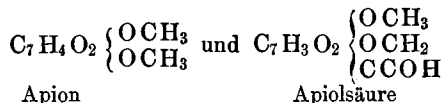


25. G. Ciamician und P. Silber: Weitere Beobachtungen  
über Apion.

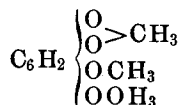
[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In unserer letzten Mittheilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, dass sich die Apiolsäure und das Apion durch die folgenden näheren Formeln darstellen lassen:



und haben die Vermuthung ausgesprochen, dass dem Apion möglicher Weise die folgende Zusammensetzung zukomme:



Wir wollen nun im Folgenden einige Beobachtungen mittheilen, welche diese Vermuthung zu bestätigen scheinen.

Wir haben in Fortsetzung unserer Arbeiten zunächst versucht, aus der Apiolsäure das von uns darin vermuthete vieratomige Phenol zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, und zwar wurden 2 g Säure mit 6 g Kalihydrat und 10 g absolutem Alkohol durch ca. 4—6 Stunden auf 180° erhitzt. Der Röhreninhalt verwandelt sich dabei in eine braune, von langen Nadeln durchsetzte Flüssigkeit, die auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand liefert beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgenden Ausäthern einen braunen Syrup, der ausserordentlich schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist. Derselbe wurde nun aus dem Metallbade vorsichtig destillirt und lieferte ein leicht gefärbtes, phenolartig riechendes Destillat, welches alsbald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Gegen Schluss der Destillation tritt immer etwas Zersetzung ein. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation lässt sich der neue Körper leicht im analysenreinen Zustande erhalten. Derselbe siedet constant bei 298° und schmilzt bei 105—106°.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche zur Formel:



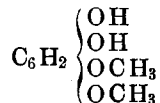
führen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2129.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	56.74	56.57	56.47 pCt.
H	6.20	5.98	5.88 »

Der neue Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und heissem Wasser und hat durchaus phenolartige Eigenschaften. Er löst sich unter schliesslicher braunrother Färbung in Kalilauge; die Farbe der Lösung ist anfangs schmutzig violett und geht unter Sauerstoffaufnahme allmählich nach braunroth über. Ist die Kalilösung concentrirt, so scheidet sich die Kaliumverbindung in Form feiner, dunkelbrauner, bronceartiger Nadelchen ab. Aehnliche Farbenerscheinungen, von violett nach braunroth umschlagend, erhält man bei Anwendung der Lösungen der kohlensauren Alkalien. Mit Eisenchlorid giebt der neue phenolartige Körper in wässriger Lösung eine anfangs violett-schwarze Färbung, die später ebenfalls nach braunschwarz umschlägt.

Was die Constitution des Körpers  $C_8H_{10}O_4$  anbetrifft, so vermuthen wir, dass derselbe ein Dimethyläther eines vieratomigen Phenols sein könnte:



In der That ergab die Methoxylbestimmung nach der ausgezeichneten Zeisel'schen Methode, dass derselbe zwei Methoxyle enthält.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_4$
2 (OCH <sub>3</sub> )	36.15	36.47 pCt.

Die Methoxyle der Apiolsäure sind somit in dem daraus erhaltenen Phenoläther noch vollständig vorhanden. Derselbe giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium im Oelbad ein bei  $143^\circ$  schmelzendes, in Alkohol lösliches Acetylproduct, mit dessen Studium wir eben beschäftigt sind. Wir werden selbstredend nicht ermangeln, durch Behandlung des eben beschriebenen Phenoläthers mit Jodmethyl und Kalihydrat die vollständig methyilirte Verbindung darzustellen, sowie durch Einwirkung von Methylenjodid und Kali zum Apion zu gelangen suchen.

Wir wollen noch erwähnen, dass das Isapiol beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr schliesslich eine theerartige, phenolartig riechende Masse liefert, aus der es uns gelungen ist, ebenfalls den bei  $105-106^\circ$  schmelzenden Phenoläther zu erhalten. Wir behalten uns vor, nachzusehen, ob sich vielleicht dieser Weg zur Darstellung der neuen Verbindung vortheilhaft verwerthen lässt.

Zum Schlusse möchten wir noch bemerken, dass man den bei der Oxydation des Isapiols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehenden Apiolaldehyd am besten durch directe Behandlung des

Aetherauszuges der alkalischen Flüssigkeit mit Natriumbisulfit gewinnen kann. Wir haben aus dem Apionaldehyd nach der Perkin'schen Reaction die Apionacryl- oder Apiacrylsäure erhalten, die bei ca.  $196^{\circ}$  schmelzende Nadeln bildet. Dieselbe wird sich vielleicht auch durch vorsichtige Oxydation des Apiols oder des Isapiols darstellen lassen.

## 26. W. Hinrichsen: Ueber *m*-Xylobenzylamin. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In einer ersten Mittheilung <sup>1)</sup> über das Xylobenzylamin wurden die Base selbst, ihre Salze und einige Derivate derselben beschrieben und werde ich jetzt über einige weitere Derivate derselben berichten.

### *m*-Xylobenzaldehyd (Dimethylbenzaldehyd).

Da ich den Aldehyd, dessen Darstellung und Eigenschaften ich schon beschrieben habe, nicht analysenrein erhalten hatte, so wurde eine neue Portion des Alkohols nach der angegebenen Weise oxydirt, nur wurde diesmal in der Kälte gearbeitet. Der in recht guter Ausbeute entstandene Aldehyd (aus 8 g Alkohol etwa 7 g) wurde dann schnell mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung wie früher mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Es wurde dann versucht, die entstehende Bisulfitverbindung durch Umkrystallisiren analysenrein zu erhalten. Dabei zeigte sich aber, dass sich dieselbe sowohl mit warmem Wasser als auch mit heissem Alkohol oder Aether zersetzt. Deshalb wurde der Rest der Bisulfitverbindung mit kohlensaurem Kali zerlegt, mit Aether der Aldehyd ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit geschmolzenem, kohlensaurem Kali zerlegt. Schliesslich wurde dann der Aether im Wasserstoffstrom abdestillirt und der Aldehyd fractionirt. Er sott dabei bei  $215-216^{\circ}$ ; also  $8^{\circ}$  niedriger, wie früher angegeben wurde. Die Analyse zeigte, dass der Aldehyd rein erhalten war.

Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CHO$	Gefunden
C    80.60	80.42 pCt.
H    7.46	7.61    »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3085.