, welche von Trommsdorff als Filicin bezeichnet wurde. Luck¹⁾, welcher sich in den Jahren 1845 und 1851 mit demselben Gegenstande beschäftigte, fand, dass dieser Körper, den er Filixsäure nannte, die Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_5$ habe, und studirte auch die Einwirkung von Chlor, Ammoniak, verdünnter und concentrirter Kalilauge, sowie von Schwefelsäure auf denselben, erhielt aber dabei nur amorphe und schlechtdefinierte Verbindungen. Grabowski²⁾ untersuchte die Spaltungsproducte der Filixsäure beim Behandeln mit schmelzendem Alkali, als welche er hauptsächlich nur Buttersäure und Phloroglucin erhielt; er glaubte daher die Filixsäure als Dibutrylphloroglucin auffassen zu müssen und gab ihr die Formel $C_{14}H_{18}O_5$. Die Spaltung durch Alkali drückte er durch die Gleichung aus:



Ein bequemes Verfahren zur Darstellung dieser interessanten Substanz habe ich bei Gelegenheit meiner Arbeit: *Ricerche chimiche sul Felce Maschio*³⁾ im Jahre 1887 angegeben. Dasselbe besteht darin, den ätherischen Farnkrautwurzelextract mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol (95 pCt.) und 1 Vol. Aether auszuschütteln, wobei die rohe Filixsäure sich als braune unlösliche harzige Masse abscheidet, und letztere mit derselben Mischung zu waschen. Alsdann kocht man das Product längere Zeit mit wenig Aether am Rückflusskühler, erneuert den Aether, bis er keine grüne Färbung mehr zeigt⁴⁾, und erhält schliesslich einen gelblichen Rückstand, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether constant bei 179—180° schmilzt. Auf diese Weise in den Besitz einer grösseren Menge Filixsäure gelangt, habe ich das Studium derselben wieder aufgenommen, um die widersprechenden Angaben Luck's und Grabowski's in's Klare zu bringen.

Im Folgenden will ich kurz die Resultate meiner theils im Laboratorium des Hrn. Prof. Guareschi in Turin, theils im Privatlabo-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 119; Jahresberichte 1851, 558.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 279.

³⁾ Annali di chimica e farmacologia, Ser. IV, Vol. VI (1887). Als Referat: Chem. Centralbl. 1887.

⁴⁾ Durch Verdunsten dieses Aethers erhält man noch eine kleine Menge unreiner Filixsäure, die man durch Behandeln mit Alkohol, Aether u. s. w. leicht reinigen kann.

ratorium des Hrn. Prof. A. W. von Hofmann in Berlin angestellten Versuche mittheilen.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Filixsäure.

Die Filixsäure stellt ein glänzendes geruchloses, schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskope als aus kleinen rhombischen Blättchen bestehend erweist, und schmilzt, wie bereits erwähnt, bei 179—180° (uncorr.). Luck hatte den Schmelzpunkt bei 160° gefunden; Grabowski giebt nichts über denselben an. Beim Erhitzen über 100° färbt sie sich goldgelb, nimmt aber beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig, Aether, Amylalkohol und Toluol und krystallisirt aus den drei letztgenannten Lösungsmitteln sehr gut. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Die bei 100° getrocknete Säure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0.2443 g gaben 0.5705 g Kohlensäure und 0.1412 g Wasser.
- II. 0.2414 g gaben 0.5618 g Kohlensäure und 0.1386 g Wasser.
- III. 0.2178 g gaben 0.5148 g Kohlensäure und 0.1273 g Wasser.
- IV. 0.3002 g gaben 0.7016 g Kohlensäure und 0.1788 g Wasser.
- V. 0.2488 g gaben 0.5854 g Kohlensäure und 0.1493 g Wasser.
- VI. 0.1116 g gaben 0.2606 g Kohlensäure und 0.0647 g Wasser.
- VII. 0.2720 g gaben 0.6394 g Kohlensäure und 0.1592 g Wasser.
- VIII. 0.2023 g gaben 0.4727 g Kohlensäure und 0.1254 g Wasser.
- IX. 0.2302 g gaben 0.5379 g Kohlensäure und 0.1311 g Wasser.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
63.68	63.47	64.46	63.73	64.12	63.68	64.11	63.72	63.72 pCt.
6.42	6.38	6.48	6.61	6.67	6.44	6.50	6.88	6.33 »

Die Analyse ergibt also im Mittel:

C 63.85 pCt.

H 6.52 »

und führt zu der Formel $C_{14}H_{16}O_5$.

	Berechnet	
für $C_{14}H_{16}O_5$	für $C_{14}H_{16}O_5$	für $C_{13}H_{16}O_5$
(Daccomo)	(Grabowski)	(Luck)
C 63.64	63.16	62.3 pCt.
H 6.38	6.76	5.8 »

Grabowski fand:

C 64.0 pCt.

H 6.3 » ,

während die Analysen von Luck ergaben:

C 63.09	64.85	64.78 pCt.
H 6.78	6.52	— »

Wie man sieht, stimmt die einzige von Grabowski angeführte Analyse weit besser auf die von mir aufgestellte Formel als auf die von ihm berechnete.

Die Analysen Luck's können garnicht in Betracht kommen, da er eine unreine Substanz in Händen gehabt hat, wie man aus den von ihm beschriebenen Eigenschaften ersieht.

Aether der Filixsäure.

Es wurde das Verhalten der Filixsäure gegen Acetylchlorid, Propionylchlorid und Benzoylchlorid studirt. Während die beiden ersteren nicht auf die Filixsäure reagiren, liefert das Benzoylchlorid Monobenzoylfilixsäure.

Ber. für $C_{21}H_{20}O_6$	Gefunden
C 68.47	68.10 pCt.
H 5.43	5.68 »

Farblose Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr löslich in Aether. Schmelzpunkt 123° . Aus verdünntem Alkohol besonders schön krystallisirend.

Ester der Filixsäure.

Aethyljodid, Propyljodid und Aethylenbromid liefern mit Filixsäure, Alkohol und der berechneten Menge Kalihydrat längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, die entsprechenden Ester.

Filixsäureäthylester.

Ber. für $C_{16}H_{20}O_5$	Gefunden
C 65.76	65.56 pCt.
H 6.85	6.89 »

Ziegelfarbene Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, auch in verdünntem und daraus schön krystallisirend, sehr löslich in Aether und Benzol. Schmelzpunkt 142° .

Filixsäurepropylester.

Berechnet	Gefunden
C 66.66	66.58 pCt.
H 7.18	7.42 »

Dem Vorigen ähnlich in Löslichkeit und Aussehen. Schmelzpunkt 158° .

Filixsäureäthylenester.

Ber. für $C_{30}H_{24}O_{10}$	Gefunden
C 64.97	64.81 pCt.
H 6.14	6.27 »

Löslichkeit wie vorher. Rothe Krystalle. Schmelzpunkt 165° .

Verhalten gegen Brom.

Beim Hinzufügen von Brom in Eisessig zur eisessigsäuren Lösung der Filixsäure und Eingiessen in Wasser scheiden sich gelbe Flocken aus, die gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt rothe Prismen von

Monobromfilixsäure

darstellen. Schmelzpunkt 122° . Unlöslich in Wasser, sehr löslich in absolutem Alkohol und Aether.

	Ber. für $C_{14}H_{15}BrO_5$	Gefunden		
		I.	II.	
C	48.98	48.68	—	pCt.
H	4.38	4.65	—	»
Br	23.32	—	23.02	»

Verhalten gegen Amine.

Anilin und Filixsäure wurden in eisessigsäurer Lösung gekocht. Beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse ab, deren Menge zunimmt, wenn man die Eisessiglösung mit Wasser versetzt. Man wäscht erst mit Wasser, dann (zur Entfernung unveränderter Filixsäure) mit verdünnter Kalilauge und krystallisirt aus Alkohol.

Die

Anilidofilixsäure, $C_{14}H_{15}NO_4 \cdot NHC_6H_5$,

bildet röthlichviolette Krystalle, Schmelzpunkt 140° , welche in Aether, Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich sind.

	Ber. für $C_{20}H_{21}NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	70.86	70.56	—	pCt.
H	6.19	6.35	—	»
N	4.13	—	4.03	»

Phenylhydrazin und Filixsäure in ätherischer Lösung mit einem Ueberschusse des ersteren längere Zeit gekocht, liefern nach Verdunsten des Aethers, Waschen der rückständigen schwarzen Masse mit verdünnter Salzsäure und Wasser und Krystallisiren aus Aether rothe Nadeln, welche bei 198° schmelzen und der Analyse nach

Phenylhydrazinfilixsäure, $C_{14}H_{16}O(C_6H_5N_2H)_4$, sind.

	Ber. für $C_{38}H_{40}N_8O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73.08	—	72.73	— pCt.
H	6.42	—	6.41	— »
N	17.95	18.08	—	18.10 »

Löslich in Aether, sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Spaltungsproducte der Filixsäure.

Luck giebt an, dass die Filixsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Buttersäure liefere, eine Angabe, welche ich bestätigen kann. Auch beim Erhitzen mit Wasser unter Druck tritt, wie ich fand, eine Spaltung ein. Erhitzt man Filixsäure 8—9 Stunden mit wenig Wasser im Einschlussrohr auf 170—190°, so ist beim Oeffnen des Rohrs etwas Druck vorhanden, während gleichzeitig der charakteristische Geruch der Buttersäure auftritt. Der Röhreninhalt wurde in einen Ballon gebracht und im Wasserdampfstrom destillirt, das wässerige saure Destillat mit Ammoniak neutralisirt, auf ein kleines Volum eingedampft und hierauf mit Silbernitrat versetzt. Es entsteht ein farbloser krystallinischer Niederschlag, der nach der Analyse buttersaures Silber ist.

0.3018 g des trockenen Salzes gaben 0.1670 g metallisches Silber.

Ber. für $C_4H_7O_2Ag$	Gefunden
Ag 55.38	55.30 pCt.

Ich habe im Laufe meiner Untersuchung allerdings nicht soviel von der Buttersäure gewonnen, dass ich sie destilliren und aus dem Siedepunkte hätte ersehen können, ob hier normale oder Isobuttersäure vorlag. Doch hat das Verhalten des Calciumsalzes in wässriger Lösung gezeigt, dass Isobuttersäure abgespalten worden war.

Der Kolbenrückstand stellt eine harzige schwarze, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether ziemlich lösliche Substanz dar. Auch in Benzol, Toluol, Amylalkohol, Aceton, Acetaldehyd, Essigäther, Buttersäureäther, Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. ist sie löslich, konnte aber aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden. Aus Aethyl- und Amylalkohol scheidet sie sich beim Abkühlen in Form eines amorphen rothen Pulvers ab, welches keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Dasselbe reagirt sauer und zersetzt die Carbonate wie Kaliumcarbonat und Baryumcarbonat in der Hitze. In Alkali löst es sich mit intensiv rother Farbe und fällt aus dieser Lösung durch Zusatz einer Säure in Gestalt röhlicher Flocken wieder aus. Die Lösung seines Kalium- oder Natriumsalzes giebt mit den Salzen der Schwermetalle flockige Niederschläge und wird durch Zinkstaub schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig entfärbt.

Zur Analyse habe ich die Substanz zu reinigen versucht, indem ich sie aus ihrer alkalischen Lösung durch Säurezusatz fällte, die Fällung in kochendem Amylalkohol löste und das daraus beim Erkalten sich abscheidende rothe Pulver mit Aethylalkohol wusch und bei 100° trocknete.

- I. 0.1644 g gaben 0.3897 g Kohlensäure und 0.0751 g Wasser.
- II. 0.1818 g gaben 0.4302 g Kohlensäure und 0.0819 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_7$		Gefunden	
			I.	II.
C	240	64.86	64.64	64.54 pCt.
H	18	4.87	5.06	5.00 »
O	112	30.27	—	— »
	370	100.00		

Ich habe auch versucht, die Menge der in Freiheit gesetzten Isobuttersäure zu bestimmen, und verfuhr folgendermaassen:

Eine gewogene Menge Filixsäure wurde ca. 48 Stunden lang mit Wasser im Einschlussrohr auf $170-190^\circ$ erhitzt. Nach Beendigung der Reaction brachte man den Röhreninhalt in einen Kolben unter sorgfältigem Ausspülen des Rohres und destillirte die Flüssigkeit bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens ab. Sodann wurde die Menge des Destillates genau gemessen und dessen Acidität mit Hilfe einer titrirten Sodalösung bestimmt.

- I. 1.4685 g Filixsäure gaben 0.4795 g Isobuttersäure.
- II. 2.2174 g Filixsäure gaben 0.7278 g Isobuttersäure.

Darnach geben 100 Theile Filixsäure 32.6 bzw. 32.4 Theile Isobuttersäure.

Um sicher zu sein, dass durch das 48stündige Erhitzen auch alle angewandte Filixsäure gespalten worden war, erhitze ich den Kolbeninhalt nochmals längere Zeit im Einschlussrohr. Da hierbei keine Buttersäure mehr auftrat, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass die Spaltung im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen ist:



Dieser Gleichung gemäss müssen 100 Theile Filixsäure bei der Spaltung mit Wasser 33.3 Theile Isobuttersäure liefern, was mit den oben von mir gefundenen Zahlen hinreichend genau übereinstimmt. Der Körper $C_{10}H_{10}O_4$ tritt aber nicht auf; es vereinigen sich 2 Moleküle desselben unter Austritt von 1 Molekül Wasser und bilden den Körper $C_{20}H_{18}O_7$.

Dieselbe Spaltung, welche Wasser hervorruft, kann man auch mit Salzsäure erzielen. Man muss aber Sorge tragen, dass die Temperatur nicht über $150-160^\circ$ steigt, da sonst eine tiefere Zersetzung eintritt, bei welcher als Endproduct eine schwarze, harzige Masse entsteht, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Ich habe das nach dem Abdestilliren der Isobuttersäure zurückbleibende Product in der bereits angegebenen Weise gereinigt und der Analyse unterworfen.

- I. 0.1878 g gaben 0.4454 g Kohlensäure und 0.0872 g Wasser.
- II. 0.1778 g gaben 0.4206 g Kohlensäure und 0.0810 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_7$		Gefunden	
			I.	II.
C	240	64.86	64.68	64.52 pCt.
H	18	4.87	5.16	5.06 »
N	112	30.27	—	— »
	370	100.00		

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Fügt man Chromsäure zur eisessigsäuren Lösung von Filixsäure, so findet unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine vollständige Zersetzung statt. Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes der Filixsäure mit 2procentiger Kaliumpermanganatlösung, bis keine Entfärbung mehr eintritt und keine Fällung von Manganoxyd mehr statt hat, lässt zwei Stunden stehen und filtrirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keine Fällung (von Filixsäure) mehr hervorruft. Schüttelt man die saure Lösung mit Aether aus, so erhält man nach Verdunsten desselben eine ölartige gelbe Flüssigkeit, in der eine krystallinische Masse schwimmt. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht Buttersäure über, während der Kolbeninhalt beim Eindampfen einen aus Oxalsäure bestehenden Rückstand hinterlässt.

Verdünte Salpetersäure wie auch solche vom spec. Gewicht 1.4 reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Filixsäure. Erwärmt man dagegen mit der letzteren auf dem Wasserbade, so findet eine lebhafte Einwirkung statt; unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe erhält man eine klare Lösung, in der Wasser keine Fällung mehr erzeugt, und in welcher neben Oxalsäure Isobuttersäure enthalten ist. Salpetersäure von 1.48 reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar in derselben Weise.

Interessantere Resultate ergab die Einwirkung der Salpetersäure (1.40) auf den oben als Spaltungsproduct gewonnenen Körper $C_{20}H_{18}O_7$. In einem kleinen Kolben liess man 80 g Salpetersäure und 4 g des Spaltungsproductes mehrere Tage stehen, indem man ab und zu umrührte. Es bildete sich eine klare gelbliche Flüssigkeit, die mit Wasser keine Fällung gab. Dieselbe hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der saure Reaction zeigte und sich leicht aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiren liess. Man erhält auf diese Weise farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die zwischen $198-202^{\circ}$ schmelzen und im Probirröhrchen erhitzt in Form schöner Nadelchen sublimiren. Eine Verbrennung lieferte folgendes Ergebniss:

0.3875 g gaben 0.8245 g Kohlensäure und 0.1067 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_8O_4$	Gefunden
C	57.83	57.78 pCt.
H	3.61	3.82 »

Nach dieser Analyse war die Substanz also Phtalsäure, und dies wurde durch eine Schmelzpunktbestimmung der sublimirten Nadelchen erhärtet, welche den Schmelzpunkt des Phtalsäureanhydrids (127—129°) besaßen.

Endlich wurde auch noch eine Analyse des Silbersalzes gemacht: 0.5094 g gaben 0.3844 g Chlorsilber.

Ber. für $C_8H_4O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 56.84	56.76 pCt.

Das Silber durch Erhitzen des Salzes im Tiegel als metallisches Silber zu bestimmen, ist nicht möglich, da selbst bei gelindem Erhitzen eine Explosion stattfindet. Es wurde daher eine gewogene Menge des Salzes vorsichtig in Wasser gelöst und das Silber mittelst Salzsäure als Chlorsilber gefällt.

Neben Phtalsäure bildet sich etwas Oxalsäure und eine harzige Masse in geringer Menge.

Verhalten gegen Reductionsmittel.

Lässt man eine alkalische Lösung von Filixsäure einige Zeit mit Zinkstaub versetzt stehen, so verschwindet die rothe Farbe allmählig, die Flüssigkeit wird farblos und liefert beim Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben einen öligen gelben Rückstand, der sich schnell an der Luft oxydirt, eine intensive rothe Farbe annimmt und nach Buttersäure riecht. Ich habe diese Substanz durch Destillation im Wasserdampfstrom zu reinigen versucht, wobei etwas Buttersäure überging, und den harzigen Kolbenrückstand mit Baryumcarbonat gekocht. Beim Eindampfen des Filtrats erhielt ich eine rothe krystallinische Masse, welche mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und analysirt wurde.

- I. 0.4350 g gaben 0.1970 g Baryumsulfat.
 II. 0.2955 g gaben 0.1352 g Baryumsulfat.
 III. 0.3074 g gaben 0.3818 g Kohlensäure und 0.1160 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{14}H_{20}O_{11}Ba$	I.	II.	III.
C	33.53	—	—	33.87 pCt.
H	4.00	—	—	4.15 »
Ba	27.22	26.62	26.90	— »

Darnach scheint das durch Behandeln von Filixsäure mit Zinkstaub gebildete wasserstoffreichere Product (vermuthlich $C_{14}H_{16}O_5 + H_6 = C_{14}H_{22}O_5$) sechs Sauerstoffatome aufzunehmen und den Körper $C_{14}H_{22}O_{11}$ zu bilden, dessen Baryumsalz der Analyse unterworfen wurde.

Ich habe auch den Versuch angestellt, die Filixsäure in amyloalkoholischer Lösung mittelst Natrium zu reduciren. Es entstand Buttersäure und eine harzige Masse, die in keinen zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen war.

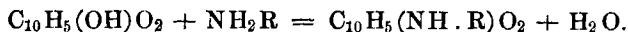
Auch das durch Einwirkung von Wasser bezw. Salzsäure auf Filixsäure gewonnene Spaltungsproduct $C_{20}H_{18}O_7$ wurde in alkalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt. Die intensive rothe Farbe verschwand; aber beim Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Aether beobachtete man eine schnelle Oxydation, welche höchst wahrscheinlich die ursprüngliche Substanz zurückbildet. Auch Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum hinderte die Oxydation nicht.

F o l g e r u n g e n .

Die von mir im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche sind meines Erachtens geeignet, Aufklärung über die Constitution der Filixsäure zu geben und scheinen mir dafür zu sprechen, dass dieser Körper nicht, wie Grabowski annimmt, ein Dibutrylphloroglucin darstellt, sondern als

Isobuttersäureester des Oxynaphtochinons aufzufassen ist.

Das Oxynaphtochinon ist bekanntlich eine ziemlich starke Säure, welche Aether bildet und Carbonate zersetzt; die Alkalisalze sind in Wasser leicht mit blutrother Farbe löslich; es wird leicht reducirt, und die anfangs farblose Lösung des Reductionsproductes färbt sich an der Luft rasch durch Sauerstoffaufnahme, namentlich die alkalische Lösung. Ueberschüssiges Brom in siedender Eisessiglösung erzeugt ein Monobromproduct. Durch Salpetersäure wird das Oxynaphtochinon zu Oxalsäure und Phtalsäure oxydirt. Primäre aromatische Amine reagiren beim Erhitzen in Eisessig unter Bildung eines Monoanilidoderivates:



Ich möchte mir durch diese Mittheilung für einige Zeit die Untersuchung der Filixsäure reserviren und hoffe bald weitere Beweise zur Bestätigung meiner Auffassung erbringen zu können.

Zum Schluss ist es mir ebenso Pflicht wie Bedürfniss, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Guareschi, für die Freigebigkeit, mit welcher er mir das werthvolle Ausgangsmaterial zur Verfügung stellte, sowie Hrn. Prof. von Hofmann für seine grosse Liebenswürdigkeit und Unterstützung während meines Aufenthaltes in seinem Privatlaboratorium meinen wärmsten Dank auszusprechen.