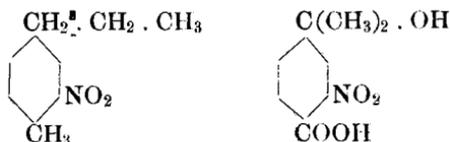


Bei der Oxydation des Nitrocymols mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung geht somit die Methylgruppe in Carboxyl über und gleichzeitig wird die normale Propylgruppe in eine Isopropylgruppe vollständig umgelagert, welch' letztere dann secundär hydroxyliert wird:



Der Verlauf ist also ganz derselbe, wie bei der Oxydation des Cymols und die Anwesenheit der Nitrogruppe scheint die Umlagerung innerhalb der Propylgruppe gar nicht gehemmt, wenn nicht befördert zu haben.

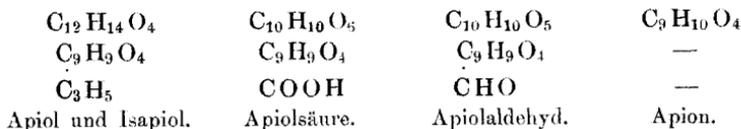
392. G. Ciamician und P. Silber: Untersuchungen über das Apiol.

(II. Abhandlung.)

(Eingegangen am 26. Juni.)

In einer vor einigen Wochen der Gesellschaft vorgelegten Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass das Apiol und das Isapiol bei der Oxydation in saurer und in alkalischer Lösung Apiolaldehyd respective Apiolsäure liefern. Die letztgenannte Säure spaltet leicht Kohlensäure ab und verwandelt sich in Apion.

Die zwischen diesen Verbindungen bestehenden Beziehungen lassen sich durch die folgenden Formeln darstellen:



Wir haben damals die Vermuthung ausgesprochen, dass das Apion ein aromatischer Phenoläther sein könnte, die von uns inzwischen angestellten Versuche scheinen, wie aus dem folgenden ersichtlich ist, diese Vermuthung zu bestätigen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1621.

Apiolaldehyd.

Dieser Körper entsteht bei der Oxydation des Apiols und des Isapiols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure; wir haben damals ferner erwähnt, dass man ihn auch bei der Oxydation des Apiols mit Chromsäure in essigsaurer Lösung erhält. Es wäre hier hervorzuheben, dass sich Apiolaldehyd aus Isapiol am besten bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure darstellen lässt, weil auf diese Weise kein unverändertes Isapiol zurückbleibt. Die Ausbeute bleibt allerdings dieselbe wie beim Arbeiten mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure. Zu 4 g Isapiol, gelöst in 40 ccm Eisessig, wird eine Lösung von 6 g Chromsäure in 100 ccm Essigsäure ($d = 1.06$) durch eine Kugelhahnbürette zufließen gelassen. Die Oxydation beginnt sofort unter Aldehyddämpfen-Entwicklung und ist nach zweistündigem Kochen beendet. Das mit ca. einem Liter Wasser verdünnte Reactionsproduct wird mit Soda neutralisirt und, um eine harzige Ausscheidung zu beseitigen, durch ein nasses Filter filtrirt. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Flüssigkeit die langen Nadeln des Aldehyds aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Weingeist gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 35—40 pCt.

Zu der in unserer oben erwähnten Mittheilung enthaltenen Beschreibung dieses Körpers haben wir hier nur noch jene des

Acetyl-apiolaloxims, $[C_9H_9O_4(CH:NO.COCH_3)]$, nachzutragen.

Es wurde schon damals erwähnt¹⁾, dass man diese Verbindung beim Erwärmen des Apiolaloxims mit Essigsäureanhydrid erhält. 2 g Apiolaloxim werden am Rückflusskühler mit 10 ccm Essigsäureanhydrid ca. eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Verbindung in grossen, glasglänzenden sechsseitigen Tafeln aus der Lösung ab. Zur Gewinnung derselben löst man die Flüssigkeit in Wasser, neutralisirt mit kohlsaurem Natron und zieht mehrmals mit Aether aus. Der schneeweisse Aetherrückstand wird mehrmals aus wenig Weingeist umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4NO.C_2H_3O$
C	54.03	53.93 pCt.
H	5.23	4.87 »

Das Acetylapiolaloxim hat den schon angegebenen Schmelzpunkt 128—129°, ist löslich in Aether und in heissem Alkohol, aus welchem es sich beim Abkühlen in langen, glasglänzenden Prismen wieder ausscheidet, ist schwer löslich in heissem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit Schwefelsäure giebt es, wie das Apiolaloxim selbst, die schon erwähnte Farbenreaction.

¹⁾ Loc. cit. 1628.

Einwirkung von Brom auf Apiolsäure.

Beim Erwärmen von Apiolsäure in essigsaurer Lösung erhält man das in unserer früheren Abhandlung ebenfalls schon erwähnte:

Bibromapion, $[C_9H_8Br_2O_4]$.

Man erwärmt 2 g Apiolsäure, gelöst in 20 ccm Eisessig, mit einem Ueberschuss von Brom durch ungefähr fünf Minuten. Es beginnt sofort eine lebhaft Bromwasserstoffentwicklung und nach dem Verjagen des überschüssigen Broms giesst man die schwach gelbgefärbte Lösung in Wasser. Durch lebhaftes Rühren scheidet sich aus der milchigen Flüssigkeit sogleich eine weisse, flockige Fällung aus, die nach dem Filtriren und Auswaschen aus Alkohol unter Zugabe von Thierkohle einige Male umkrystallisirt wird. Man erhält weisse, gestreifte Säulen oder Nadeln, die bei 99—100° schmelzen und die oben angegebene Zusammensetzung besitzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_8Br_2O_4$
	I.	II.	
C	32.08	32.14	31.77 pCt.
H	2.95	2.70	2.35 »
Br	46.75	—	47.06 »

Das Bibromapion ist leichtlöslich in Aether, Essigäther, warmem Alkohol und Eisessig, schwerlöslich in warmem Wasser und fast ganz unlöslich in kaltem. Mit Schwefelsäure liefert es die schon erwähnte blaue Färbung.

Dasselbe Bibromapion erhält man auch beim Bromiren von Apionaldehyd und zwar sowohl beim Arbeiten in essigsaurer Lösung als auch in Schwefelkohlenstofflösung.

Erhitzt man Bibromapion mit Salzsäure im Rohr auf 140°, so wird es zum grössten Theile verkohlt und beim Oeffnen der Röhre entweicht ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas. Aus der salzsauren Flüssigkeit zieht Aether eine als dunkelrothe, bronceartig-glänzende Haut zurückbleibende, in Wasser und Alkohol unlösliche Materie aus. Beim Neutralisiren der salzsauren ursprünglichen Lösung mit kohlensaurem Natron färbt sie sich intensiv violett. Ein krystallisirtes Product konnte jedoch auf keine Weise bis jetzt erhalten werden.

Apiolsäure.

Unsere Bemühungen, aus dem Apion oder der Apiolsäure das diesen Verbindungen wahrscheinlich zu Grunde liegende vierwerthige Phenol zu erhalten, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Erhitzt man z. B. Apiolsäure mit Jodwasserstoffsäure auf 100° im Rohr, so tritt vollständige Verkohlung der Masse ein, man bemerkt jedoch beim Oeffnen der Röhre die Gegenwart eines Alkyljodürs, welches auch

beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke auftritt. Wir haben daher versucht, nach der eleganten und genauen Methode von S. Zeisel¹⁾ diese Reaction quantitativ zu verfolgen, und sind zu dem Resultate gelangt, dass die Apiolsäure zwei Methoxye enthalten muss.

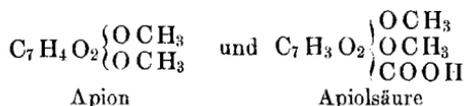
Wir erhielten nämlich beim Erhitzen der Apiolsäure mit Jodwasserstoffsäure nach der Zeisel'schen Methode aus:

0.2616 g Apiolsäure 0.5430 g Jodsilber.

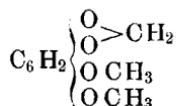
Daraus berechnet sich:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_4(OCH_3)_2$
2 (OCH ₃)	27.43	27.42 pCt.

Nach diesem Versuche müssen dem Apion und der Apiolsäure die folgenden Formeln zukommen:



Nimmt man nun an, dass dem Apion ein aromatischer Kern zu Grunde liege, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass das Apion möglicherweise durch die folgende nähere Formel darstellbar sein könne:



Zum Schlusse wollen wir noch anführen, dass die weiteren Versuche, die in unserer früheren Mittheilung erwähnte Nitroverbindung, welche wir aus dem Apionaldehyd erhalten haben, völlig rein darzustellen und genauer zu charakterisiren, uns bis jetzt noch nicht zu einem endgültigen Resultate geführt haben. Wengleich die von uns aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle stets den Schmelzpunkt 137—138° zeigten und bei einer weiteren Analyse Zahlen lieferten, welche mit der damals von uns aufgestellten Formel $C_7H_7NO_5$ in ziemlich guter Uebereinstimmung stehen:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_5$
C	45.73	45.40 pCt.
H	3.74	3.78 »

so halten wir trotzdem ihre Zusammensetzung für nicht endgültig festgestellt.

Beim Nitriren der Apiolsäure haben wir noch einen anderen Nitrokörper erhalten, der sich, wie es scheint, auch, neben der bei 137—138° schmelzenden Nitroverbindung, aus dem Apionaldehyd

¹⁾ Monatsh. für Chem. VI, 989.

bildet und der mit dem von J. Ginsberg¹⁾ beschriebenen identisch sein könnte.

Zu einer Lösung von 4 g Apiolsäure in 50 ccm Eisessig werden allmählich 100 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen gelassen. Es findet eine schwache Gasentwicklung statt, und nach etwa 5 Minuten wurde die rothbraune Lösung in Wasser gegossen. Beim wiederholten Umkrystallisiren der schwachgelbgefärbten Fällung aus Essigsäure ($d = 1.06$) wurden gelbe, lange, gestreifte, flache Nadeln erhalten, die bei 118° schmelzen und bei der Analyse Zahlen lieferten, die zu der Formel $C_8H_8N_2O_7$ führen würden.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2O_7$
C	39.68	39.34 pCt.
H	3.35	3.28 »
N	11.29	11.48 »

Dieselben sind in Aether, Alkohol und Essigsäure löslich, unlöslich in Wasser und in den wässrigen Alkalien. Beim Erwärmen damit färben sie sich rothbraun.

Wir betrachten wie gesagt die Formeln $C_7H_7NO_5$ und $C_8H_8N_2O_7$ keineswegs für genügend erwiesen und werden uns ferner bemühen, durch Einhalten anderer Versuchsbedingungen die bei der Nitrirung des Apiolaldehyds und der Apiolsäure entstehenden Nitroverbindungen zu isoliren, da dieselben für die weitere Erkenntniß der Constitution des Apiols von Wichtigkeit zu sein scheinen.

Padova und Roma, 21. Juni 1888.

393. Rud. Fittig und Aug. Schloesser: Ueber die Condensation von Benzoylessigäther mit Bernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die Versuche, welche der Eine von uns mit Dr. Dietzel ausführte, haben ergeben, dass die Condensation von Acetessigäther und Brenzweinsäure genau in derselben Weise, wie die von Acetessigäther und Bernsteinsäure verläuft. Wir haben jetzt weiter untersucht, ob die Reaction auch noch in gleicher Weise stattfindet, wenn der Acetessigäther durch einen anderen Ketonsäureäther ersetzt wird und zu

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1192.