

## 47. J. Ginsberg: Ueber das Apiol.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Am Schlusse meiner letzten Veröffentlichung<sup>1)</sup> erwähnte ich einer neuen Säure, die ich aus Isapiol, Braunstein und Schwefelsäure erhalten habe.

Dieser Säure gebe ich den Namen Aponsäure.

Leider ist die Ausbeute an derselben eine äusserst geringe und es scheiterten die mannigfaltigsten Versuche, eine grössere Ausbeute zu erzielen. Am besten hat sich noch folgendes Verfahren erwiesen:

Zu einer Mischung von 240 g Wasser und 60 g concentrirter Schwefelsäure wurden 6 g Isapiol gegeben und zum Sieden erhitzt.

Zu der siedenden Flüssigkeit wurden nach und nach 60 g käuflichen gepulverten Braunsteins in kleinen Portionen zugefügt und das Ganze noch 4 Stunden im Sieden erhalten. Wegen des an den Wänden des Kolbens anhaftenden Isapiols ist ein öfteres Schwenken des Kolbens nöthig.

Das Reaktionsgemisch wird kochend heiss filtrirt, und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Die vereinigten Filtrate von mehreren auf obige Art hergestellten, die Säure enthaltenden Flüssigkeiten lässt man erkalten, und schüttelt die gesammte Flüssigkeitsmenge 5 bis 6 mal mit Aether aus. Beim Abdestilliren der Aetherauszüge bemerkt man bereits kleine hellgelbe, an der Wandung des Kolbens sehr fest haftende Körner, die man mit etwas absolutem Alkohol in eine Schale spült. Ist die Hälfte des Lösungsmittels verdunstet, so verdünnt man mit Wasser und filtrirt die Substanz erst dann ab, wenn aller Aether und Alkohol verdunstet ist.

Die abfiltrirten und mit etwas Wasser nachgewaschenen Körner werden mit wenig Wasser angerührt und in einigen Tropfen Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt und im Filtrat die neue Säure mit Salzsäure gefällt.

Aus viel kochendem Wasser krystallisirt sie in kleinen farblosen Nadeln, welche bei 252° unter Zersetzung schmelzen. Die Nadeln sind fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther, schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in heissem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Aus der farblosen Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure und Eisessig wird sie durch Wasser, wenn auch etwas schwierig, unverändert wieder erhalten.

Apiol, in gleicher Weise behandelt, lieferte kein Oxydationsproduct.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2516.

Nach den nachstehenden Analysen der Säure und ihrer Derivate besitzt die Säure die Zusammensetzung einer Oxybenzoësäure, stimmt aber mit keiner derselben überein. Vermuthlich ist daher die Formel der Säure nicht  $C_7H_6O_3$ , sondern  $C_{14}H_{12}O_6$  oder vielleicht  $C_{14}H_{10}O_6$ .

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{14}H_{12}O_6$	für $C_{14}H_{10}O_6$
C	60.26	60.00	60.87	61.31 pCt.
H	4.96	4.66	4.34	3.65 »

Im Isapiol habe ich nach der Methode von Zeisel 2 (OCH<sub>3</sub>)-Gruppen nachgewiesen <sup>1)</sup>.

In der Aponsäure sind solche nicht mehr vorhanden.

Trotz 4 stündiger Erwärmung der Säure mit Jodwasserstoffsäure (1.7) im Glycerinbad auf 150°, entstand nämlich in der alkoholischen Silbernitratlösung nicht der geringste Niederschlag von Jodsilber, vielmehr schied sich im erkalteten Kolben die unveränderte Säure in der angewandten Menge wieder aus.

Um aber ganz sicher zu sein, dass keine Methoxyl-Gruppen in der Aponsäure mehr vorhanden, erhitzte ich diese mit Jodwasserstoffsäure (1.7) oder Salzsäure (1.19) in zugeschmolzenen Röhren 3 Stunden auf 200°. Auch jetzt war nicht die geringste Spur von Alkylhalogenüren nachzuweisen, vielmehr wurde die Aponsäure stets unverändert wieder erhalten.

Eine noch ungewöhnlichere Beständigkeit zeigt die Säure gegen ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (1.48). Wird Aponsäure in concentrirter Schwefelsäure gelöst, Salpetersäure im Ueberschuss zugegeben, das Gemisch längere Zeit auf freier Flamme gekocht und die schwach gelbe Lösung mit Wasser verdünnt, so wird die Aponsäure unverändert wieder erhalten. Sie wird ferner nicht im Geringsten angegriffen von Phosphortri- und -pentachlorid, Chlor, Brom, weder in der Kälte noch in der Wärme. Ebenso wenig verändert sie sich durch mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin gehen mit der Säure keine Verbindungen ein.

Behufs Feststellung ihrer Bruttoformel wurden einige Salze hergestellt.

Aponsaures Calcium. Wird die vollständig neutrale mässig concentrirte Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorcalciumlösung versetzt, so scheidet sich ihr Calciumsalz als weisser körniger Niederschlag aus. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem. Krystallisirt war es nicht zu erhalten.

	Gefunden		Berechnet	
			für $C_{14}H_{10}O_6Ca$	für $C_{14}H_8O_6Ca$
Ca	12.01		12.73	12.82 pCt.

<sup>1)</sup> Rostock, Inaugural-Dissertation 1889.

**Aponsaures Silber.** Aus der gleichen ammoniakalischen Lösung der Aponsäure erhält man durch Silbernitrat einen weissen käsigen Niederschlag von aponsaurem Silber.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{14}H_{10}O_6Ag_2$	für $C_{14}H_8O_6Ag_2$
Ag	44.14	44.07	44.26 pCt.

Auch dieses Salz war nicht krystallisirt zu erhalten.

**Aponsaurer Baryt.** Es ist vortheilhaft, dieses Salz aus Aponsäure und frisch gefälltem kohlen sauren Baryt herzustellen.

Der kohlen saure Baryt wird in Wasser suspendirt, Aponsäure hinzugegeben, einige Zeit gekocht und heiss filtrirt. Aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich das Baryumsalz in weissen Krusten ab, die in wenig kochendem Wasser gelöst werden. Die filtrirte und kalte Lösung wird mit absolutem Alkohol im Ueberschuss versetzt; sofort scheidet sich das körnige schneeweisse Baryumsalz aus, welches ebenfalls nicht krystallinisch zu erhalten war.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{14}H_{10}O_6Ba$	für $C_{14}H_8O_6Ba$
Ba	33.72	33.33	33.49 pCt.

**Aponsäureäthylester.** Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure war der Ester nicht zu gewinnen, dagegen leicht aus dem Silbersalz und Jodäthyl. Nach dem Abfiltriren des Jodsilbers und Eindampfen bleibt eine etwas gefärbte Paste zurück, welche durch mehrmaliges Schütteln mit kohlen saurer Natronlösung und darauffolgende Krystallisation aus Aether gereinigt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibt eine schneeweisse, lockere Masse, die aus kochendem Wasser in silberglänzenden langen, bei  $119-120^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Diese sind ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, gar nicht in den Alkalien, in concentrirter Schwefelsäure farblos und fallen bei Wasserzusatz aus dieser Lösung wieder heraus. Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken nicht ein.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$	für $C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$
C	64.03	65.00	65.06	65.45 pCt.
H	6.75	6.66	6.02	5.55 »

In kochendem Wasser scheint sich der Ester zu zersetzen, weshalb es vortheilhafter ist, ihn aus Alkohol umzukrystallisiren.

Die Constitution der Aponsäure aufzuklären, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.