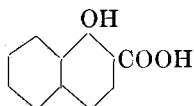


Da ferner die α -Oxynaphtoësäure aus α -Naphtholnatrium und Kohlensäure, also analog der Salicylsäurereaction entsteht, so ergibt sich die Orthostellung beider Substituenten und demnach folgende Constitution der α -Oxynaphtoësäure:



Zugleich zeigt dieser Versuch wieder, dass im Naphthalin der α -eine β -Stelle benachbart ist.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.¹⁾

214. J. Ginsberg: Ueber das Apiol.

(Eingegangen am 26. März.)

Ueber das Apiol, eine schönkrystallisirte Substanz, welche aus Petersiliensamen durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, liegen von neueren Arbeiten nur eine, anscheinend vorläufige, kurze Mittheilung von von Gerichten²⁾ aus dem Jahre 1876 vor, welche sich hauptsächlich mit einigen qualitativen Reactionen des Apiols beschäftigt. Auf Veranlassung des Herrn Professor Liebermann habe ich die Untersuchung des Apiols, welches ich von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezog, aufgenommen.

Obwohl die Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt ist, möchte ich beim Semesterschluss doch die erhaltenen Verbindungen hier auführen, um mir eine ungestörte Weiterbearbeitung dieser Substanz zu sichern.

Von der Aufstellung von Formeln für die analysirten Verbindungen nehme ich bis zu abschliessenderen Versuchen Abstand.

Für das Apiol fand ich dieselbe procentische Zusammensetzung, aus welcher Blanchet u. Sell³⁾, Lindenborn⁴⁾ und von Gerichten die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ abgeleitet haben.

¹⁾ Bei der β -Oxynaphtoësäure treten mit Phosphorsuperchlorid ähnliche Reactionen ein, wie sie oben für die α -Oxynaphtoësäure angegeben sind. Herr Rabe ist in meinem Laboratorium mit der Untersuchung derselben beschäftigt.
Liebermann.

²⁾ Diese Berichte IX, 1478.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 1833, VI, 301.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation, Würzburg 1867.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$
C	64.89	64.86 pCt.
H	6.38	6.30 »

Die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ für das Apiol kann indessen nicht als die definitive Molecularformel betrachtet werden. Eine Dampfdichtebestimmung liess sich, obwohl die Substanz im Reagensglas unzersetzt zu destilliren scheint, unter gewöhnlichem Druck, in Folge eintretender Zersetzung, nicht ausführen.

Die Verbindung, welche von Gerichten beim Kochen des Apiols mit alkoholischem Kali erhielt, konnte ich auf dieselbe Weise, gleichfalls leicht in schönen atlasglänzenden Blättchen und in reichlicher Ausbeute (ca. 60 pCt.) gewinnen.

Dagegen stimmen meine Analysen mit denen von Gerichten's nicht überein. Ich fand für die neue Verbindung dieselben Zahlen wie für Apiol, so dass die Blättchen isomer mit Apiol zu sein scheinen.

	Gefunden	
C	64.62	64.85 pCt.
H	6.43	6.45

Diese Verbindung ist übrigens, im Gegensatz zu der nicht ganz richtigen Wiedergabe in Beilstein's Handbuch, die einzige, die aus Apiol und alkoholischem Kali erhalten wird.

Das von von Gerichten aus diesen Blättchen dargestellte Oxydationsproduct erhielt ich bei Anwendung von Chromsäure in Eisessiglösung, in hübschen farblosen Nadeln, welche bei 102° schmolzen und bei 315° siedeten.

	Gefunden		Ber. für C_2H_2O
C	56.81	56.68	57.14
H	4.87	4.93	4.76

Das von von Gerichten gleichfalls schon qualitativ beobachtete Nitroproduct stellte ich so dar, dass ich zu etwa 10 g der vorerwähnten Blättchen die sich in einem Kolben befanden, unter mässiger Abkühlung, concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 (ca. 60 g) tropfenweise zufließen liess.

Beim Verdünnen der rothbraunen Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich aus ihr eine hellgelbe Nitrosubstantz ab, während in der Lösung reichliche Mengen Oxalsäure bleiben. Die Nitroverbindung krystallisirt in hübschen, goldglänzenden Nadeln, die bei 116° schmelzen.

	Gefunden	
C	40.27	40.13 pCt.
H	3.18	3.33 »
N	13.76	13.72 »

Mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure giebt diese Nitroverbindung ein Reductionsproduct, zu dessen Reingewinnung man die

salzsaure Lösung mit Natronlauge und Aether ausschüttelt, in welchen letzteren die freie Base übergeht. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt eine bald erstarrende Masse zurück, die aus kochendem Wasser in schönen langen gelbgefärbten Nadeln krystallisirt. Diese schmelzen bei 118° und lösen sich in Mineralsäuren mit rother Farbe.

Eisenchlorid giebt mit der verdünnten salzsauren Lösung der Base eine violettrothe Färbung, die schnell in blutroth übergeht.

Aus neutraler oder äusserst schwach saurer Lösung fällt salpetersaures Silber metallisches Silber.

Die Base ergab bei der Analyse:

C	51.72	51.52 pCt.
H	6.04	5.88 »
N	14.50	15.25 »

Das pikrinsaure Salz der Base wird in Form kleiner hellbrauner Blättchen erhalten, wenn zu einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung der Base eine kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben wird.

	Gefunden
C	41.40 pCt.
H	4.10 »
N	17.18 »

Das salzsaure Salz wird durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base als ein schwach rosa gefärbtes, undeutlich krystallisiertes Pulver erhalten.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das Acetylproduct der Base, das aus kochendem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 260° krystallisirt, die sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol lösen.

	Gefunden
C	52.92
H	5.44
N	10.11

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin¹⁾.

¹⁾ Im Augenblick der Absendung dieser Arbeit an die Redaction erhalte ich No. 5 der Berichte, in welcher Ciamician und Silber (S. 913) gleichfalls einige der im Vorstehenden besprochenen Verbindungen des Apiols beschreiben.

Liebermann.