

XII. 0.1060 g Pyrit, eine gleiche Menge Kupferoxyd und 28 g Kali wurden der Wirkung eines Stromes von 4 Amp. unterworfen. Es wurden 53.6 pCt. Schwefel gefunden. Der Rückstand enthielt keinen Schwefel.

XIII. 0.1048 g Pyrit lieferten unter den nämlichen Bedingungen 53.02 pCt. Schwefel.

Die Einwirkung des Stromes währte 20 Minuten, nach 10 Minuten wurde der Strom gewendet.

Versuche, bei welchen der Zusatz von Kupferoxyd unterlassen wurde, gaben ganz unbefriedigende Resultate, selbst wenn die Stromstärke 5 Amp. betrug.

Das verschiedene Verhalten von Speerkies und Eisenkies bei der Oxydation ist sehr merkwürdig. Ein zur Oxydation des ersteren ausreichender Strom ist, wie viele Versuche beweisen, nur im Stande, das eine Schwefelatom des Pyrits in Schwefelsäure zu verwandeln. Der Unterschied in der Anordnung der Moleküle in beiden Mineralien, der sich in ihren verschiedenen Krystallformen äussert, erklärt nicht diese Thatsache, wir müssen vielmehr annehmen, dass auch ihre chemische Constitution verschieden sei.

Zum Schlusse möchte ich noch den Herren Professoren König und Keller für das mir zu meinen Versuchen überlassene Material und Hrn. D. C. Wallace für seine werthvolle Hilfe meinen wärmsten Dank aussprechen.

University of Pennsylvania, den 7. Juni 1890.

354. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution des Apiols und seiner Derivate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

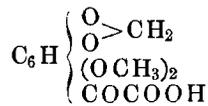
In einigen jüngst veröffentlichten Mittheilungen¹⁾ hoben wir die Analogie, welche das Apiol mit dem Saflol und Methyleugenol aufweist, hervor. Im Verlaufe unserer weiteren Studien über das Apiol stiessen wir nun auf einige neue Körper, deren weiteres Studium uns zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Derivate der Apiolreihe von Nutzen erschien, insofern namentlich aber auch, als andererseits einige neu gefundene Thatsachen zur endlichen Aufstellung einer Constitutionsformel für das Apiol verwandt werden konnten.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1159 und 1164.

I. Apionilglyoxylsäure (Apionketonsäure).

Alle dem Isapiol analog zusammengesetzten Körper geben bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung ausser den schon bekannten Carbonsäuren auch die entsprechenden Keton-säuren. So erhält man z. B. aus dem Isosafrol neben der Piperonyl-säure eine Keton-säure von der Formel: $C_6H_3(O_2CH_2)COCOOH$.

Das Isapiol musste sich also ähnlich verhalten, und wir fanden in der That, dass die bei der Oxydation des Isapiols mit übermangan-saurem Kali abfallenden Mutterlaugen eine durch ihre Löslichkeit in Wasser von der Apionsäure sich unterscheidende neue Säure enthielten, welche der Formel



entspricht.

Oxydirt man Isapiol mit übermangansaurem Kali nach der von uns angegebenen Weise¹⁾, so erhält man beim Versetzen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure Apionsäure; das von letzterer abfallende Filtrat liefert beim Behandeln mit Aether ein gelbbraunes Oel, das indessen nach einigem Stehen über Schwefelsäure fest wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol und siedendem Wasser reinigt man die neue Verbindung. Aus den wässrigen Lösungen scheidet sie sich in Form von langen, schwach gelb gefärbten Nadeln ab, die, ohne einen ausgesprochenen Schmelzpunkt zu besitzen, sich zwischen 160—172° zersetzen. Die Analyse lieferte obiger Formel entsprechende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet.
C	52.08	51.97 pCt.
H	4.19	3.94 »

Die Apionilglyoxylsäure ist in Wasser, Aether, in siedendem Benzol und Eisessig löslich. Ihre wässrige Lösung giebt mit salz-saurem Phenylhydrazin eine Verbindung, die im hiesigen Laboratorium näher untersucht wird.

Das Silbersalz erhält man in Gestalt eines weissen, krystal-linischen Niederschlags, wenn man die wässrige Säurelösung mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt. Zur Analyse wurde dasselbe aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9O_7Ag$
Ag	29.65	29.92 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1624.

II. Reduction des Isapiols.

Jüngst haben wir gezeigt, dass das Isosafrol durch Einwirkung von Natrium in eitelalkoholischer Lösung zum Theil in Dihydrosafrol, zum andern Theil in ein einwerthiges Phenol, das *m*-Propylphenol, verwandelt wird. In völlig analoger Weise verhält sich nun das Isapiol.

Zu einer Lösung von 10 g Isapiol in 150 ccm Eitelalkohol wurde nach und nach Natrium bis zur Sättigung eingetragen. Beim Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser (400 ccm) erhält man eine milchige Trübung, aus der sich später beim Rühren der Flüssigkeit mit einem Glasstab eine flockige Fällung abscheidet. Der durch Filtration so erhaltene Körper (3.8 g) lässt sich leicht durch KrySTALLISIREN aus Alkohol oder besser noch durch einfache Destillation reinigen. Er schmilzt bei 35° und siedet ohne Zersetzung bei 292°. Der Formel eines Dihydroapiols entsprechen nachstehende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ O ₄
C	64.33	64.29 pCt.
H	7.23	7.14 »

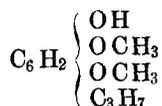
Dihydroapiol ist löslich in Aether, Benzol, Petroleumäther und Alkohol. In letzterem Lösungsmittel löst es sich leichter als Isapiol. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich gelb, diese Lösung schlägt jedoch rasch nach roth um; es unterscheidet sich also hierin vom Isapiol, das mit concentrirter Schwefelsäure sofort die rothe Färbung giebt.

Die alkalische Flüssigkeit, von der, wie oben gesagt, das Dihydroapiol durch Filtration getrennt worden war, wurde zunächst, um den Alkohol zu entfernen, einer Destillation auf dem Wasserbade unterworfen, hierauf angesäuert und mit Aether erschöpft. Das so erhaltene Product, eine etwas dicke, gelbliche, auch in einem Kältemisch nicht erstarrende Flüssigkeit darstellend, siedet unter einem Druck von 36 mm bei 168°, unter gewöhnlichem Druck bei 277–278°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₁₆ O ₃
C	67.49	67.35 pCt.
H	8.21	8.16 »

Der neue Körper von der Formel C₁₁H₁₆O₃ zeigt das Verhalten eines Phenols; er löst sich in den Alkalien und ist unlöslich in deren kohlen-sauren Verbindungen. In kaltem Wasser unlöslich, löst er sich etwas mehr in warmem. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braune, flockige Fällung.

Die Constitution dieses Körpers giebt ohne Zweifel folgende Formel:



wieder; auch wurde dieselbe noch bestätigt durch die Bestimmung der Methoxygruppen nach der bekannten Zeisel'schen Methode.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}O(OCH_3)_2$
2(OCH ₃)	31.15	31.63 pCt.

Isapiol verhält sich also nascirendem Wasserstoff gegenüber genau wie Isosafrol; in beiden Fällen entstehen einerseits hydrirte Derivate, durch Umwandlung der Propenylgruppe in die Propylgruppe, andererseits erhält man gleichzeitig Phenolverbindungen, wo also ein Ersatz der Dioxymethylengruppe durch Hydroxyl stattgefunden hat. Aus 10 g Isapiol erhielten wir immer durchschnittlich 3.8 g Hydroapiol und 5 g Phenolverbindung.

Wir haben versucht, aus der eben beschriebenen Verbindung den entsprechenden Trimethyläther zu erhalten, mussten uns indessen überzeugen, dass bei der Methylierung secundäre Prozesse statt haben, in ähnlicher Weise, wie dies Herzig und Zeisel¹⁾ bei der Aetherification verschiedener mehrwerthiger Phenole beobachteten; in Folge dessen erhielten wir bei der Analyse und der Methoxylbestimmung Zahlen, die nicht ganz mit den theoretischen übereinstimmen. Die Aetherification wurde ausgeführt, indem das Phenol entweder im Rohr oder im Kolben unter Quecksilberschluss mit der nöthigen Menge Jodmethyl und Kalihydrat bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde. Das erhaltene Product sott unter einem Druck von 36 mm bei 160—161° und unter gewöhnlichem Druck bei 266—269°.

Die Analysen verschiedener Darstellung ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{18}O_3$
	I.	II.	
C	69.13	68.98	68.57 pCt.
H	8.62	8.64	8.57 »

Dieselben Präparate ergaben bei der Methoxylbestimmung:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_9(OCH_2)_3$
	I.	II.	
3(OCH ₃)	42.68	39.88	44.29 pCt.

Die so erhaltene Methylverbindung stellt ein gelblich gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel dar, das auch beim Stehen in einer Kältemischung flüssig bleibt.

Unsere vielfachen Versuche, aus dem Phenol und seinem Methyläther durch Oxydation zu einem wohl charakterisirten Oxydations-

¹⁾ Monatshefte für Chemie X, 144.

product zu gelangen, fielen sämmtlich ungünstig aus: ausser der Bildung wenig erquicklicher öliger oder harziger Schmierer konnten wir immer nur die Anwesenheit von Buttersäure bestätigen.

Während so also sich aus dem Isapiol und Isosafrol leicht Reductionsproducte erhalten lassen, beobachteten wir, dass Apiol und Safrol bei der Einwirkung von Natrium auf ihre alkoholischen Lösungen fast ganz unverändert blieben. — So kann z. B. das Apiol fast vollständig unverändert aus der alkalischen Flüssigkeit wiedergewonnen werden, während in Lösung nur Spuren eines phenolartigen Körpers nachzuweisen sind.

III. Bromverbindungen des Isapiols.

Isidor Ginsberg¹⁾ erhielt vor einiger Zeit durch Einwirkung von Brom auf Isapiol ein Tribromisapiol. In diesem Körper nun befinden sich zwei Atome Brom in einer vom dritten verschiedenen Stellung, denn kocht man eine alkoholische Lösung des dreifach gebromten Products während circa 20 Stunden mit Zinkstaub, so erhält man schliesslich eine Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Monobromapiols besitzt. Die alkoholische so behandelte Lösung giebt nach dem Filtriren und Concentriren beim Versetzen mit Wasser eine ölige Fällung, die sich nach einiger Zeit in eine feste, aus um einen Punkt herum gruppirten Nadeln bestehende Masse verwandelt. Diese mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten Nadeln schmelzen bei 51° und weisen einen Bromgehalt auf, welcher der Formel »C₁₂H₁₃BrO₄« entspricht.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₃ BrO ₄
Br	26.36	26.57 pCt.

Monobromisapiol ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braune Lösung.

Auch eine Bibromverbindung des Isapiols konnten wir erhalten, indem wir eine Lösung von Isapiol in wasserfreiem Aether, die auf —18° abgekühlt war, mit Brom bis zum Auftreten einer schwach gelben Färbung vorsichtig versetzten.

Die ätherische Lösung, mit schwefliger Säure und mit Wasser gewaschen, lieferte beim freiwilligen Verdunsten eine krystallinische Masse, die nach darauf folgendem Trocknen über Schwefelsäure aus heissem Petroleumäther gereinigt wurde. Die in rhombischen Täfelchen krystallisirende Verbindung schmilzt bei 75°.

Wir haben es hier augenscheinlich mit einem Bibromür des Isapiols von der nachstehenden Formel: »C₆H(O₂CH₂)(OCH₃)₂.C₃H₅Br₂« zu thun, und ist das Tribromisapiol von Isidor Ginsberg

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2514.

dann wahrscheinlich als das Bibromür des Monobromisapiols » $C_6Br(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$ « aufzufassen.

Die in unserm Körper enthaltene Menge Brom entspricht obiger Formel.

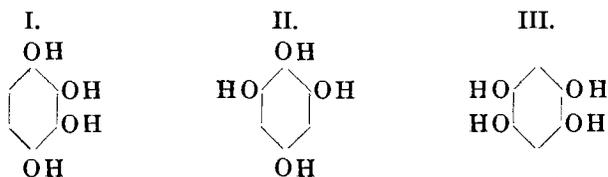
	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4Br_2$
Br	41.48	41.88 pCt.

Durch siedendes Wasser und Alkohol wird das Bibromür leicht zersetzt, indem sich Bromwasserstoffsäure bildet. Bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung erhält man ein öliges Product, das vom Isapiol verschieden zu sein scheint.

IV. Ueber die Constitution des Apionols.

Von Anfang an, als wir unsere Studien über das Apiol begannen, sprachen wir die Vermuthung aus¹⁾, dass der Grundkern dieses Körpers ein vierwerthiges Phenol, welches wir Apionol nannten, darstellt. Dieses Phenol im freien Zustande zu erhalten gelang uns bisher nicht, wir kennen jedoch die Aether desselben. So muss das Apion auf Grund unserer Versuche als Dimethylmethylenäther des Apionols aufgefasst werden; ausserdem haben wir auch noch jüngst ein Dimethylapionol²⁾ beschrieben, welches wir durch Einwirkung von alkoholischem Kali unter Druck auf Apiolsäure erhielten. Diese Verbindung liefert bei vollständiger Methylierung das Tetramethylapionol (oder einfacher: Tetramethoxybenzol).

Die Theorie lässt nun drei isomere Tetraoxybenzole voraussehen, denen folgende Formeln entsprechen:



Wir hatten uns also nothwendiger Weise die Frage vorzulegen, mit welchen von diesen drei Formeln das Verhalten der Derivate des Apionols am Besten in Einklang steht.

Hierbei möchten wir von vornherein gleich bemerken, dass das Tetramethylapionol in seinen Eigenschaften durchaus nicht dem von W. Will beschriebenen Tetramethoxybenzol³⁾ 1-3-4-5-(β -Oxypropyrogallol⁴⁾) entspricht. Aus verschiedenen Gründen kann ferner das Apionol nicht identisch mit dem symmetrischen Tetraoxybenzol von

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2132.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2129 und 2481.

³⁾ Diese Berichte XXI, 610.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 2025.

Nietzki und Schmidt¹⁾ sein, es blieb also so nur noch die durch die Formel I angedeutete Constitution übrig.

Wegen der Wichtigkeit jedoch, welche dem Apionol als Grundkern des Apiols zukommt, war es wünschenswerth einen directen Beweis dafür zu haben, dass die vier Oxymethylgruppen im Tetramethylapionol sich in der Stellung 1-2-3-4 befinden.

Es handelte sich also mit anderen Worten darum, zu beweisen, dass in den Apionolderivaten die beiden noch freien Benzolwasserstoffe in der Orthostellung zu einander sich befinden. — Wir haben zu diesem Zweck, anstatt direct mit dem Tetramethylapionol, dessen Darstellung eine ziemlich umständliche ist, zu experimentiren, uns einfach der Derivate des Apions bedient.

Dinitroapion.

Vor einiger Zeit²⁾ erhielten wir durch Einwirkung von Salpetersäure auf Apiolsäure einen Körper, den wir als Dinitroapion auf fassten. In der That giebt nun das Apion direct auch bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselbe Verbindung. — Behufs ihrer Darstellung lösten wir 1 g Apion in 10 ccm Eisessig und gossen diese Lösung dann in 15 ccm Salpetersäure (1.52), die bis auf -18° abgekühlt war. Die gelbbraune Lösung wurde sodann in Wasser gegeben und der sich ausscheidende gelbe, flockige Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiter gereinigt. So erhält man lange, gelbe, glänzende Nadeln, die bei $117-118^{\circ}$ schmelzen und vollständig identisch sind mit der aus der Apiolsäure dargestellten Verbindung.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2O_8$
N	10.55	10.29 pCt.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Dinitroapion ist es selbstverständlich immer vortheilhafter, die Apionsäure zu nitriren.

Konnten wir also nun nachweisen, dass in unserem Dinitroapion die beiden Nitrogruppen sich zu einander in der Orthostellung befinden, so war die Constitution des Apionols bewiesen. Wir haben dieses unser Ziel nun erreicht, indem wir nachwiesen, dass das aus dem Dinitroapion von uns erhaltene Diamidoapion ein Orthodiamin ist, weil es sich mit grösster Leichtigkeit mit den Orthodiketonen unter Bildung von Azinen verbindet.

Diamidoapion.

Die Reduction des Dinitroapions gelingt leicht durch Kochen desselben mit Salzsäure unter Zugabe von Zinnfeile. Man erhitzt gelinde

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2374.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2489.

am besten 5 g feingepulvertes Dinitroapion mit 200 ccm concentrirter Salzsäure unter zeitweiser Zugabe von Zinnfeile. Nach 2—3 Stunden ist eine rothbraune Lösung erfolgt, die das Chlorhydrat der neuen Base enthält. Um letztere zu gewinnen, behandelt man am Besten die saure Lösung mit einem Ueberschuss von Kali und zieht dann mit Aether aus. Der aus schmutzig-gelben Krystallen bestehende Aetherrückstand ist ungemein leicht veränderlich und wird am besten sogleich aus Aether mehrmals umkrystallisirt. Ist die Base indessen erst einmal rein, so ist sie ziemlich beständig und stellt dann farblose oder sehr schwach gelbgefärbte, bei 119° schmelzende Prismen dar. Die Analyse gab Zahlen, die mit der Formel $C_9H_8O_4(NH_2)_2$ übereinstimmen.

	Gefunden	Ber für $C_9H_{12}N_2O_4$
C	50.84	50.94 pCt.
H	5.88	5.66 »

Diamidoapion löst sich in heissem Wasser unter Gelbfärbung, kocht man, so färbt sich die Lösung mehr und mehr: sicher hat so eine theilweise Zersetzung der Base statt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die von Isidor Ginsberg¹⁾ beschriebene Base [durch Reduction einer aus dem Isapiol erhaltenen Nitroverbindung dargestellt] mit der unseren identisch ist. Ginsberg giebt als Schmelzpunkt 118° an.

Diamidoapion giebt ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Die wässrige Lösung desselben reducirt Gold- und Platinchlorid; mit Eisenchlorid erhält man eine grüne Färbung, die aber sogleich nach rothbraun umschlägt. — Das Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln.

Kocht man Diamidoapion mit Essigsäureanhydrid während einiger Stunden und destillirt dann die Flüssigkeit unter vermindertem Druck, so erhält man als Rückstand ein in kaltem Wasser ganz unlösliches Acetylproduct. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man farblose, bei 133° schmelzende Nadeln, die der Zusammensetzung eines Tetraacetyldiamidoapions » $C_9H_8O_4[N(C_2H_3O)_2]_2$ « entsprechen würden.

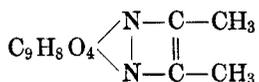
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_4$
C	53.49	53.68 pCt.
H	5.55	5.26 »

Mit der grössten Leichtigkeit verbindet sich das Diamidoapion mit Diacetyl und Benzil.

Kocht man es in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Diacetyl und giebt dann zu der gelbgefärbten Lösung etwas Wasser, so erhält man beim Abkühlen eine aus langen, feinen, gelben Nadeln bestehende voluminöse Ausscheidung, die am besten aus

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1193 und 1194.

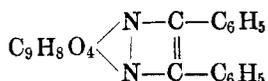
siedendem Wasser, worin sie indessen nur wenig löslich ist, umkrystallisirt wird. Die Nadeln schmelzen bei 176° und besitzen die Zusammensetzung eines vom Diamidoapion sich herleitenden Azins:



Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$
C	59.45	59.54 pCt.
H	5.65	5.34 »

Ebenso glatt wie mit Diacetyl reagirt Diamidoapion mit Benzil. Beim Versetzen einer Lösung von Diamidoapion in Eisessig mit der genau berechneten Menge von Benzil, ebenfalls in Eisessig gelöst, beobachtet man eine leichte Erwärmung; nach kurzer Zeit erstarrt dann die anfängliche Lösung zu einem dicken, gelben Krystallbrei. Aus siedendem Eisessig und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man leicht gelb gefärbte, bei 222° schmelzende Nadeln, die mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv rothviolette Färbung geben. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit den für die Formel:

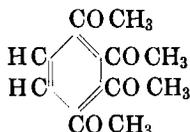


berechneten überein.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$
C	71.72	71.50 pCt.
H	4.94	4.66 »

Die Ausbeute ist in beiden Fällen theoretisch.

Aus diesen Versuchen geht also deutlich hervor, dass die beiden Benzolwasserstoffe im Apion zu einander in der Orthostellung sich befinden. Das Apionol ist also das benachbarte (1—2—3—4) Tetraoxybenzol und kommt dem Tetramethylapionol demnach die nachstehende Formel zu:



In Anbetracht der besonderen Wichtigkeit, welche das Tetramethylapionol für unsere Untersuchung hatte, haben wir, um es noch weiter zu charakterisiren, auch das Dinitrotetramethylapionol, dem nothwendiger Weise die Formel $\text{C}_6(\text{OCH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ zukommt, dargestellt.

Was zunächst die Darstellung des Dimethylapionols anbetrifft, so haben wir unseren Angaben im vorigen Jahre¹⁾ hierüber nur wenig hinzuzufügen. Wir erhalten es bekanntlich durch Erhitzen von Apiolsäure mit alkoholischem Kali unter Druck. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hierbei zunächst die Dimethylapionolcarbonsäure, »C₆H(OH)₂(OCH₃)₂COOH«, entsteht, die ihrerseits bei der darauffolgenden Destillation des Rohproducts in Kohlensäure und Dimethylapionol zerfällt. Diese Annahme bestätigt die Thatsache, dass aus der durch Verdünnen des Rohrinhaltes mit Wasser erhaltenen alkalischen Lösung, nach der Entfernung des Alkohols, durch Behandlung mit Kohlensäure das Phenol nicht erhalten werden kann. Die Destillation des Rohproducts, die früher immer mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, gelingt uns jetzt leicht, indem wir das Kölbchen völlig mit Glaswolle anfüllen und in einem Metallbad erhitzen.

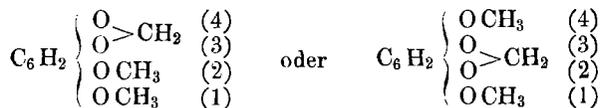
Der Tetramethyläther wird aus dem Dimethylapionol nach der früher von uns schon angegebenen Methode dargestellt.

Zur Darstellung des oben erwähnten Nitroproductes verfahren wir folgendermaassen: 2 g Aether, die in 20 ccm Eisessig gelöst waren, wurden langsam in 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) die auf - 18° abgekühlt war, einfliessen gelassen. Die rothbraune Lösung wird in Wasser gegossen und der in gelben Flocken sich abscheidende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen gelben Krystalle schmelzen bei 92°. Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit den für das Dinitrotetramethylapionol berechneten übereinstimmen:

	Gefunden		Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₈
	I.	II.	
C	41.96	—	41.67 pCt.
H	4.37	—	4.17 »
N	—	9.84	9.73 »

Dinitrotetramethylapionol ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser und den Alkalien.

Da über die Constitution des Apionols keine Zweifel mehr obwalten, bleiben für das Apion nun nur zwei Formeln übrig, die gegenwärtig den gleichen Grad der Wahrscheinlichkeit besitzen:



Diesen Formeln würde das Dinitroapion und Diamidoapion entsprechen. Das Dimethylapionol muss aber die beiden freien Hy-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 119 und 2482.

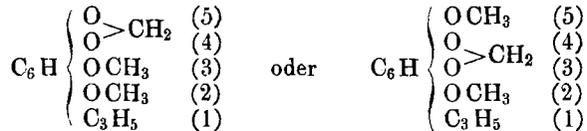
droxyle in der durch die Bioxymethylengruppe im Apionmolekül eingenommenen Stellung enthalten.

Zum Schluss möchten wir noch erwähnen, dass das Apion durch Einwirkung von Natrium auf seine alkoholische Lösung sich zum Theil in den Dimethyläther eines Trioxybenzols verwandelt, dessen eingehenderes Studium wir uns vorbehalten.

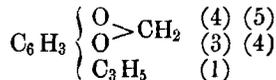
V. Ueber die Constitution des Apiols.

Die im Laufe unserer Studien über das Apiol erhaltenen Resultate gestatten uns jetzt, die Constitution desselben mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Nimmt man Rücksicht auf die Constitution des Apionols und die mehrmals hervorgehobene Analogie, welche das Apiol mit dem Safrol aufweist, so bleiben als Ausdruck für die Constitution des Apiols nur die beiden nachstehenden Formeln übrig, die gegenwärtig beide die gleiche Wahrscheinlichkeit für sich haben:

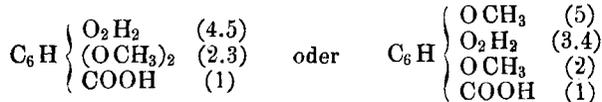


Beide Formeln stimmen mit der Annahme überein, dass die Dioxymethylengruppe und die Allylgruppe in derselben Stellung zu einander sich befinden, die sie im Safrol



einnehmen.

Der Apiolsäure und dem Apiolaldehyd würden dann natürlich die gleichen entsprechenden Formeln:



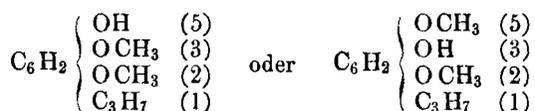
zukommen.

Es bleibt nun nur noch übrig, die Constitution des dreiwertigen Phenols, das sich bei der Reduction des Isapiols mit Natrium in alkoholischer Lösung bildet, zu bestimmen.

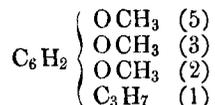
Wenn man annimmt, dass das Isapiol in diesem Falle einer analogen Umwandlung, wie das Isosafrol, unterliegt, in welchem letzteren bekanntlich¹⁾ der zur Allylgruppe in der Parastellung be-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1159.

findliche Sauerstoff herausgeht, so würde man für die aus dem Isapiol entstehende Phenolverbindung zu folgenden Formeln gelangen:

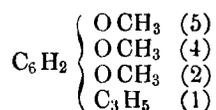


Der dazu gehörige Trimethyläther könnte dann in diesem Fall nur die folgende Constitution:



haben, die der des Trimethyläthers eines Propyloxyhydrochinons entsprechen würde.

Aus den Arbeiten von W. Will¹⁾ geht nun hervor, dass das Asaron auch als ein Derivat des Trimethyloxyhydrochinons und zwar als Allyltrimethyloxyhydrochinon, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt, aufzufassen ist.

Es war deshalb interessant zu sehen, ob das Dihydroasaron verschieden von dem erwähnten Reducionsproduct des Isapiols sei.

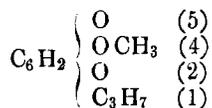
Wir haben nun auf Asaron, das wir von der Firma E. Merk bezogen hatten, in eitel-alkoholischer Lösung Natrium bis zur Sättigung einwirken lassen und erhielten bei der weiteren Verarbeitung einen öligen Körper, der vollständig zwischen 260—274°, ohne indessen einen wohl ausgesprochenen Siedepunkt zu zeigen, überging. In jedem Fall ist nun dieser Körper ganz bestimmt von dem Reducionsproduct des Isapiols verschieden, und zwar ausser anderem hauptsächlich wegen seines Verhaltens zu Salpetersäure. Während nämlich der von uns oben beschriebene Trimethyläther bei der Oxydation mit Salpetersäure nur unerquickliche, ölige Schmierer liefert, gelingt es aus dem Hydroasaron leicht einen krystallinischen, stickstofffreien und alle Kennzeichen eines Chinons zeigenden Körper zu erhalten. — Giesst man die eisessigsäure Lösung des oben erwähnten zwischen 260—274° siedenden Products in concentrirte Salpetersäure (1.52), die auf — 18° abgekühlt ist, so erhält man eine rothbraune Lösung, die in Wasser eingetragen, einen krystallinischen Niederschlag fallen lässt. Letzterer, aus Alkohol gereinigt, besteht aus prächtigen, goldgelben bei 111°

¹⁾ Diese Berichte XXI, 615.

schmelzenden Blättchen. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht wahrscheinlich der Formel »C₁₀H₁₂O₃«

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₃
C	66.19	66.66 pCt.
H	6.78	6.66 »

welche die eines Methoxypropylchinons



sein würde.

Dieser Körper löst sich nur wenig in siedendem Wasser; seine wässrige Lösung ist gelb und färbt sich bei weiterem Kochen, wobei man einen vanilleartigen Geruch beobachtet, braun. Die heisse, wässrige Lösung wird durch schweflige Säure sofort entfärbt; beim Eindampfen der Lösung erhält man dann farblose Nadeln. Beim Kochen des Chinons mit Salzsäure bildet sich eine gelbe Lösung, die nach einiger Zeit eine grüne Farbe annimmt.

Wir haben diesen Körper nicht weiter eingehender untersucht, da er uns nur indirect bei unsern Untersuchungen interessirte.

Aus unseren Studien über das Apiol geht also hervor, dass dasselbe seiner Constitution nach als ein Dimethylmethylenäther eines benachbarten Allyltetraoxybenzols aufzufassen ist. Aus den Untersuchungen von Eykmann¹⁾ und aus unseren folgt ausserdem, dass die Verschiedenheit zwischen Apiol und Isapiol durch die Structur der »C₃H₅«-Gruppe bedingt ist, die wahrscheinlich im ersteren als »Allyl« »—CH₂—CH=CH₂«, und im zweiten als »Propenyl« »—CH=CH—CH₃« aufzufassen ist.

Zum Schluss möchten wir noch bemerken, dass das Apiol bisher das einzige in der Natur vorkommende Product darstellt, das sich von dem benachbarten Tetraoxybenzol (1-2-3-4) ableitet.

Bologna, den 25. Juni 1890.

Laboratorio di chimica generale dell' università.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 857.