

obern Rande N des Becherglases und zwischen Argandbrenner und Porzellanröhren ein und wird dadurch nicht unerheblich vorgewärmt. Letzteres geschieht auch mit dem Gase. Entsprechend der Verdampfung schiebt man das Porzellanrohr weiter in den Tiegel hinein.

Da die mit den Flüssigkeitsdämpfen in Berührung kommenden Theile des Apparates ganz aus Porzellan oder Glas sind, so kann man in demselben die concentrirtesten Säuren verdampfen, ohne dass er angegriffen wird.

Das Aufschliessen von Thonen oder Fluoriden gelingt mit der grössten Leichtigkeit. Ein Verspritzen ist dabei unmöglich, da das Sieden von der Oberfläche aus erfolgt.

Will man mit dem Apparat eine Lösung von Kochsalz eindampfen, so erfolgt leicht beim ganz Trockenwerden der Kochsalzkrystalle durch Decrepitiren ein Verschleudern desselben. Man vermeidet dies, indem man in diesem Falle den Tiegel in eine kleine Porzellanschale mit Wasser stellt und durch Nachgiessen das verdampfende Wasser ersetzt. Der so zusammengestellte Apparat bildet dann ein Wasserbad mit Oberhitze.

Will man in einer Schale verdampfen, so lässt man das Becherglas L weg. Man stellt die Schale direct unter den Brenner.

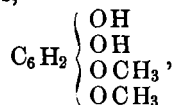
O. Leuner, Mechaniker des Kgl. Polytechnikums zu Dresden, liefert diese Abdampfapparate.

451. Giacomo Ciamician und P. Silber: Untersuchungen über das Apiol.

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand beschrieben wir einen phenolartigen Körper, den wir durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Apiolsäure unter Druck erhielten und als Dimethyläther eines Tetraoxybenzols,



auffassten. Wir schlagen nun vor, das vieratomige, den Grundkern des Apiols bildende Phenol mit dem Namen »Apionol« zu bezeichnen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2129.

Unser aus der Apiolsäure erhaltene Phenoläther würde also als »Dimethylapionol«, das »Apion« als »Dimethylmethylenapionol« zu benennen sein. Bisher gelang es uns noch nicht, das freie Apionol zu erhalten; im Nachfolgenden werden wir jedoch zeigen, dass die aus der Apiolsäure erhaltene phenolartige Verbindung wirklich der Methyläther eines vierwerthigen Phenols ist.

I. Dimethylapionol.

Bezüglich der Darstellung dieses Körpers aus Apiolsäure haben wir dem früher Erwähnten nur Weniges hinzuzufügen. Wir erhitzen in schwer schmelzbaren Röhren 2.5 g Apiolsäure mit 8 g Kalihydrat und 10 ccm Eitelalkohol während 4—6 Stunden auf 180°. Das vom Alkohol durch Erwärmen des Röhreninhaltes auf dem Wasserbade befreite Reactionsproduct wurde mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Der durch einige Waschungen mit Wasser zum Zwecke der Entfernung etwa noch vorhandener Spuren von Schwefelsäure weiter behandelte Aetherauszug lässt nach Verdunsten des Lösungsmittels einen braunen, syrupartigen Rückstand, der aus einer kleinen Retorte auf dem Metallbade destillirt wurde.

Diese Destillation geht immer sehr schlecht von Statten, insofern der Retorteninhalt grosse Neigung zeigt, sich ganz plötzlich, namentlich wenn das Erhitzen nicht ganz gleichmässig von Statten geht, aufzublähen und überzusteigen. Die Ausbeute ist in jedem Falle gering: aus 7.5 g Apiolsäure erhielten wir durchschnittlich nur 2 g des Phenoläthers.

Das Dimethylapionol schmilzt bei 105—106° und siedet bei 298°. Den früher schon beschriebenen Reactionen wäre etwa Folgendes noch hinzuzufügen. Eine wässrige Dimethylapionollösung bleibt auf Zugabe von schwefelsaurem Eisenoxydul anfangs unverändert, nach einiger Zeit entsteht eine blaue Färbung. Neutrales essigsäures Blei bewirkt mit derselben Lösung eine gelatinöse, aus kleinen farblosen Blättchen bestehende Fällung, die nach längerer Zeit sich etwas bräunt. Salpetersaures Silber giebt einen aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der jedoch, kaum entstanden, sogleich schwarz wird. — Löst man ein Kryställchen von Dimethylapionol auf einem Uhrglase in concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Färbung, die Säurelösung färbt sich jedoch in kurzer Zeit intensiv roth und geht beim Erwärmen dann nach violett über.

II. Tetramethylapionol, $C_6H_2(OCH_3)_4$.

In unserer vorigen, oben erwäbnten Mittheilung zeigten wir, dass das aus der Apiolsäure entstandene Phenol zwei Mal die Methoxylgruppe enthalten müsse, wir haben nun das Vorhandensein der beiden

freien Hydroxyle durch Darstellung und Analysiren einer Tetramethyl- und einer Dimethyldiacetylverbindung beweisen können.

Jodmethyl wirkt bei Gegenwart von Kalihydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Dimethylapionol ein. Wir führten die Reaction in einem Rohre aus, welches ein Gemisch von 1 g Phenol mit 1 g feingepulvertem Kalihydrat, ferner 2 g Jodmethyl und 3 ccm Methylalkohol enthielt; das Gemisch der beiden letzteren Flüssigkeiten befand sich in einem kleinen Röhrchen und wurde nach dem Zuschmelzen des Rohres, in dem die Reaction von Statten gehen sollte, durch Neigen mit dem ersteren Gemisch erst in Berührung gebracht. Die Einwirkung begann sogleich unter Wärmeentwicklung; der Rohrinhalt färbte sich anfangs vorübergehend intensiv blau, nahm dann aber sehr bald unter Abscheidung von krystallinischem Jodkalium eine bräunliche Färbung an. Um die Reaction zu vollenden, erhitzen wir das Rohr noch ca. 4 Stunden im Wasserbade; es enthielt nach dieser Zeit eine gelbe Flüssigkeit und grosse Krystalle von Jodkalium. Wir nahmen den ganzen Rohrinhalt mit Wasser auf und destillirten ihn, nachdem wir wenig Kalihydrat zugesetzt hatten, mit Wasserdampf. Nach dem übergehenden Methylalkohol erscheint ein Körper, der schon im Kühlrohr in Form von weissen Nadeln erstarrt. Der so im Destillat erhaltene krystallinische Körper wurde filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus dem erhaltenen Filtrate liessen sich durch Ausziehen mit Aether weitere nicht unbeträchtliche Mengen des Körpers erhalten. Der neue Körper schmilzt bei 81° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$
C	60.46	60.60 pCt.
H	7.33	7.07 »

Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, er löst sich ebenfalls in Essigsäure, hingegen wenig in kaltem Wasser. Aus heissem Wasser scheidet er sich beim Erkalten in Form von weissen Nadeln ab. Löst man den Körper in concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, dieselbe nimmt beim Erwärmen eine braunrothe Färbung an; auf Zusatz von Wasser erfolgt keine Abscheidung. Mit Salpetersäure erhält man eine gelbe Lösung.

Dass das Einwirkungsproduct von Jodmethyl auf Dimethylapionol wirklich 4 Methoxylgruppen enthält, bewiesen wir durch die directe Bestimmung der letzteren nach der bekannten Zeisel'schen Methode, die uns schon bei der Bestimmung der beiden Methoxylgruppen im Dimethylapionol und der Apiolsäure die besten Dienste geleistet hatte.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(OCH_3)_4$
4(OCH ₃)	62.32	62.62 pCt.

Tetramethylapionol wird durch Salzsäure bei 100° unverändert gelassen; erhitzt man es hiermit bei höherer Temperatur, so entsteht Chlormethyl; es war uns indessen unmöglich, ein reines Product aus den phenolartigen Körpern, die bei der Zersetzung entstehen, zu fassen.

Löst man Tetramethylapionol in Eisessig und behandelt diese Lösung in der Wärme mit Brom, so erhält man auf Zusatz von Wasser einen öligen Körper, der nicht zum Erstarren zu bringen ist.

III. Dimethyldiacetylapionol, $C_6H_2(OCH_3)_2(O \cdot C_2H_3O)_2$.

Wie wir schon oben erwähnten, haben wir die Formel des Dimethylapionols ausser durch die Existenz des Tetramethylapionols auch noch durch die einer Diacetylverbindung bestätigt.

Um diese letztere Verbindung zu erhalten, kochten wir während 3 Stunden 1 g Dimethylapionol mit 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem essigsauerm Natrium. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, filtrirt, ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. In dieser Weise erhielten wir aus 1 g Dimethylapionol 1.38 g von der Acetylverbindung.

Nach der Gleichung:

$$C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2 + (C_2H_3O)_2O = H_2O + C_6(C_2H_3O)_2(OCH_3)_2$$

hätte die theoretische Ausbeute 1.49 g betragen müssen; eine Monacetylverbindung hätte hingegen nur 1.25 g erfordert. — Für die Analyse wurde das Rohproduct durch öfteres Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es wurden grosse, bei 144° schmelzende Krystalle erhalten, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56.59	56.69 pCt.
H	5.75	5.51 »

Diese Zahlen geben natürlich keinen Aufschluss über die Anzahl der in der neuen Verbindung enthaltenen Acetylgruppen. Um hierüber in's Klare zu kommen, war es indessen nicht nöthig, zu den für die directe Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen vorgeschlagenen Methoden seine Zuflucht zu nehmen, Methoden, die in unserem Fall uns übrigens wenig gute Resultate gegeben haben, schon aus dem Grunde, weil bei den Zersetzungen immer stark gefärbte Flüssigkeiten erhalten werden, die eine genaue Bestimmung erschweren, sondern es genügte in diesem Falle eine einfache Methoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode. Die Monacetylverbindung des Dimethylapionols zeigt der entsprechenden Diacetylverbindung gegenüber einen beträchtlichen Unterschied im Methoxylgehalt.

	Gefunden	Berechnet
		für $C_6H_2 \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}$
OCH ₃	24.13	24.41
		für $C_6H_2 \begin{matrix} (OCH_3)_3 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix} OH$
		28.77 pCt.

Dimethyldiacetylapiolol ist löslich in Aether, in warmem Alkohol und Eisessig, wenig löslich hingegen in siedendem Wasser und unlöslich in kaltem. In concentrirter Schwefelsäure erfolgt bei gelindem Erwärmen farblose Lösung, erhitzt man dieselbe etwas stärker, so nimmt sie anfangs eine gelbe, dann braune Färbung an.

IV. Apionacrylsäure.

Aus Apiolaldehyd lassen sich leicht mit den Säuren der Fettsäurereihe nach der bekannten Perkin'schen Reaction Condensationsproducte erhalten. Wir haben unter Anwendung von Essigsäure- und Propionsäureanhydrid zwei der Zimmt- und Phenylcrotonsäure entsprechende Säuren erhalten, die wir als

Apionacrylsäure, $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2(CH:CH.COOH)$,
und

Apioncrotonsäure, $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2(CH:CCH_3.COOH)$,
bezeichnen möchten, ohne indess bestimmt über die Constitution des Säurerestes in letzterer uns für jetzt zu äussern.

Zur Darstellung der Apionacrylsäure kochten wir in einem Oelbad am Rückflusskühler während 8—10 Stunden ein Gemisch von 4 g Apiolaldehyd mit 20 g Essigsäureanhydrid und 4 g geschmolzenem essigsauerm Natrium. Nach dem Erhitzen erstarrt das Product zu einer krystallinischen Masse, die mit heissem Wasser zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids behandelt wurde. Man erhält so in der wässrigen Flüssigkeit eine gelbe, harzige Masse, die filtrirt, gewaschen und mit einer warmen Lösung von kohlenausem Natrium versetzt wurde. Letzteres löst die neue bei der Reaction entstandene Säure, während ein zum Theil verharzter, hauptsächlich aus unangegriffenem Apiolaldehyd bestehender Körper zurückbleibt. Die alkalische Lösung, welche noch zu weiterer Reinigung mit Aether geschüttelt wurde, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die neue Säure, so in Form einer gelben Fällung erhalten, wurde filtrirt, ausgewaschen, mehrmals aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt und stellte dann kleine, gelbe, verästelte, bei 196° schmelzende Nadelchen dar. Bei der Analyse erhielten wir folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$
C	56.92	57.14 pCt.
H	4.85	4.76 »

Die Apionacrylsäure ist nur wenig löslich in Aether und heissem Wasser, fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, sie löst sich aber leicht in heissem Eisessig, Benzol und Alkohol. Die wässrige Säurelösung zeigt gegen Lakmus eine sehr schwach saure Reaction. In der Kälte löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure unter Gelbfärbung, erhitzt man diese Lösung, so färbt sie sich nach einiger Zeit braun. Die

Ausbente lässt sehr zu wünschen übrig, denn bei Anwendung von 7 g Apionaldehyd erhielten wir nur 2.5 g von der neuen Säure, ferner hingegen aus dem in kohlen-sauren Alkalien löslichen Antheil mittels der Bisulfitverbindung 3 g unangegriffenen Aldehyds.

Apionacrylsäure löst sich in Ammoniak, das Ammoniak-salz zersetzt sich indessen leicht beim Abdampfen auf dem Wasserbade unter Abscheidung von freier Säure. — Das Natronsalz stellten wir durch Kochen einer Lösung von kohlen-saurem Natron mit einem Ueberschuss von Säure dar; nach dem Erkalten filtrirten wir und dampften die Lösung auf dem Wasserbade ein. Eine Lösung des krümlichen, in Wasser leicht löslichen Salzrückstandes verhielt sich in folgender Weise zu den verschiedenen Salzlösungen:

Chlorbaryum gab eine weisse gelatinöse Fällung. Dieselbe löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Form einer voluminösen, aus kleinen weissen, um einen Punkt gruppirten Nadelchen bestehenden Masse wieder ab.

Chlorcalcium bewirkte eine weisse, pulverförmige, in heissem Wasser lösliche Fällung.

Das aus Wasser umkrystallisirte Salz erhält man in Form mikroskopischer Nadelchen, es ist weit löslicher als das Barytsalz.

Mit schwefelsaurer Magnesia erhält man keine Fällung.

Schwefelsaures Zink giebt eine weisse, käsige Fällung.

Salpetersaures Nickel: ein hellgrüner Niederschlag.

Salpetersaures Kobalt: ein flockiger, rosiger Niederschlag.

Eisenchlorid bewirkt eine voluminöse rothbraune Fällung.

Mit schwefelsaurem Kupfer erhält man einen voluminösen hellgrünen Niederschlag.

Salpetersaures Silber giebt eine leicht gelb gefärbte, in siedendem Wasser fast ganz unlösliche Fällung.

Essigsäures Blei: eine weisse, käsige Fällung.

Quecksilberchlorid: einen käsigen Niederschlag.

V. Apioncrotonsäure.

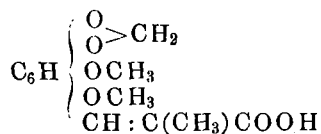
Diese Säure stellten wir hauptsächlich zu dem Zweck dar, um durch Abspaltung von Kohlensäure zu einer dem Apiol oder Isapiol isomeren oder identischen Verbindung zu gelangen. Unsere Versuche hatten bisher nicht den erwünschten Erfolg; wir hoffen indessen, unsern Zweck bei Abänderung der Bedingungen zu erreichen.

Die Apioncrotonsäure stellten wir dar, indem wir in einem Oelbade am Rückflusskühler 6 g Apionaldehyd mit 6 g geschmolzenem, propionsaurem Natron und 30 g Propionsäureanhydrid während 8—10 Stunden auf 170° erhitzten. Das beim Abkühlen fest gewordene Reactionsproduct wurde zur Zerstörung des Anhydrids mit heissem Wasser behandelt, wobei eine krystallinische gelbe Masse zurückblieb.

Dieselbe abfiltrirt und ausgewaschen wurde mit kohlensaurem Natron behandelt. Hierbei löst sich die neue Säure, während ein harziger, Apiolaldehyd enthaltender Rückstand hinterbleibt. Das alkalische, zur Vorsicht noch weiter mit Aether behandelte Filtrat giebt nach genügender Concentration durch Eindampfen beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine weisse, voluminöse Fällung, die aus Alkohol sich leicht umkrystallisiren lässt. Auf diese Weise wurden leicht gelb gefärbte, bei 209° schmelzende Nadeln erhalten, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O ₆
C	58.53	58.65 pCt.
H	5.34	5.26 »

Bezüglich der Constitution dieser Säure müssen wir uns noch jeder weiteren Aeusserung enthalten; verlief indessen die Reaction zwischen Apiolaldehyd, Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natron in analoger Weise wie jene mit dem Benzaldehyd, so käme dem erhaltenen Product folgende Constitution:



zu, die Säure wäre dann richtiger als Apionmethacrylsäure anzusprechen.

Die Apioncrotonsäure, oder vielleicht richtiger Apionmethacrylsäure, ist fast ganz unlöslich in Wasser, auch in warmem, sie löst sich in Aether sowie in heissem Alkohol und heisser Essigsäure und scheidet sich aus letzteren Lösungsmitteln zum grossen Theil beim Erkalten in Form von schwach gelb gefärbten Nadelchen wieder ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe, erwärmt man diese Lösung, so wird sie dunkel blaugrün. Die Ausbeute ist vortheilhafter wie die bei Darstellung der Apionacrylsäure: Aus 6 g Apiolaldehyd erhielten wir 3.8 g der neuen Säure.

Das Natronsalz erhielten wir durch Lösen von überschüssiger Säure in heisser kohlensaurer Natronlösung. Nach dem Abkühlen filtrirt und eingedampft, wurde eine weisse, in Wasser leicht lösliche Salzmasse erhalten.

Das Barytsalz bildet sich in Form einer weissen Fällung beim Versetzen von obiger Natronsalzlösung mit Chlorbaryum. Aus Wasser umkrystallisirt stellt es ein Haufwerk von verfilzten Nadelchen dar.

Das Kalksalz, [(C₁₃H₁₃O₆)₂Ca + 5H₂O], stellten wir dar durch Umsetzung zwischen dem Natronsalz und Chlorcalcium. Es ist

nur wenig löslich in kaltem Wasser; aus heissem scheidet es sich beim Abkühlen in breiten farblosen Nadeln ab, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und hierbei sich gelb färben. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{26}H_{26}O_{12}Ca + 5H_2O$	für $C_{26}H_{26}O_{12}Ca$
H ₂ O	13.59	—	13.64	— pCt.
Ca	—	6.75	—	7.02 »

Das Magnesiumsalz fällt auf Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zum Natronsalz in Form eines farblosen krystallinischen Niederschlags; es ist bedeutend löslicher in Wasser als das Kalk- und Barytsalz; in wässriger verdünnter Lösung scheidet es sich besonders leicht beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab in Form kleiner sternförmig gruppirter Nadeln ab.

Das Silbersalz, $[C_{13}H_{13}O_6Ag]$, wie auch die weiter unten beschriebenen Salze aus dem Natronsalz mit salpetersaurem Silber erhalten, ist ein weisser gelatinöser, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verwandelt es sich in eine hornartige harte Masse, die beim Erhitzen zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}O_6Ag$
Ag	28.84	28.95 pCt.

Das Zinksalz: eine weisse käsigte Fällung; aus Wasser umkrystallisirt: sternförmig gruppirte Nadelchen.

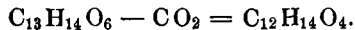
Das Kupfersalz: ein grüner, in siedendem Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Das Nickelsalz: eine weissliche Fällung.

Das Kobaltsalz: eine rosenrothe Fällung.

Das Eisensalz: ein rostbrauner Niederschlag.

Wie wir schon oben erwähnten, versuchten wir aus der Apioncrotonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure zu einer Verbindung von der Zusammensetzung des Apiols zu gelangen:



Zu dem Behuf destillirten wir das Kalksalz mit Aetzkalk und erhielten hierbei einen Körper, der aus Alkohol gereinigt in weissen bei 83° schmelzenden Nadeln krystallisirt, jedoch nicht die procentische Zusammensetzung des Apiols besitzt. Wir werden nun versuchen, in derselben Weise, wie wir von der Apiolsäure zum Apion gelangten, die Abspaltung der Kohlensäure durch Erhitzen der Apioncrotonsäure mit verdünnter Schwefelsäure zu bewirken. — Bei dieser Gelegenheit möchten wir noch bemerken, dass wir bei der Destillation des apiolsauren Kalks mit Aetzkalk ein Gemisch von zum Theil mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanzen erhielten, über deren Zusammensetzung

wir indessen noch nichts Bestimmtes angeben können. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Antheil krystallisirt aus Alkohol in breiten, bei 71—72° schmelzenden Nadeln und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel »C₉H₈O₅« hindeuten scheinen.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₈ O ₅
C	55.09	55.10 pCt.
H	4.86	4.08 »

Es ist möglich, dass dieser Körper eine der bei 83° schmelzenden aus der Apioncrotonsäure erhaltenen Verbindung ähnliche Constitution besitzt.

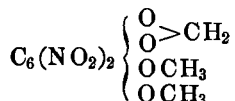
VI. Einwirkung von Salpetersäure auf Apiolsäure.

In einer im vorigen Jahre in diesen Berichten¹⁾ gemachten Mittheilung erwähnten wir kurz einer Nitroverbindung, die wir leicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Apiolsäure erhalten, über deren Zusammensetzung wir damals indessen noch nicht mit Sicherheit uns äussern konnten. Jüngst hat nun Herr Aléssandro Dian im Universitätsinstitut zu Padua, unter Aufsicht des Einen von uns, das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen und ist zu folgendem Resultat gelangt. — Die Nitroverbindung wurde in der schon früher angegebenen Weise dargestellt, indem nach und nach eine Lösung von 4 g Apiolsäure in Eisessig (50 ccm) in 100 ccm abgekühlter Salpetersäure (1.40) eingetragen wurde. Nach dem Giessen der Lösung in Wasser wurde eine gelbe Fällung erhalten, die nach sehr häufigem Krystallisiren anfangs aus gewöhnlichem, dann aus wässrigem Alkohol schöne gelbe, am Licht etwas veränderliche Nadeln vom Schmelzpunkt 117—118° lieferte. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel: »C₉H₈N₂O₈«.

	Gefunden				Ber. für C ₉ H ₈ N ₂ O ₈
C	39.50	39.71	39.86	—	39.71 pCt.
H	3.66	3.29	3.47	—	2.94 »
N	—	—	—	10.68	10.29 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, in den Alkalien und deren kohlen sauren Verbindungen. Sie löst sich in Aether, in Alkohol und Essigsäure.

Die oben erwähnte Formel wäre die eines Dinitroapions:



und wenn man in Betracht zieht, dass das Apion durch Erhitzen der Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, ferner dass die

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2132, 2133.

Apiolsäure mit Brom in essigsaurer Lösung Dibromapion liefert, so scheint die Annahme, dass dem bei 117—118° schmelzenden Körper die Constitution eines Dinitroapions zukomme, nicht unwahrscheinlich.

Wir werden das Studium dieser Verbindung, von der ausgehend wir zum Diamidoapion und dann vielleicht zu einem Derivat des Hexa-oxybenzols zu gelangen hoffen, im neuen Semester wieder aufnehmen.

Wir möchten zum Schluss noch bemerken, dass die von Ginsberg¹⁾ aus dem Isapiol erhaltene Nitroverbindung, die nach seinen Angaben bei 116° schmilzt, möglicherweise identisch mit dem Dinitroapion sein könnte. Der von uns dann aus dem Apiolaldehyd²⁾ erhaltene, bei 137—138° schmelzende Körper würde wahrscheinlich ein Mononitroderivat des Apiolaldehyds vorstellen.

Padua und Rom, im Juli 1889.

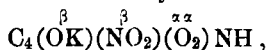
452. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber einige Derivate des Dichlormaleïnimids.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung³⁾ haben wir vor einiger Zeit auf die Analogie des Dichlormaleïnimids mit dem Chloranil hingewiesen, indem wir in der Kürze einige experimentelle Thatsachen, welche diese Analogie hervortreten zu lassen geeignet wären, erwähnten. Die damals nur beiläufig erwähnten Reactionen beschreiben wir im Nachfolgenden ausführlicher.

I. Einwirkung von Kaliumnitrit auf Dichlormaleïnimid.

Wir fassen hier nochmal kurz zusammen, was wir schon früher über diese Reaction mittheilten. Beim Behandeln einer wässrig alkoholischen Lösung von Dichlormaleïnimid mit Kaliumnitrit, färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich unter Gasentwicklung die neue Verbindung in Form eines pulverförmigen Niederschlages ab, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht weiter reinigen lässt. Der so erhaltene neue Körper ist die Kaliumverbindung des Nitrooxymaleïnimids,



wie aus den Analysen hervorging.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1192.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Diese Berichte XXII, 33.