

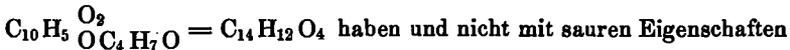
Mittheilungen.

95. E. Paternò: Bemerkungen in Betreff der Constitution der Filixsäure.

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner)

Es ist allgemein bekannt, dass unter den in der Natur vorkommenden Substanzen nur sehr wenige als Abkömmlinge des Naphtalins erkannt worden sind; unter diesen das Juglon, das Santonin und die Lapachosäure. Was die Letztere anbetrifft, so habe ich vor einigen Jahren eine ausgedehnte Arbeit darüber veröffentlicht und bin noch augenblicklich mit dem Studium wichtiger Derivate derselben beschäftigt. Ich habe deshalb meine Aufmerksamkeit auf die Arbeit des Dr. Daccomo über die Filixsäure gelenkt, weil mir deren Umwandlungen, da es sich um ein Derivat des Oxynaphtochinons handelt, werthvolle Anhaltspunkte bei der Fortsetzung meiner Studien über die Lapachosäure hätte liefern können, welche letztere, wie ich klar bewiesen habe, ebenfalls ein Derivat des Oxynaphtochinons ist. Ein aufmerksames Lesen der Arbeit von Daccomo hat mir indessen gezeigt, dass die Schlussfolgerungen, zu denen er gelangt, mindestens verfrüht sind, und zahlreiche Zweifel sind mir nicht allein über den theoretischen, sondern auch über den experimentellen Theil seiner Arbeit aufgestiegen, die öffentlich auszusprechen ich bei der Wichtigkeit des Gegenstandes für nützlich erachte.

In der in diesen Berichten (XXI, 2970) veröffentlichten Mittheilung wird zunächst gesagt, dass die Filixsäure der Isobuttersäureester des Oxynaphtochinons sei. Obwohl nun dieser Aether nur die Formel



begabt sein kann, hat die Filixsäure nach Daccomo doch die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ und seine saure Natur wird nicht in Zweifel gezogen. Ich habe einen Augenblick daran gedacht, Daccomo habe sagen wollen, die Filixsäure sei ein Isobuttersäureester eines Dioxynaphtochinons,

d. h. $\text{C}_{10}\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}_2 \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$, aber abgesehen davon, dass auch in diesem Fall

eine Differenz im Wasserstoff vorhanden wäre, wird dieser Annahme durch Daccomo selbst in der in Italien gemachten Veröffentlichung

seiner Arbeit indirect widersprochen. Er giebt nämlich in den *Annali di Chimica e Farmacologia* (November 1888, S. 301) für die Filixsäure

die folgende Structurformel $C_{10}H_8$ $\left. \begin{array}{l} CO \cdot CH < \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \\ (O)_3 \\ OH \end{array} \right\}$

Angenommen selbst, dass diese Formel einen oder mehrere Druckfehler in sich fasst, so wird doch immer dadurch wenigstens festgestellt, dass die Filixsäure ein Derivat des Tetrahydronaphtalins sei, einer Substanz, die man doch schwerlich im wahren Sinne des Wortes von den Oxychinonen ableiten könnte. Aber das ist noch nicht Alles. Lässt man nun auch die sicher nicht bedeutungslose Bemerkung von Luck (diese Berichte XXI, 3465) über die Natur der von Dacomo beschriebenen Aether ausser Betracht, wie erklärt man die Thatsache, dass ein Oxychinon des Naphtalins und mehr noch des Hydronaphtalins mit solcher Leichtigkeit 6 Atome Wasserstoff aufnimmt? Giebt es in der ganzen Chemie ein einziges derartiges Beispiel? Die Lapachosäure selbst, welche doch eine ungesättigte Seitenkette enthält, nimmt unter denselben Bedingungen, unter denen Dacomo gearbeitet hat, nur 2 Wasserstoffatome auf. —

Was nun die Verbindung $C_{14}H_{22}O_{11}$ das Oxydationsproduct der angenommenen Hydrofilixsäure anbetrifft, so ist dieselbe absolut unmöglich, denn unter der günstigsten Hypothese, dass die Filixsäure die Constitution $C_{10}H_8$ $\left. \begin{array}{l} O \cdot C_4H_7O \\ O_2 \\ OH \end{array} \right\}$ habe, müsste man annehmen, dass

im Kern des Hydronaphtalins 6 Sauerstoffatome mit solcher Leichtigkeit substituirt werden könnten. Aber auf diesem Theil der Arbeit von Dacomo lastet ein Fehler; ebenso schwer zu erkennen, als schwer ist einzusehen, wie er überhaupt eintreten konnte. Dacomo stellt die Formel $C_{14}H_{22}O_{11}$ fest, indem er sich auf die Verbrennung eines Baryumsalzes stützt und vergisst, dass in diesem Falle ein guter Theil des Kohlenstoffes unter der Form von kohlensaurem Baryum zurückbleibt, den er also als Sauerstoff berechnet. — Ich will noch eine letzte Bemerkung, von den vielen, die ich noch machen könnte, hinzufügen, sie bezieht sich auf die Verbindung der Filixsäure mit dem Phenylhydrazin. Ist es je möglich, dass ein Oxychinon sich mit 4 Molekülen Phenylhydrazin verbinde, wie Dacomo mit solcher Leichtigkeit annimmt? Existiren in der Chemie analoge Fälle?

Diese Bemerkungen in Gemeinschaft mit denen von Luck führen mich zu dem Schluss, dass bis jetzt nicht nur nichts über die Constitution der Filixsäure bekannt ist, sondern, dass es auch wünschenswerth sei, das Studium dieser wichtigen Substanz mit grösserer Sorgfalt

auf breiterer Grundlage von Kenntnissen zu wiederholen, um zu verhindern, dass durch schlecht angestellte Versuche und grundlose Schlussfolgerungen die Frage nach der Constitution dieser Verbindung unnöthiger Weise complicirt werde.

Palermo, im Januar 1889.

96. E. Paternò: Ueber die vom Jodoform hervorgerufene moleculare Erniedrigung im Gefrierpunkt des Benzols.

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinen Untersuchungen über die Gefrierpunkte von Lösungen organischer Substanzen hat Raoult gefunden, dass die moleculare Erniedrigung für jedes Lösungsmittel stets 2 Werthe hat, von denen der eine, der in weitaus den meisten Fällen statt hat, das doppelte des anderen ausmacht und als der normale betrachtet werden muss. Die Substanzen, welche anormale Erniedrigung zeigen, existiren nur in kleiner Zahl und meist ist sie nicht gleich für die verschiedenen Lösungsmittel; die Essigsäure bietet eine sehr kleine Zahl von Ausnahmen dar, während das Benzol die Hälfte der normalen Erniedrigung für die Alkohole, die Säuren und die Phenole nach den Untersuchungen von Raoult und auch für die Oxime nach denjenigen von Beckmann¹⁾ ergibt, und ist es erwähnenswerth, dass diese Körper, welche in jedem Lösungsmittel normale und anormale Erniedrigung hervorrufen, wohlbestimmten Gruppen angehören.²⁾

Im Falle des Benzols hat man die Ausnahme nur für hydroxylierte Substanzen, obwohl man nach meinen Untersuchungen über das Verhalten der Substitutionsproducte des Phenols und seiner Homologen³⁾ das Gegentheil versichern könnte. Ausser den Säuren, den Alkoholen, den Phenolen (?) und den Oximen hat aber noch eine Substanz Raoult Zahlen gegeben, die ihn zur Annahme einer doppelten Molecularformel der allgemein angenommenen geführt haben, und diese Substanz ist das Jodoform.⁴⁾

Da es sich um eine Verbindung so einfacher Constitution und so reich an einem mineralischen Element handelt, nahm ich mir vor, sie

¹⁾ Diese Berichte XXI, 766.

²⁾ Raoult, Annales 6me serie t. II, p. 88.

³⁾ Diese Berichte XXI, 3178.

⁴⁾ Annales, 6me serie t. VIII.