

Ganz analog scheint die Einwirkung des Ferrocyankaliums auch in der Naphtalinreihe zu verlaufen. So erhielt ich aus Diazo- $\alpha$ -Naphthylamin ebenfalls zwei Körper, von welchen der Eine in kugeligen Aggregaten krystallisirend tiefdunkel roth, beinahe schwarz erscheint, gegen 200° schmilzt und nach der Analyse wahrscheinlich Azonaphtalin ist.

Hierüber wird später berichtet werden.

### 160. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Apiol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. März.)

Das seiner chemischen und physiologischen Eigenschaften wegen nicht uninteressante Apiol wurde zuletzt im Jahre 1876 von v. Gerichten<sup>1)</sup> einer näheren Untersuchung unterworfen. Es wird bekanntlich aus dem Petersiliensamen in Gemeinschaft mit einem Terpen durch Destillation mit Wasserdampf erhalten. Das Apiol ist ein fester Körper, der nach v. Gerichten bei 30° schmilzt und ohne Zersetzung etwa um 300° siedet. Es krystallisirt in weissen Nadeln, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Einmal geschmolzen geht es nur schwierig wieder in den krystallinischen Zustand über. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zu Schwefelsäure; es löst sich nämlich in derselben beim gelinden Erwärmen mit intensiv rother Farbe; giebt man zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich ein brauner, flockiger Körper ab. Das Apiol hat die Formel  $C_{12}H_{14}O_4$ .

Um diese Formel nochmals zu bestätigen, haben wir das schon in sehr reinem Zustande von der Firma E. Merk bezogene Apiol einer fractionirten Destillation unter gewöhnlichem und vermindertem Druck unterworfen. Unter gewöhnlichem Druck siedet es constant bei 294°; bei einem Druck von 34 mm bei 179°. Unsere Analysen bestätigen die Formel  $C_{12}H_{14}O_4$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
	I.	II.	
C	64.88	64.77	64.86 pCt.
H	6.75	6.53	6.31 »

Die Dampfdichtebestimmung gelang uns nicht. Das Apiol geht mit den Wasserdämpfen über und ist ausser in Alkohol und Aether ebenfalls leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigäther und Petroläther.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1477.

Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen, auch haben wir bisher weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin Verbindungen erhalten können.

Von den verschiedenen Zersetzungsproducten des Apiols, die wir bisher erhalten haben, möchten wir nur das bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch sich bildende erwähnen.

Man kocht 4 g Apiol mit einem Gemisch von 30 g Bichromat mit 30 g concentrirter Schwefelsäure und 600 ccm Wasser in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben. Es entwickelt sich Kohlensäure, ausserdem beobachtet man das Auftreten eines aldehydartigen Geruchs, ohne dass es jedoch gelingt Aldehyd durch Reaction wirklich nachzuweisen. Nach 3stündigem Kochen ist die Oxydation beendet und es scheidet beim Abkühlen das Oxydationsproduct in Nadeln sich ab. Um etwa unverändert gebliebenes Apiol zu entfernen, wird mit Wasserdampf destillirt, hierbei gehen auch Spuren einer flüchtigen Säure über, die zu bestimmen uns bisher indessen nicht gelang. In dem Rückstand von der Destillation befindet sich der neue Körper und kann durch Filtration oder durch Ausziehen der ganzen Chromalaunlösung mit Aether erhalten werden. Die Ausbeute beträgt nur 20 pCt. des angewandten Apiols. Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung erhält man kein günstigeres Resultat. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man bei 102° schmelzende Nadeln. Dieselben gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$
	I.	II.	III.	
C	57.44	57.17	57.15	57.14 pCt.
H	4.94	4.93	4.91	4.76 »

Wie aus anderen Versuchen, über die wir später berichten werden, hervorzugehen scheint, besitzt der Körper aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel  $C_{10}H_{10}O_5$ . Er ist völlig neutral, löst sich wenig in Wasser und Petroleumäther, leicht hingegen in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol; aus letzterem Lösungsmittel scheidet er sich in langen glänzenden Nadeln ab. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv gelber Farbe, erwärmt man die Lösung, so erhält man eine olivengrüne Färbung, setzt man jetzt Wasser hinzu, so scheiden sich braune Flocken ab.

Erwähnen wollen wir noch, dass bei der Oxydation des Apiols mit übermangansaurem Kali neben einer Säure ebenfalls ein neutraler, bei 122° schmelzender Körper sich bildet.

Wir hoffen in Kurzem im Stande zu sein, ausführlicher über unsere Untersuchungen berichten zu können.

Padova und Roma, den 5. Februar 1888.