

289. G. Ciamician und P. Silber: Untersuchungen über das Apiol.

(I. Abhandlung.)

(Eingegangen am 8. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer im fünften Hefte dieser Berichte¹⁾ erschienenen vorläufigen Mittheilung haben wir, unter Angabe einiger der damals von uns erhaltenen Versuchsergebnisse, der Gesellschaft angezeigt, dass wir uns mit der Erforschung der Constitution des Apiols beschäftigten, um uns die weitere Bearbeitung dieses Arbeitsgebiets zu sichern. Unmittelbar darauf hat jedoch Hr. Ginsberg²⁾ ebenfalls einen Aufsatz über dieses Thema veröffentlicht, in welchem zum Theil auch von den von uns erhaltenen Körpern die Rede ist. Unter solchen Verhältnissen halten wir für angemessen, die Ergebnisse unserer Untersuchung, wenn sie auch unvollständig sind, ausführlich zu veröffentlichen, damit aus unseren Ausführungen der Weg, den wir bei unserer Untersuchung befolgten, und den wir ungestört weiter fortsetzen möchten, klar hervorgehe und somit weitere Collisionen vermieden werden.

I. Verhalten des Apiols zu alkoholischem Kali.

v. Gerichten erhielt bei Behandlung des Apiols mit alkoholischem Kali einen in Blättchen krystallisirenden Körper, ohne jedoch dessen Zusammensetzung endgiltig festgestellt zu haben; wir haben daher seine Versuche wiederholt, um auf diese Weise unsere Untersuchung über das Apiol einzuleiten. Dieser Ausgangspunkt hat sich in der That als ein gutgewählter erwiesen, da der von v. Gerichten entdeckte Körper eine mit dem Apiol isomere Verbindung darstellt. Wir wollen dieselbe in der Folge

»Isapiol«

nennen. Es ist sehr erfreulich, dass Hr. Ginsberg aus seinen Analysen zu demselben Resultate gelangt ist.

Zur Darstellung des Isapiols wurden 25 g Apiol³⁾ mit einer Lösung von 50 g Aetzkali in 250 ccm Eitelalkohol während 10 bis 15 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die braungelbe Lösung wird dann (beim Stehen über Nacht verwandelt sich der ganze Kolbeninhalt in eine blättrige Masse) nach einigem Abkühlen in ungefähr 1 L Wasser gegossen. Es entsteht eine milchige Trübung, gleichzeitig aber auch eine Fällung, letztere nimmt durch

¹⁾ Diese Berichte XXI, 913.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1192.

³⁾ Von der Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Bühen mit einem Glasstab stetig zu, so dass schliesslich der Becherinhalt aus einer krystallinischen Fällung und einer gelben, klaren Flüssigkeit besteht. Es wird filtrirt und der Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen. Derselbe wird durch Pressen zwischen Fliesspapier von etwas anhaftendem Oele befreit und schliesslich aus gewöhnlichem Weingeist umkrystallisirt. — Man erhält so grosse Blätter oder quadratische Tafeln vom Schmelzpunkt $55-56^{\circ}$, die einmal geschmolzen erst bei 46° wieder erstarren. Der Siedepunkt liegt bei atmosphärischem Druck bei $303-304^{\circ}$; bei 33 mm siedet das Isapiol bei 189° .

Die Analysen der durch Destillation gereinigten Substanz liefern Zahlen, die mit den aus Apiol erhaltenen übereinstimmen und zu der Formel:



führen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$
C	64.65	64.59	64.86 pCt.
H	6.63	6.39	6.31 »

Das Isapiol ist leicht löslich in Aether, Essigäther, Aceton, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, in den Alkalien und deren kohlen-sauren Salzen. Bringt man auf dem Uhr-glas ein Körnchen mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so tritt unter Lösung eine rothe Färbung ein, beim Erwärmen wird dieselbe dunkel-missfarben.

Die Ausbeute an Isapiol beträgt durchschnittlich 70—75 pCt.; durch Eindampfen der wässerig-alkoholischen Mutter-laugen erhält man eine ölige Schmiere, aus der sich, sowie aus dem in dem Press-papiere enthaltenen gelben Oele, durch abermaliges Behandeln mit alkoholischem Kali noch eine weitere Menge der bei $55-56^{\circ}$ schmelzenden Krystalle erhalten lässt.

Das Isapiol kann, wie dies später gezeigt werden wird, keine einfachere Formel als $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ besitzen und ist sehr wahrscheinlich eine mit dem Apiol isomere und nicht polymere Verbindung, da es vom Apiol wenig unterschiedene Schmelz- und Siedepunkte besitzt.

	Apiol	Isapiol
Schmelzpunkt	30°	$55-56^{\circ}$
Siedepunkte } bei gewöhnlichem Drucke	294°	304°
	bei $33-34^{\circ}$ mm Druck	179°
		189°

Weder Apiol noch Isapiol verbinden sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Wir haben die Oxydationsproducte des Apiols und des Isapiols nebeneinander in alkalischer und saurer Lösung untersucht und geben in Folgendem eine kurze Beschreibung dieser Versuche.

II. Oxydation des Apiols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Zu 6 g Apiol, die in 600 ccm heissem mit Kalihydrat versetztem Wasser vertheilt waren, wurde nach und nach unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 24 g Kaliumpermanganat in 950 ccm Wasser zugegeben. Die Oxydation beginnt sofort, zum Schlusse wird der Oxydationskolben noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Lässt man nun erkalten, so findet man den Manganniederschlag vollständig mit kleinen Krystallfittern durchsetzt; die über dem Niederschlag stehende Lösung ist klar und hellgelb gefärbt. Der ganze Kolbeninhalt wird mit Aether ausgezogen, so oft bis derselbe nichts mehr der Lösung entzieht (eine mühsame Operation, die wohl 12—15 Mal wiederholt werden muss), und aus den vereinigten Auszügen gewinnt man durch Abdampfen einen schneeweissen, krystallinischen Rückstand, der auf dem Filter wiederholt mit wenig Aether ausgewaschen und schliesslich zur Entfernung des darin enthaltenen unveränderten Apiols der Dampfdestillation unterworfen wird. Der Destillationsrückstand gesteht nach dem Erkalten zu einem aus kleinen, schneeweissen, glänzenden Blättchen bestehenden Brei. Die Krystalle werden von der Lauge abgesaugt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure aus wenig Benzol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält glänzende Blättchen, die bei 122° schmelzen.

Die Analysen lassen die Formel



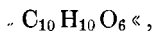
sehr wahrscheinlich erscheinen:

	Gefunden				Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$
C	56.33	56.74	56.42	56.46	56.25 pCt.
H	6.36	6.41	—	6.37	6.25 »

Die neue Verbindung ist schwer löslich in Aether, leichter löslich in heissem Alkohol, Benzol, Essigäther und Wasser, beim Erkalten fällt sie zum grössten Theile aus allen Lösungsmitteln wieder heraus. Sie hat neutrale Reaction und löst sich nicht in den Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, die beim schwachen Erwärmen in roth übergeht und schliesslich in eine schmutziggelbe Farbe umschlägt.

Die mit Aether völlig erschöpfte Kalisalzlösung wird zunächst vom Manganschlamm abfiltrirt und stark eingedampft. Durch Ausäthern der mit Schwefelsäure angesäuerten, eingedampften Lösung erhält man gelbe, von einer braunen Schmiere begleitete Krystallkrusten, die sich durch Digestion mit wenig Aether von der letzteren grösstentheils befreien lassen. Der krystallinische Rückstand wird schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser, unter

Zugabe von Thierkohle, alsbald in eine zur Analyse geeignete Form gebracht. Der neue Körper bildet kleine, weisse, bei 175° schmelzenden Nadeln, ist eine Säure und hat, wie bald gezeigt werden soll, die Formel:



womit die Analysenresultate übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53.34	53.09 pCt.
H	4.79	4.43 »

Dieselbe Säure erhält man auch bei der Oxydation des Isapiols mit Chamäleonlösung, und sie wird daher später weiter beschrieben werden.

Bei Anwendung einer grösseren Menge des Oxydationsmittels, z. B. 4 g Apiol und 28 g Kaliumpermanganat) erhält man nur sehr geringe Mengen stark verunreinigter Säure, der neutrale bei 122° schmelzende Körper ist nicht mehr erhältlich; wendet man weniger Oxydationsmittel (z. B. auf 6 g Apiol 9 g Kaliumpermanganat), so erhält man den neutralen Körper in überwiegender Menge; aus der alkalischen Lösung lassen sich dann nur sehr geringe Mengen stark verunreinigter Säure ausziehen. In diesem letzteren Falle riecht der saure Aetherauszug stark nach Ameisensäure.

Die Oxydation des Apiols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ist schon in unserer vorläufigen Mittheilung ausführlich beschrieben worden, wir fügen an dieser Stelle noch hinzu, dass sich derselbe, bei 102° schmelzende Körper auch bei der Oxydation des Isoapiols mit Chromsäure bildet und wir daher weiter unten darauf zurückkommen werden.

III. Oxydation des Isapiols mit Kaliumpermanganat.

Das Isapiol giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vorzugsweise die schon erwähnte bei 175° schmelzende Säure und daneben die bei 102° schmelzende neutrale Verbindung.

Zu 8 g Isoapiol, welches in 800 g mit Aetzkali versetztem, siedendem Wasser vertheilt war, wurde allmählich unter stetem heftigem Schütteln eine heisse Lösung von 32 g übermangansaurem Kali in 1600 ccm Wasser zugegeben. Die Oxydation beginnt sofort und wird schliesslich durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Durch Ausäthern des ganzen Kolbeninhalts entzieht man nach 5—6 maligem Ausschütteln der alkalischen Lösung alles, was in Aether löslich ist, und erhält nach dem Verjagen des Aethers einen vorwiegend aus unverändertem Isapiol gebildeten Rückstand, aus

welchem jedoch durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol sich kleine Mengen der bei 102° schmelzenden Verbindung gewinnen lassen.

Die alkalische vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und die sich abscheidende, hellgelbe, feinpulverige Fällung auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate lässt sich durch Ausäthern eine weitere kleine Menge desselben Körpers erhalten. Fällung und Aetherauszug, aus heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt, liefern schneeweisse, constant bei 175° schmelzende Nadelchen, welche mit dem aus Apiol in kleinerer Menge erhaltenen Körper identisch sind.

Die neue Säure, die wir:

Apiolsäure

zu nennen vorschlagen, hat die Formel $C_{10}H_{10}O_6$, wie dies aus der Analyse ihres Silber- und Kalksalzes mit Sicherheit hervorgeht.

Die Analyse der freien Säure ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53.11	53.09 pCt.
H	4.56	4.43 »

Apiolsäure ist löslich in Aether, heissem Alkohol, heissem Eisessig, Benzol und Essigäther, schwerlöslich in heissem Wasser, beim Erkalten fällt sie aus Letzterem fast vollständig wieder heraus.

Das Silbersalz, $(C_{10}H_9AgO_6)$, erhält man als weisse, breiige, aus grossen Nadeln bestehende Fällung beim Versetzen der neutralen Ammonsalzlösung mit salpetersaurem Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9AgO_6$
C	35.96	36.04 pCt.
H	2.77	2.70 »
Ag	32.24	32.43 »

Das Calciumsalz, $[(C_{10}H_9O_6)_2Ca]$, dargestellt durch Absättigen einer wässrigen, heissen Säurelösung mit reinem Calciumcarbonat, scheidet sich in glasglänzenden, prismatischen Krystallen aus, die lufttrocken weder über Schwefelsäure, noch beim Trocknen bei 120° an Gewicht verlieren.

Bei 120° getrocknet giebt das Kalksalz bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}O_{12}Ca$
Ca	7.94	8.16 pCt.

Den Methylester, $[C_{10}H_9(CH_3)O_6]$, erhält man beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl auf 100° im Rohr. Aus Wasser umkrystallisirt schmilzt er bei $71-72^{\circ}$. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9(CH_3)O_6$
C	55.09	55.00 pCt.
H	5.19	5.00 »

Apiolsaures Methyl ist löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerlöslich in heissem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten als weisse Nadeln wieder abscheidet.

Eine neutrale mässig concentrirte Lösung von apiolsaurem Ammon giebt ferner die folgenden Reactionen:

Mit Chlorcalcium: Anfangs eine farblose Lösung, beim Reiben jedoch erscheinen sofort weisse Nadeln.

Mit Chlorbaryum: Anfangs eine farblose Lösung, beim Reiben erscheinen sofort lange weisse Nadeln.

Mit Magnesiumsulfat: Farblose Lösung, aus der sich auch nach längerer Zeit nichts ausscheidet.

Mit Zinksulfat: Sofort eine weisse Fällung.

Mit Cadmiumsulfat: Dasselbe.

Mit Kupfersulfat: Eine aus zu Warzen vereinigten, kleinen, hellblauen Nadelchen bestehende Fällung.

Mit Cobaltnitrat: Nach längerem Reiben lange hellrosa gefärbte Nadeln.

Mit Nickelnitrat: Nach längerem Reiben erscheinen Nadeln.

Mit Eisenchlorid: Rostbraune, käsige Fällung.

Mit Quecksilberchlorid: Nach längerem Reiben eine weisse käsige Fällung.

Apiolsäure verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, Natrium-amalgam in alkalischer Lösung ist ohne Einwirkung. Beim Schmelzen mit Kali erhält man nur Essigsäure und Oxalsäure. Mit Jodwasserstoffsäure auf 100° erhält man Jodmethyl oder Jodäthyl.

Die Ausbeute an Apiolsäure beträgt durchschnittlich 37–38 pCt. (Aus 8 g Isapiol erhält man 3 g Säure), wendet man einen Ueberschuss an Chamaeleon an, z. B. auf 8 g Isapiol 45 g Kaliumpermanganat, so erhält man nur Essigsäure und Oxalsäure.

IV. Oxydation des Isapiols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Isapiol giebt bei der Oxydation mit Chromsäure die bei 102° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{10}H_{10}O_5$, welche als Apiolaldehyd aufgefasst werden muss. Diese Verbindung wurde schon von v. Gerichten erhalten, auch J. Ginsberg erhielt sie aus Isapiol durch Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung.

Wir erhielten den Apiolaldehyd auf folgende Art. Zu 2 g Isapiol, die sich in einem mit Kugelhahnbürette und Rückflusskühler versehenen Kolben befanden, wurde sehr allmählig eine Mischung von 10 g doppeltchromsaurem Kali und 200 g verdünnter Schwefelsäure (1:10) zufließen gelassen. Die Oxydation beginnt sogleich beim Erwärmen, hierbei entwickeln sich heftig nach Acetaldehyd riechende Dämpfe,

und es gelingt in der That alsbald dessen Gegenwart durch den Silberspiegel festzustellen. Nach ungefähr dreistündigem Kochen ist die Oxydation beendet. Der Kolbeninhalt wird nun im Dampfstrom so lange destillirt, als noch sauerreagirende Antheile übergehen, und die destillirte Flüssigkeit, nach dem Absättigen mit kohlensaurem Natron, zur Entfernung kleiner Mengen mit übergegangenen Apionaldehyds, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige stark eingeeengte Salzlösung wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, nochmals destillirt, das Destillat mit Natriumcarbonat genau abgeseättigt und nach dem Eindampfen mit Silbernitrat fractionirt gefällt. Die Fällungen zeigen beim Umkrystallisiren aus Wasser eine ziemlich starke Reduction, es lassen sich jedoch daraus breite lange Nadeln von essigsauerm Silber erhalten, welches durch die Analyse als solches erkannt wurde.

	Gefunden	Berechnet
Ag	64.50	64.66 pCt.

Das mit Wasserdampf von der Essigsäure und dem Acetaldehyd befreite ursprüngliche Oxydationsgemisch wurde noch heiss filtrirt, um geringe Mengen harziger Verunreinigungen abzuscheiden; nach dem Erkalten findet man dann die ganze Flüssigkeit mit kleinen, feinen, weissen Nadelchen angefüllt. Dieselben werden abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 102° und gab bei der Analyse mit der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$
C	57.40	57.14 pCt.
H	5.03	4.76 »

Apiolaldehyd besitzt die in unserer schon erwähnten Mittheilung beschriebenen Eigenschaften und ist somit durchaus mit der aus Apiol mit Chromsäuremischung erhaltenen Verbindung identisch. Die Ausbeute bei der Darstellung aus Isapiol ist hingegen eine ungleich bessere, aus 3 g Isapiol wurden 0.7 g des reinen Aldehyds erhalten.

Die Constitution des bei 102° schmelzenden Körpers, als Aldehyd der Apiolsäure, wurde durch die folgenden Reactionen festgestellt.

Die bei 102° schmelzende Verbindung lässt sich leicht mit saurem schwefligsaurem Natrium vereinigen. Beim Schütteln des Körpers mit einer concentrirten Natriumbisulfid-Lösung bleibt er unverändert und lässt sich mit Aether wieder vollständig ausziehen, erhitzt man jedoch die Lösung, so erfolgt nach einiger Zeit ein plötzliches Aufkochen, und beim Abkühlen scheidet sich die Bisulfidverbindung des Apionaldehyds in langen, breiten, gestreiften Lamellen ab. Kocht man die Krystalle, die für sich in Aether unlöslich sind, mit einer concentrirten Sodalösung, so lässt sich aus der alkalischen Flüssigkeit der Apionaldehyd vom Schmelzpunkt 102° wieder ausziehen.

Das Apiolalldoxim [$C_{10}H_{10}O_4 \cdot NOH$] wurde erhalten durch Versetzen einer warmen Lösung von 1 g Apiolaldehyd in 40 ccm Alkohol (92 pCt.) mit einem Gramm salzsaurem Hydroxylamin und einer Lösung von 1 g kohlensaurem Natron in 5 ccm Wasser. Die Reaction beginnt sofort und es scheiden sich weisse aus grösseren Nadeln bestehende Krystallkrusten ab; man erwärmt während einer Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, verjagt hierauf den Alkohol und zieht den mit Wasser aufgenommenen Rückstand mit Aether aus. Die erhaltene schneeweisse Masse, aus wenig Alkohol wiederholt umkrystallisirt, stellt weisse, lange, bei $160-161^{\circ}$ schmelzende Nadeln dar, die bei der Analyse mit der oben angeführten Formel übereinstimmende Zahlen ergaben.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_5$
C	53.35	53.33 pCt.
H	5.41	4.89 »
N	6.28	6.22 »

Das Apiolalldoxim ist leicht löslich in Aether, Essigäther, heissem Alkohol und Essigsäure, schwerlöslich in kaltem Wasser, aus welchem es sich fast vollständig beim Erkalten wieder ausscheidet.

Erhitzt man Apiolalldoxim mit Essigsäureanhydrid, so scheiden sich beim langsamen Erkalten aus der Lösung grosse, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 129° ab, mit deren weiterer Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

Apiolalldoxim, sowie seine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 129° , und Apiolaldehyd selbst, geben mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die bei schwachem Erwärmen in Olivengrün umschlägt.

Apiolaldehyd vereinigt sich auch mit Phenylhydrazin zu einer Verbindung, indessen haben wir das Apiolhydrazon bis jetzt nur als harzige Masse erhalten.

V. Oxydation des Apiolaldehyds mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Der Nachweis, dass die bei 102° schmelzende aldehydartige Verbindung als Apiolaldehyd aufzufassen ist, wird durch deren Ueberführung in Apioisäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali geliefert.

Man vertheilt zu diesem Zwecke ein Gramm des Aldehyds in 100 ccm heissem mit Kalihydrat versetzten Wasser und fügt allmählig 1 Gramm Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser gelöst hinzu. Die Oxydation geht leicht von statten. Nach dem Abkühlen kann man durch Ausäthern geringe Mengen von unverändert gebliebenem Aldehyd (gerade so viel, um ihn an dem Schmelzpunkte 102° zu erkennen) der alkalischen Flüssigkeit entziehen, die vom Manganniederschlag ab-

filtrirt, eingeeengt und mit Schwefelsäure versetzt wurde. Man erhält sogleich in fast quantitativer Ausbeute die Säure in Form von kleinen, weissen Nadelchen, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt bei 175° schmelzen. Die Verbindung ist in allem mit der Apiolsäure, die aus Apiole und Isapiole erhalten wurde, identisch und gab bei der Analyse die von der Theorie geforderten Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53.04	53.09 pCt.
H	4.85	4.43 »

Durch vorstehende Ueberführung des Apiolealdehydes in Apiole-säure wird seine Formel zu $C_{10}H_{10}O_5$ festgestellt, da die Formel der Apiole-säure $C_{10}H_{10}O_6$ durch die Analysen ihrer Salze als bewiesen betrachtet werden kann. Die Bildung von Apiolealdehyd neben Acet-aldehyd resp. Essigsäure bei der Oxydation des Isapioles mit Kalium-bichromat und Schwefelsäure ist daher als Beweis hinzunehmen, dass das Isapiole und auch das Apiole eine um zwei Kohlenstoffatome reichere Formel als Apiole-säure und Apiolealdehyd besitzen. Die Formel » $C_{12}H_{14}O_4$ « für Apiole und Isapiole ist daher ausserordentlich wahr-scheinlich.

VI. Einwirkung von Salpetersäure auf Apiolealdehyd.

Beim Behandeln des Apiolealdehyds in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure erhält man eine Nitroverbindung, mit deren Studium wir augenblicklich beschäftigt sind. Dieser Körper wird sehr wahr-scheinlich für die Beurtheilung des chemischen Charakters des dem Apiole zu Grunde liegenden Kernes von Wichtigkeit sein, und wir möchten uns dessen weitere Untersuchung hierdurch noch besonders vorbehalten.

Man erhält die in Rede stehende Nitroverbindung beim langsamen Eintragen einer Lösung von 1 g Apiolealdehyd in 10 ccm Eisessig in 40 g kalter Salpetersäure ($d = 1.35$). Die entstandene gelbe Lösung schäumt beim Schütteln stark auf, und nach beendeter Gas-entwicklung scheiden sich (nach 10—15 Minuten), kleine gelbe Nadel-chen aus, die alsbald die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei ver-wandeln. Man bringt das Ganze in viel Wasser, filtrirt ab und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus wenig Alkohol um. Man erhält auf diese Weise gelbe Nadeln, die bei $137—138^{\circ}$ schmelzen, und die bei der Analyse Zahlen liefern, welche auf eine Formel



hinzudeuten scheinen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_5$
C	46.12	46.07
H	3.88	3.92
N	7.40	—
		45.40 pCt.
		3.78 »
		7.57 »

Der neue Nitrokörper ist verschieden von der von v. Gerichten und neuerdings auch von J. Ginsberg aus Isapiol erhaltenen Nitroverbindung, die bei 114° schmilzt.

Die Ueberführung des eben beschriebenen Nitroderivates in die entsprechende Amidoverbindung gelingt, wenn man die alkoholische Lösung des Nitroproductes mit concentrirter, wässriger Salzsäure und Zinnpulver kocht. Beim Versetzen der erhaltenen rothgefärbten Lösung mit überschüssigem Kali und darauffolgendem Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit erhält man gelbe Nadeln einer Base, die sich aus Alkohol weiter reinigen lassen. Die erhaltene Amidoverbindung löst sich in Mineralsäuren mit rother Farbe und giebt eine unlösliche Platindoppelverbindung. Wir hoffen in der allernächsten Zeit über diese Base weitere Mittheilungen der Gesellschaft vorzulegen.

VII. Spaltung der Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

Erhitzt man Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf $130-140^{\circ}$, so spaltet sie ziemlich leicht Kohlensäure ab und es entsteht ein neutraler Körper, der offenbar die Kernsubstanz sämtlicher Apioderivate darstellt, und den wir vorläufig



zu benennen vorschlagen.

Man erhitzt zu diesem Zwecke etwa 3 g Apiolsäure mit 45 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) im Rohr auf $130-140^{\circ}$ durch fünf Stunden. Der Röhreninhalt besteht nach dem Erkalten aus einer braunschwarzen Flüssigkeit, auf welcher weisse Krystallkrusten schwimmen. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man einen ziemlichen Druck, von Kohlensäure herrührend. Wird nun der ganze Röhreninhalt im Dampfströme destillirt, so gehen sehr leicht feine, weisse Nadeln mit den Wasserdämpfen über, während im Destillationskolben braune, stark verharzte Massen hinterbleiben, aus welchen sich unveränderte Apiolsäure zurückgewinnen lässt.

Die flüchtige Verbindung, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 79° und gab bei der Analyse mit obiger Formel übereinstimmende Resultate.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{10}O_3$
C	59.51	59.42	50.34 pCt.
H	6.13	5.69	5.49 »

Das Apion hat weder saure, noch alkalische Eigenschaften, ist in Aether, Essigäther, Essigsäure und siedendem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Seine Dämpfe haben einen angenehmen aromatischen Geruch.

Bei der Destillation des apiolsauren Kalks oder Baryts mit Aetzkalk oder Aetzbaryt erhält man, wie es scheint, vom Apion verschiedene Substanzen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass Apiolsäure und auch Apionaldehyd beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung dasselbe bei 99—100° schmelzende Bromproduct liefern, welches wahrscheinlich als »Bibromapion« zu betrachten ist. Die erhaltenen Analysenresultate ergeben für die Bromverbindung aus Apiolsäure 46.75 pCt., für jene aus Apionaldehyd 47.14 pCt. Bromgehalt; das Bibromapion würde 47.01 pCt. verlangen. Charakteristisch ist ihr Verhalten, wie überhaupt aller Derivate des Apiols, zu concentrirter Schwefelsäure, ein Körnchen der Bromverbindung mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Uhrglase ganz gelinde erwärmt, giebt eine wunderschöne blaue Färbung, die beim weiteren Erwärmen nach violett umschlägt und schliesslich schmutzig braun wird.

Die weitere Untersuchung wird alsbald über alle diese Reactionen neues Licht verbreiten.

VIII. Schlussbemerkung.

Es ist uns nicht möglich, die vorliegende Zusammenstellung unserer bisherigen Erfahrungen über das chemische Verhalten des Apiols zu schliessen, ohne daran einige Betrachtungen über die mögliche Deutung der beschriebenen Versuche anzuknüpfen. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass wir die folgenden Ausführungen nicht als die endgiltigen Folgerungen aus unseren Versuchen betrachten, sondern gleichsam als Ausdruck des unsere weiteren Studien leitenden Gedankenganges hinstellen.

Aus dem Vergleich der Formeln des Apiols und Isapiols, der Apiolsäure, des Apionaldehydes und des Apions wird man darauf geführt, alle diese Verbindungen als Abkömmlinge des Apions zu betrachten.

$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{10}H_{10}O_5$	$C_{10}H_{10}O_6$	$C_9H_9O_4$
Apiol und Isapiol	Apionaldehyd	Apiolsäure	Apion

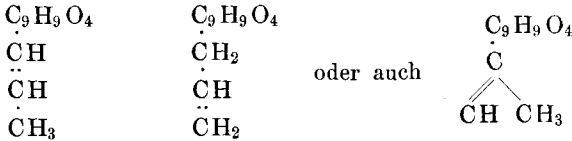
Als sicher feststehend können die folgenden Formeln der Apiolsäure und des Apionaldehydes angesehen werden.

$C_9H_9O_4$	$C_9H_9O_4$
COOH	CHO
Apiolsäure	Apionaldehyd

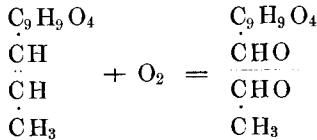
Apiol und Isapiol einerseits, und Apion andererseits unterscheiden sich durch die Gruppe » C_3H_5 «. Bedenkt man nun, wie zahlreiche Allylverbindungen in der Natur vertreten sind, dass ferner Apiol und Isapiol bei der Oxydation nur eine einbasische Säure liefern und dass aus beiden Isomeren dieselbe Säure, die Apiolsäure, entsteht, so lässt sich die Vermuthung nicht von der Hand weisen, dass Apiol und Isapiol durch die Formel:



dargestellt werden können, und dass vielleicht ihre Isomerie von einer verschiedenen Structur des Propenylrestes, bei gleichem Apionkerne, bedingt wird. Apiol und Isapiol könnten zweien der folgenden Formeln entsprechen:



und die Spaltung des Isapiols in Apionaldehyd und Acetaldehyd bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure fände durch die erste der obigen Formeln eine sehr befriedigende Erklärung:



Die Natur des Apions aufzuklären, ist Hauptaufgabe der Untersuchungen, mit welchen wir uns beschäftigen. Für den Augenblick liesse sich nur aussagen, dass aus dem neutralen Verhalten des Apions und Isapiols, aus ihrem niedrigen Schmelzpunkt, aus dem Umstand, dass sie keine Hydrazone bilden, aus dem Verhalten der Apionsäure bei der weiteren Oxydation (wobei nur Essigsäure und Oxalsäure gebildet wird), und schliesslich aus dem neutralen Charakter des Apions, aus seiner Flüchtigkeit, aus seinem Geruch, und auch in's Besondere aus der Leichtigkeit, mit welcher es ein Nitroproduct bildet, was seine aromatische Natur wahrscheinlich macht, man geneigt sein könnte, das Apion für einen aromatischen Phenoläther zu halten.

Durch die vorliegende Abhandlung hoffen wir die Berechtigung erworben zu haben, die weitere Untersuchung der Oxydationsproducte des Apions und Isapiols und der daraus entstehenden Derivate für uns allein in Anspruch zu nehmen.

Wir erwähnen noch zum Schlusse, dass auf unsere Veranlassung die HH. Dr. F. Cervellin und Dr. F. Lussana an der von Prof. A. de Giovanni geleiteten medicinischen Klinik zu Padua Versuche über die physiologischen und therapeutischen Eigenschaften des Isapiols angestellt haben. Wir sind den beiden oben genannten Herren für die folgende Mittheilung zum grössten Danke verpflichtet.

»Das Isapiol übt eine ausgesprochene Wirkung auf das vasomotorische System aus. — In kleinen Dosen von 0.2—0.4 g innerlich verabreicht, verursacht es, eine halbe oder eine Stunde nach dem

Einnehmen, Erregung des Herzens bei kräftigem und ausgedehntem Pulsgang, bei grösseren Dosen, 0.6 — 0.8 g, tritt dicroter Puls auf, der lange, selbst mehrere Tage nach erfolgter Verabreichung des Präparates andauert, wenn es vorher durch einige Tage im Gebrauch war; in einigen Fällen wurden auch Arrhythmie des Herzens und unregelmässiger Pulsgang beobachtet. Wie das natürliche Apiol, verursacht das Isapiol Kopfschmerzen und vorübergehende Trunkenheit. Nach wiederholter Einnahme treten Verdauungsstörungen, Appetitlosigkeit und sogar Fieber ein. — Gegen Dysmenorrhöe erwies es sich ebenso erfolglos als bei einem Fall von Wechselfieber.◀

Padova-Roma, am 1. Mai 1888.

290. L. Gattermann und G. Wichmann: Ueber zwei Nebenproducte der technischen Darstellung von Amidoazobenzol.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt von H. W. Will.)

Die in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen, bei der technischen Darstellung von Amidoazobenzol entstehenden Nebenproducte verdanken wir der Güte des Herrn Dr. A. Kaiser, welcher uns dieselben mit freundlicher Genehmigung der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld zur näheren Untersuchung übersandte.

Das Amidoazobenzol wird bekanntlich in der Weise hergestellt, dass man zunächst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin Diazoamidobenzol darstellt, welches sich dann durch Erwärmen mit Anilin in Amidoazobenzol umlagert. Die von dem letzteren abfiltrirte saure Lösung enthält beträchtliche Mengen von Anilin, welche durch Neutralisation und Destillation mit Wasserdampf zurückgewonnen und für eine erneute Darstellung verwendet werden. Besonders die letzten Antheile des hierbei überdestillirenden Anilins lösen sich jedoch nicht vollständig in Salzsäure auf und gerade der hierbei ungelöst bleibende Theil ist es, welchen wir einer näheren Untersuchung unterworfen haben.

Das uns übersandte Rohproduct stellte eine krystallinische, etwas feuchte Masse dar, welche eine schmutzig gelbbraune Farbe besass. Dasselbe wurde zunächst mit wenig Eisessig aufgeköcht, wobei der grösste Theil in Lösung ging, während der Rest als ein glänzendes Krystallpulver ungelöst zurückblieb. Da die Eisessiglösung