

Reactionen und Eigenschaften dieser Körperklasse in Uebereinstimmung bringen, während die Durchführung der Claisen'schen Auffassung zu unlösbaren Schwierigkeiten führt.

Tufts College, Mass., U. S. A.

322. G. Ciamician und P. Silber: Ueber ein neues Apiol.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Durch das liebenswürdige Entgegenkommen der bekannten Firma Schimmel & Co. in Leipzig, der wir auch an dieser Stelle noch unsern verbindlichen Dank zu erstatten uns erlauben, hatten wir diesen Winter Gelegenheit, die höhere Fraction eines Dillöls, die nach den Mittheilungen des erwähnten Hauses ungefähr 30 pCt. des Gesamtdestillates betrug und aus ostindischem Samen gewonnen war, zu untersuchen.

Das von uns in Arbeit genommene Product war eine ölige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit (320 g) von intensivem Kümmelgeruch. Um die darin enthaltenen Substanzen zu trennen, unterwarfen wir das ganze Product einer fractionirten Destillation im Vacuum, und es gelang uns unschwer, sogleich in genügender Reinheit den Hauptbestandtheil, der ungefähr zwei Drittel der ganzen Menge ausmachte, daraus zu isoliren.

Die unter 11 mm Druck ausgeführte Destillation ergab uns folgende einzelnen Fractionen:

Fraction 1: aufgefangen	—120°	90 g	: von intensivem Kümmelgeruch
» 2: »	120—140°	32 »	} von weniger starkem Geruch
» 3: »	140—160°	18 «	
» 4: »	160—162°	180 «	: fast geruchlos.

Die in der ersten Fraction enthaltenen Substanzen wurden von uns nicht weiter untersucht; die beiden Mittelfractionen enthielten noch in grosser Menge den Hauptbestandtheil des ganzen von uns untersuchten Oels, der sich in der vierten Fraction schon nahezu rein vorfand.

Letztere bestand, wie wir hier gleich bemerken möchten, fast ausschliesslich aus einem neuen Apiol, das wie das gewöhnliche, von uns seiner Zeit eingehend untersuchte Apiol in zwei isomeren Formen, der Allyl- und Propenylform, bestehen kann. Wie wir weiter unten auseinandersetzen werden, leitet sich ersteres ebenfalls von einem vierwerthigen Phenol, das wir Apionol¹⁾ nennen, ab und

¹⁾ Diese Berichte 22, 2482.

unterscheidet sich von dem Apiol aus der Petersilie nur durch die relative Stellung des Methylens zu den beiden Oxymethylgruppen. Von einer neuen Bezeichnung des von uns untersuchten Products sehen wir ab und werden es einfach »Apiol aus Dillöl« zur Unterscheidung von dem schon länger bekannten »Apiol aus Petersilie« nennen.

Apiol aus Dillöl.

Die oben erwähnte Fraction, die unter 11 mm Druck bei 160 bis 162° überging, lieferte sofort bei nochmaliger Destillation das neue Apiol in genügender Reinheit. Als Siedepunkt beobachteten wir bei 11 mm Druck 162°; unter gewöhnlichem Druck siedet es unter gelinder Zersetzung gegen Schluss bei 285°. Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{14}O_4$:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$

Procente: C 64.86, H 6.30.

Gef. » » 64.55, 64.62, » 6.29, 6.24.

Dieselbe wurde ferner noch bestätigt durch die Methoxylbestimmung nach der bekannten Zeisel'schen Methode. Dies neue Apiol enthält ebenfalls zwei Methoxylgruppen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$

Procente: OCH_3 27.93.

Gef. » » 27.19.

Apiol aus Dillöl stellt im Gegensatz zu dem Apiol aus Petersilie eine dicke, ölige, nahezu geruchlose Flüssigkeit dar, die wir auch durch starkes Abkühlen nicht zum Erstarren bringen konnten. Es ist in Wasser fast ganz unlöslich, löst sich hingegen leicht in den üblichen Lösungsmitteln; wässrige Alkalien greifen es nicht an, concentrirte Schwefelsäure zeigt dasselbe Verhalten wie gegenüber dem gewöhnlichen Apiol.

Bromverbindung. Dieselbe wurde erhalten durch Einwirkenlassen von überschüssigem Brom auf eine Lösung des Apiols in Eisessig. Beim Giessen der Lösung in Wasser entsteht eine milchige Trübung, aus der sich nach einiger Zeit ein halbfestes Product abscheidet. Dasselbe wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und wurden so feine lange weisse Nadeln vom Schmp. 110° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}Br_3O_4$

Procente: C 31.24, H 2.82, Br 52.06.

Gef. » » 31.11, » 3.01, » 52.17.

Die Verbindung ist wohl ohne Zweifel als Bibromür des Monobromapiols aufzufassen und entspricht demnach dem Körper von derselben Zusammensetzung, den Ginsberg¹⁾ aus dem gewöhnlichen Apiol erhielt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2514.

Isapiol aus Dillöl.

Wie das gewöhnliche Apiol, so lässt sich auch das Apiol aus Dillöl mit Hülfe von alkoholischem Kali oder einfacher durch Kochen mit Natriumäthylat¹⁾ in ein Isomeres verwandeln. Wir erhitzen während 6—10 Stunden 10 g unseres neuen Apiols mit 1 g fein gepulvertem, trockenen Natriumäthylat auf ungefähr 150—170° im Oelbad. Die dicke, ein wenig gelbgefärbte Masse wird sodann in einer Reibschale mit wenig Wasser angerieben. Nach dem Abkühlen wird der Schaleninhalt nach kurzer Zeit zum grösseren Theil fest; er wird aufs Filter gebracht und die Krystalle von einem Oel und der alkalischen Lauge durch scharfes Absaugen getrennt. Dies Oel, das aus unverändertem Apiol besteht, wird mit Vortheil zu weiteren Darstellungen benutzt; von der alkalischen Lauge, die phenolartige Verbindungen enthält, wird weiter unten noch die Rede sein. Die Umwandlung hat, wie man sieht, immer nur in unvollständiger Weise statt. Aus 10 g Apiol erhält man ungefähr 7 g der isomeren Verbindung im Rohzustand. Durch höheres Erhitzen wird die Ausbeute nicht gebessert; im Gegentheil, man erhält eine geringere Ausbeute und dabei ein mehr oder weniger stark gefärbtes Rohproduct. Das einmal erhaltene Rohproduct wird, um es von dem anhaftenden Oel so viel wie möglich zu befreien, zwischen Leinwand scharf abgepresst und dann einfach aus Petroläther umkrystallisirt. So erhält man schöne, farblose, glänzende Prismen, die bei 44° schmelzen und natürlich dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Muttersubstanz aufweisen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$.

Procente: C 64.86, H 6.30, OCH_3 27.93.

Gef. » » 64.65, » 6.38, » 27.49.

Dieser Körper, der durch die Behandlung mit dem Natriumäthylat eine Umlagerung der ursprünglichen Allyl- in die Propenylkette erlitten hat, und den wir daher als »Isapiol aus Dillöl« bezeichnen, entspricht völlig dem gewöhnlichen Isapiol. Er ist löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Färbung, die jedoch weniger intensiv ist, wie die, welche man mit dem gewöhnlichen Isapiol erhält, und die mehr nach Gelb hingeht. Isapiol aus Dillöl siedet unter gewöhnlichem Druck bei 296° unter geringer Zersetzung.

Die krystallographische Bestimmung übernahm in liebenswürdiger Weise Hr. Dr. Giovanni Boëris in Mailand, und entnehmen wir aus seiner Mittheilung:

¹⁾ Angeli, Gazz. chim. 23, II, 101.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.86863 : 1 : 0.46102; \beta = 79^{\circ} 30'.$$

Beobachtete Formen:

$$\{100\}, \{110\}, \{010\}, \{111\} \text{ und } \{011\}.$$

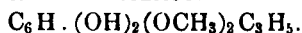
Die Krystallform des Isapiols aus Dillöl ist somit völlig verschieden von dem Isapiol aus Petersilie, das gleichzeitig von G. B. Negri¹⁾ und Fock²⁾ gemessen wurde, wie aus den folgenden Constanten, die wir der Negri'schen Bestimmung entnehmen, ersichtlich ist.

Isapiol (aus Petersilie): Krystallsystem: monoklin.

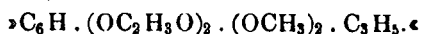
$$a : b : c = 1.78523 : 1 : 0.87493; \beta = 89^{\circ} 13'.$$

Die bei der Darstellung des Isapiols, wie wir oben beschrieben, abfallenden alkalischen Laugen enthalten einen phenolartigen Körper, den man nach Ansäuern und darauffolgendem Behandeln mit Aether erhält. Das in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknete Product wurde im Vacuum destillirt. Bei 16 mm erhielten wir eine zwischen 189—191° übergehende Fraction, der letzte Antheil (etwa ein Drittel) sott zwischen 190—215°. Nach einigen Tagen erstarrte das ganze Destillat krystallinisch.

Wir glauben, dass die in diesen Fractionen enthaltenen Körper identisch sind mit denen, die sich bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Isapiol bei höherer Temperatur bilden. Durch Erhitzen von Isapiol aus Dillöl mit methylalkoholischem Kali im Rohr auf 140° erhielten wir nämlich ein Product, das bei 17 mm Druck bei 192—193° übergang und gleichfalls nach einiger Zeit fest wurde. Wahrscheinlich ist die Bildung dieses Phenols in der Verseifung der Bioxymethylengruppe des Isapiols aus Dillöl zu suchen, und ist dasselbe wahrscheinlich völlig analog den vor einigen Jahren von Bartolotti³⁾ erhaltenen Körpern. Durch Erhitzen von gewöhnlichem Isapiol mit methylalkoholischem Kali unter Druck auf 140° erhielt derselbe bekanntlich eine Verbindung, der er, ohne sie indessen analysirt zu haben, folgende Constitution zuschrieb:



Aus dieser Verbindung erhielt er ein Acetylderivat, dem zweifelsohne nachstehende Constitution zukommt:



Bevor wir uns nun entschlossen, weitere Parallelversuche mit dem Isapiol aus Dillöl anzustellen, hielten wir zunächst für nöthig, die Bartolotti'schen Versuche mit dem gewöhnlichen Isapiol zu wiederholen. Das nach seinen Angaben erhaltene Phenol sott unter 15 mm Druck bei 189—199° (Bartolotti giebt 232—233° bei 50 mm an),

¹⁾ Rivista di mineralogia e cristallografia 7, 11.

²⁾ Zeitschr. f. Krystallographie u. Mineralogie 17, 380.

³⁾ Gazz. chim. 22, I, 559.

es wurde sogleich mit Jodmethyl behandelt und so ein in Alkalien unlösliches Oel erhalten, das bei 13 mm Druck bei 178—181° überging. Ausbeute aus 10 g Isapiol aus Petersilie: 3 g Methylverbindung. Demselben hätte nun die Formel $\text{C}_6\text{H} \cdot (\text{OCH}_3)_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ zukommen müssen, indessen scheint es, als ob dem nicht so ist, oder dass vielleicht ein Theil von ihm anders constituirt ist, denn bei der Oxydation mit 2proc. Kaliumpermanganat erhält man eine ölige Säure, die nach einiger Zeit zum Theil fest wird und die nicht die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H} \cdot (\text{OCH}_3)_4 \cdot \text{COOH}$ aufweist.

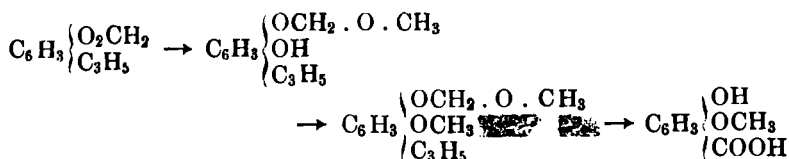
Die aus Wasser gut krystallisirende und bei 139—140° schmelzende Säure entspricht vielmehr der Formel: $\text{C}_6\text{H} \cdot (\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$, wie es auch die nachstehende Methoxylbestimmung beweist.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_3$.

Procente: OCH_3 40.79.

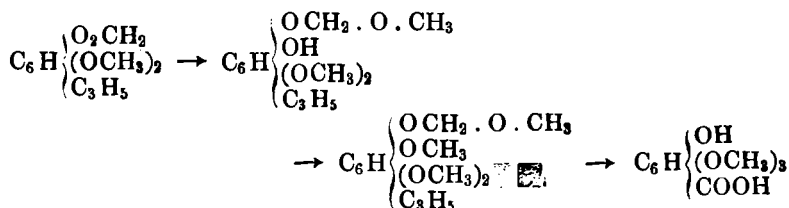
Gef. » » 40.46.

Diese Säure, die als Trimethylapionolcarbonsäure aufzufassen wäre, beweist nun, dass das von Bartolotti und uns untersuchte Phenol nicht die angenommene Zusammensetzung hat, dass dasselbe vielmehr höchst wahrscheinlich analog der bei gleicher Behandlung aus dem Isafrol erhaltenen Verbindung constituirt ist. Vor einigen Jahren¹⁾ zeigten wir nämlich, dass bei der Behandlung des Isafrols mit methylalkoholischem Kali eine phenolartige Verbindung entsteht, die sich so verhält, als wenn ihr die zweite der unten stehenden Formeln zukäme:



Die Methylverbindung dieses Phenols gab bei der Oxydation Isovanillinsäure.

Eine ähnliche Constitution und ein ähnliches Verhalten, scheint es, hat nun auch das aus dem Isapiol erhaltene Phenol.



Diese Reactionen sind indessen noch so unsicherer und verwickelter Natur, dass, zumal bei der nicht allzu grossen Menge des

¹⁾ Diese Berichte 25, 1472.

uns zur Verfügung stehenden Materials, wir davon Abstand genommen haben, sie auch auf das Isapiol aus Dillöl auszudehnen.

Bromverbindung. Isapiol aus Dillöl bromirt sich ebenso leicht wie das entsprechende Apiol. In derselben Weise wie dieses dargestellt, krystallisirt es aus Petroläther in farblosen, bei 115° schmelzenden Prismen. Es ist augenscheinlich als Bibromür des Bromisapiols aus Dillöl aufzufassen, wie dies auch aus der folgenden Analyse sich ergibt.

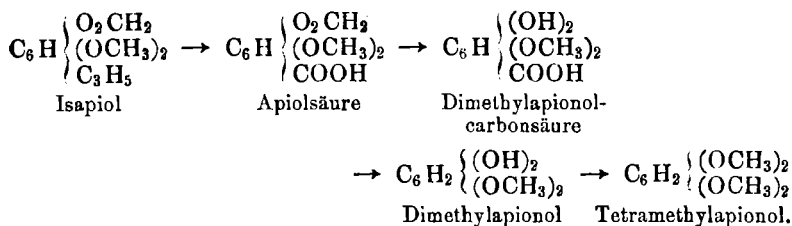
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}Br_2O_4$.

Procente: Br 52.06.

Gef. » » 51.87.

Oxydation des Isapiols aus Dillöl.

Um die Constitution des Apiols aus Dillöl zu bestimmen, war es selbstverständlich zunächst nöthig zu untersuchen, ob das vierwerthige Phenol, welches dem gewöhnlichen Apiol (aus Petersilie) zu Grunde liegt, das sogenannte Apionol, auch in dem neuen Apiol enthalten war, oder ob wir es hier mit einem Körper verschiedener Constitution zu thun hatten. Bekanntlich glückte es uns, wie dies durch nachstehende Formeln versinnlicht wird, von der Apiolsäure ausgehend zum Tetramethyläther des Apionols zu gelangen¹⁾:



Denselben Weg hatten wir also im vorliegenden Falle einzuschlagen, um zu versuchen, ob wir wieder zu dem schon bekannten Tetramethylapionol gelangen würden.

In der That erhielten wir dasselbe, woraus also folgt, dass das Apiol aus Dillöl und das gewöhnliche aus Petersilie den gleichen Phenolkern zur Grundlage haben.

Die Oxydation führten wir in der Weise aus, dass wir jedesmal 4 g Isapiol in einem geräumigen Kolben in 400 ccm heissem Wasser, welchem etwas Kalihydrat zugesetzt war, suspendirten und unter fortwährendem heftigen Schütteln aus einem andern Kolben mittelst eines Hebers eine heisse Lösung von 16 g übermangansäuren Kalis in 800 ccm Wasser zufließen liessen. Der gute Verlauf der Operation hängt wesentlich ab von dem regelmässigen Zufluss der Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 22, 2481.

dationsflüssigkeit und dem steten heftigen Schütteln. Bartolotti¹⁾ räth an, eine grössere Menge Wasser zu nehmen (800 ccm auf 4 g Isapiol); wir haben jedoch, um das Verdunsten dieser grossen Wassermengen zu vermeiden, uns an unsere alte Vorschrift bezüglich der Darstellung der Apiolsäure gehalten. Die Filtrate von dem Manganniederschlag setzen, wenn sie stark concentrirt werden, beim Abkühlen feine gelbe Krystalle ab, die sich durch Aether ausziehen lassen. Sie bestehen aus Apiolaldehyd, dem indessen noch etwas unangegriffenes Isapiol beigemischt ist.

Um den ersteren völlig rein zu erhalten, löst man die Krystalle in einer lauwarmen concentrirten Natriumbisulfidlösung, behandelt diese dann mit Aether und setzt aus der Bisulfidlösung durch Zusatz von kohlen-saurem Natron den Aldehyd wieder in Freiheit. Die so sich abscheidenden Krystalle werden in Aether gelöst und aus verdünntem Alkohol nochmals umkrystallisirt. So erhält man den Apiolaldehyd aus Dillöl in Gestalt langer weisser Nadeln vom Schmp. 75°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$.

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.27, » 4.81.

Die alkalische Oxydationsflüssigkeit, aus welcher der obige Aldehyd erhalten worden war, gab auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine reichliche, gelbe, pulverige Fällung, die aus Wasser in langen, weissen, feinen Nadeln krystallisirt. Zur Reinigung empfiehlt es sich, die heisse wässrige Lösung mit Thierkohle zu kochen. Die neue, so erhaltene Säure schmilzt bei 151—152°, löst sich leicht in der Wärme in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; in kaltem Wasser ist sie aber fast unlöslich und auch nur wenig löslich darin beim Kochen. Die Analyse bestätigte die für eine Apiolsäure berechnete Formel:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$.

Procente: C 53.09, H 4.43.

Gef. » » 53.25, » 4.66.

Die Mutterlaugen von der Darstellung dieser Säure enthalten noch weiter die entsprechende Ketonsäure. Um sie zu erhalten, werden die Mutterlaugen mit kohlen-saurem Natron gesättigt, concentrirt, aufs Neue mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Säure bleibt nach Entfernung des Aethers als gelber Syrup zurück, der jedoch nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden nun auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser gewaschen, scharf abgesaugt und sodann aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle einige Male umkrystallisirt. Man erhält so die Apiol-

¹⁾ Gazz. Chim. 22, I, 562.

ketonsäure aus Dillöl in Gestalt schwach gelb gefärbter Blättchen, die bei 175° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}O_7$.

Procente: C 51.97, H 3.94.

Gef. » » 52.13, » —¹⁾.

Die Apiolketonsäure aus Dillöl gleicht in ihrem Verhalten ganz und gar ihrem Isomeren aus gewöhnlichem Apiol. Beide Verbindungen geben bei weiterer Oxydation mit Chromsäure die entsprechenden Aldehyde. Der Einwirkung von übermangansaurem Kali leisten beide Widerstand und erhält man zum grössten Theil dieselben Säuren wieder zurück.

Ein interessantes Verhalten zeigen beide bei der Kalischmelze. Die gewöhnliche Apiolketonsäure aus Petersilie liefert hierbei in beträchtlicher Menge das bei 79° schmelzende Apion; die Apiolketonsäure aus Dillöl liefert eine entsprechende Verbindung, die indessen flüssig zu sein scheint.

Dieses Verhalten erinnert sehr an das der vollständig ätherificirten Cotoïne, die sich in analoger Weise spalten. So erhält man beispielsweise aus Trimethylbenzophloroglucin Benzoësäure und Trimethylphloroglucin.

Im vorliegenden Falle wird sich neben Apion Oxalsäure bilden.

Die Ausbeuten bei der Oxydation des Isapiols aus Dillöl unter den beschriebenen Verhältnissen waren folgende: Aus 48 g Isapiol wurden erhalten: 17 g Apiolsäure, 10 g Apiolketonsäure und 1.2 g Apiolaldehyd.

Umwandlung des Apiols aus Dillöl in Tetramethylapionol.

Wie wir schon vorhin erwähnt haben, liegt beiden Apiolen, dem aus Dillöl und dem gewöhnlichen, dasselbe vieratomige Phenol zu Grunde.

Um die dem Petersilien-Apiol entsprechende Apiolsäure in Dimethylapionol zu verwandeln, erhitzen wir die erstere bekanntlich unter Druck mit alkoholischem Kali; wir erhielten so zuerst die Dimethylapionolcarbonsäure und aus derselben dann weiter das Dimethylapionol²⁾. Später zeigte dann Bartolotti³⁾, dass die Verseifung der Dioxymethylengruppe in der Apiolsäure schon durch einfaches vorsichtiges Schmelzen mit Kali im offenen Gefäss sich vollzieht. Wir haben nun diese zweite Methode auch auf die Dillölapiolsäure angewandt.

Dillölapiolsäure wurde in Antheilen von jedesmal 3 g mit der fünffachen Menge Stangenkali im Silbertiegel vorsichtig verschmolzen.

¹⁾ Das Wasser ging durch einen Zufall verloren.

²⁾ Diese Berichte 22, 2482.

³⁾ Gazz. Chim. 22, I, 562.

Die anfangs weisse Schmelze nimmt im weiteren Verlauf eine schmutzigrüne Farbe an; säuert man jetzt mit Schwefelsäure an, so fällt keine Apiolsäure mehr heraus. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die an der Luft sich sogleich stark färbende alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Ausziehen mit Aether erhält man eine ziemlich gefärbte Lösung, die mit wenig Wasser, um geringe Mengen von Schwefelsäure zu entfernen, gewaschen und dann mit Thierkohle behandelt wird. Nach Eindunsten des Lösungsmittels bleibt ein brauner, syrupöser, nur sehr langsam krystallisirender Rückstand, der augenscheinlich aus der Dillöl-Dimethylapionolcarbonsäure besteht. Um zu dem entsprechenden Dillöl-Dimethylapionol zu gelangen, haben wir ihn sogleich der trocknen Destillation unterworfen. Bei derselben, die wir in einem kleinen Kölbchen im Metallbad ausführten, hat anfangs eine sehr lebhaft Gasentwicklung, bewirkt durch die Abspaltung der Kohlensäure, statt; sobald dieselbe beendet ist, siedet die Masse ruhig und bei 283° geht eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von ausgesprochenem Phenolgeruch über. Aus 3 g Säure erhielten wir in der Regel 1 g reines Phenol. Das Dillöl-Dimethylapionol hat zum Unterschiede von der von dem gewöhnlichen Apionol sich ableitenden Verbindung wenig Neigung zum Krystallisiren; wir verzichteten daher darauf, es als solches zu analysiren, und gingen sogleich über zur Darstellung der Acetylverbindung des Dillöl-Dimethylapionols.

1 g obigen Phenols wird mit 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem essigsauren Natron während 5 Stunden in einem Kölbchen am Rückflusskühler im Oelbade erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Anhydrids wird der Kölbchenrückstand mit Wasser aufgenommen und die sich abscheidende ölige Masse aus Alkohol und später aus Petroläther umkrystallisirt. So wurden verästelte, bei 85° schmelzende Krystalle erhalten, die bei der Methoxylbestimmung Zahlen lieferten, die mit einem Diacetyldimethylapionol übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $C_8H_2O_2(C_2H_3O_2)_2(OCH_3)_2$.

Procente: OCH_3 24.41.

Gef. » » 24.11.

Die obige Verbindung ist also isomer mit dem aus dem gewöhnlichen Apionol entstehenden Diacetylproduct, welch letzteres bei 144° schmilzt.

Ist nun das Dillölapionol identisch mit dem gewöhnlichen Apionol (aus Petersilie), so musste man, auch wenn man ausging von dem Dillöldimethylapionol, zu der schon bekannten Tetramethylverbindung gelangen. Und in der That, wie wir schon erwähnten, geschieht dies.

1.5 g der aus der Dillölapiolsäure wie oben beschrieben erhaltenen Phenolverbindung erhitzen wir in einem Rohr mit 2 g gepulvertem Kali, 6 ccm Methylalkohol und 5 g Jodmethyl im Wasserbad während einiger Stunden. Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter Kalilösung versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es geht ein Oel über, das im Kühlrohr sogleich krystallinisch erstarrt, bei 89° schmilzt und auch diesen Schmelzpunkt nach mehrmaligen Krystallisationen aus Petroläther nicht verändert. Die Analyse bestätigte die Formel: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_4$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Procente: C 60.60, H 7.07.

Gef. » » 60.83, » 7.36.

In unserer früheren Arbeit¹⁾ gaben wir den Schmelzpunkt für das Tetramethylapionol zu 81° anstatt 89° an. Es handelt sich leider hier um einen Druckfehler; unser ursprüngliches uns noch zur Verfügung stehendes Präparat zeigte beim Vergleich denselben Schmelzpunkt 89° , wie das oben erhaltene.

Zur grösseren Sicherheit ersuchten wir noch Hrn. Dr. Giovanni Boëris in Mailand, das Tetramethylapionol krystallographisch zu bestimmen und die beiden Muster, das aus dem Petersilienapiol und das aus dem Dillölapiol erhaltene, mit einander zu vergleichen.

Der krystallographische Vergleich ergab die völlige Identität beider Producte. Aus den Mittheilungen des Hrn. Dr. Boëris entnehmen wir:

Krystallsystem: trimetrisch.

$a : b : c = 0.9454 : 1 : 1.0755$.

Beobachtete Formen:

$\{001\}$, $\{101\}$, $\{201\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{021\}$, $\{221\}$.

Bevor wir zu einer Zusammenfassung der einzelnen Resultate übergehen, möchten wir hier noch kurz eines Versuchs erwähnen, der, obwohl nicht unbedingt nöthig, um die Constitution des Apiols festzustellen, dennoch einen Anhaltspunkt mehr zum Vergleiche der beiden Reihen der Apiolderivate liefert.

Apion aus Dillöl: Aus dem gewöhnlichen Petersilienapiol erhielten wir bekanntlich das entsprechende Apion durch Erhitzen der Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck²⁾ oder durch gelinde Reduction des Bibromapions in Alkohol mit Natrium³⁾.

Bibromapion aus Dillöl erhielten wir, indem wir 2 g der entsprechenden Apiolsäure in 20 ccm Eisessig gelöst mit 1 ccm Brom versetzten. Die Lösung wurde sogleich in Wasser gegossen und der

¹⁾ Diese Berichte 22, 2483.

²⁾ Diese Berichte 21, 1630.

³⁾ Diese Berichte 24, 2608.

sich abscheidende flockige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die farblosen, bei 92° schmelzenden Nadeln ergaben bei der Analyse:

Analyse: Ber für $C_9H_8Br_2O_4$.

Procente: Br 47.06.

Gef. » » 46.93.

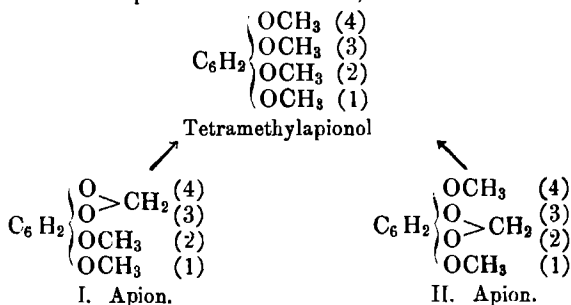
Dieses Bibromapion giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine fuchsinrothe Färbung, die beim Erwärmen verschwindet.

Bei der Reduction in Alkohol mit Natrium erhält man das entsprechende Apion, das, wie wir schon oben erwähnten, flüssig zu sein scheint und das wir nicht weiter untersuchten.

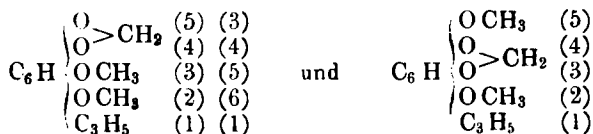
Schlussbemerkungen.

Wie wir gesehen haben, liegt beiden Apiolen, dem gewöhnlichen und dem aus Dillöl, derselbe Phenolkern, das Apionol oder Tetraoxybenzol, zu Grunde, denn aus beiden Verbindungen erhält man denselben Tetramethyläther, dasselbe Tetramethylapionol.

Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen muss also in der verschiedenen Lagerung der beiden Oxymethylgruppen zur Oxymethylengruppe zu suchen sein, denn die beiden Bibromapione, die aus den beiden Apiolsäuren entstehen, sind nicht identisch:



Nimmt man an, dass die Gruppe C_3H_5 in beiden Apiolen dieselbe Stellung zur Oxymethylengruppe einnimmt, welche sie im Safröl hat, so kommt man zu dem Schluss, dass den beiden Apiolen die folgenden Constitutionsformeln zukommen müssen.

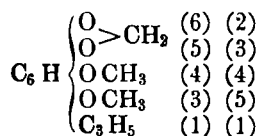


Dies waren die beiden Formeln, die wir vor einigen Jahren dem gewöhnlichen Apion aus Petersilie zuschrieben, ohne indessen uns äussern zu können, welche von beiden den Vorzug verdiente.

Ein Zufall nun, und wir müssen hier wirklich sagen ein sonderbarer Zufall, liess uns dies neue Apion entdecken, das ein Isomeres zu dem gewöhnlichen von uns früher eingehend untersuchten darstellt.

Den beiden Formeln entsprechen also jetzt zwei verschiedene Substanzen. Aber leider können wir auch heute noch nicht mit Bestimmtheit sagen, welche von beiden Formeln dem Apion aus Petersilie und welche dem aus Dillöl zukommt. Hierzu sind noch weitere Untersuchungen nöthig, die wir indessen bisher noch nicht haben ausführen können.

Dem Apion von der Formel I könnte übrigens noch eine dritte Apionformel:



entsprechen, in der indessen die Gruppe C_3H_5 der Bioxymethylen-Gruppe benachbart 1.2.3 oder 1.5.6 wäre; es ist das nicht unmöglich, aber doch weniger wahrscheinlich.

Nachstehend geben wir noch tabellarisch geordnet eine kurze Uebersicht der Eigenschaften der Körper beider Reihen:

	Apion aus Petroselinum	Isapion aus sativum Hoffm.	Apion aus Anethum graveolens Lin.	Isapion aus
Schmelzpunkt:	30°	55–56°	flüssig	44°
Siedepunkt:	unter gewöhl. Druck: 294° unter 33–34 mm Druck: 179°	unter gewöhl. Druck: 304° unter 33–34 mm Druck: 189°	unter gewöhl. Druck: 285° unter 11 mm Druck: 162°	unter gewöhl. Druck: 296° —

	Schmelzpunkt-Tabelle der Derivate des	
	Apion aus Petersilienöl	Apion aus Dillöl
Bibromid des Bromapiols	88–89°, flache Nadeln [Ginsberg] ¹⁾	110°, lange feine Nadeln
Bibromid des Bromisapiols	120°, glänzende Blättchen [Ginsberg] ¹⁾	115°, Prismen
Apionaldehyd	102°, kleine Nadeln	75°, lange Nadeln
Apionsäure	175°, kleine Nadelchen	151–152°, lange feine Nadeln
Apionketonsäure	160–172°, lange gelbe Nadeln	175°, schwach gelbe Blättchen
Bibromapion	99–100°, Prismen oder Nadeln	92°, feine Nadeln
Apion	79°, weisse Nadelchen	flüssig (?)
Dimethyldiacetylapiol	144°	85°
Tetramethylapiol	89°	89°

¹⁾ Diese Berichte 21, 2514.

Zum Schluss der vorliegenden Mittheilung möchten wir nicht unterlassen, an dieser Stelle der bereitwilligen Unterstützung, die uns Hr. Felice Giordani bei Ausführung der Analysen zu Theil werden liess, zu gedenken.

Bologna, im Mai 1896.

323. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Angelica-Oel.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Das Oel von *Angelica Archangelica* ist schon einige Male Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Müller¹⁾ und gleichzeitig Nandin²⁾ untersuchten das Oel aus den Früchten; Müller entdeckte neben einer Valeriansäure in dem schwer flüchtigen Antheil des Oels die Oxymyristinsäure. Auch ein bei 172° siedendes Terpen war er im Stande zu isoliren. Dasselbe Terpen wurde dann später noch von Beilstein und Wiegand³⁾ in dem Oel aus der Wurzel von *Angelica Archangelica* nachgewiesen. Nach letzteren Forschern besteht das ätherische Oel der *Angelica*-Wurzel fast ausschliesslich aus Terpenen oder enthält nebenbei nur geringe Mengen von Oxydationsproducten dieser Terpene.

Die höheren, schwer flüchtigen, bei der Destillation des *Angelica*-Wurzelöls im Grossen abfallenden Antheile sind bisher noch niemals näher untersucht worden. Da durch das freundliche Entgegenkommen des bekannten Leipziger Hauses Schimmel & Co., dem wir auch hier noch unseren Dank aussprechen wollen, uns eine gewisse Menge dieses Wurzelölnachlaufs zur Verfügung stand, haben wir Hrn. Felice Giordani unter unserer Aufsicht mit der näheren Untersuchung dieses Nachlauföls beauftragt und theilen hier in aller Kürze seine hierbei erhaltenen Resultate mit.

Wir wollen hier gleich bemerken, dass, neben einigen in untergeordneter Menge vorkommenden Körpern, die Hauptmenge des ganzen von uns untersuchten Oels wesentlich aus einem hoch siedenden Terpen und aus einer Oxyssäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_3$ bestand. Diese Oxyptadecylsäure, die nicht im freien Zustand in dem Oel enthalten ist, sondern erst bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht, ist ein nächst höheres Homologes der von R. Müller seinerzeit im *Angelica*-Öl entdeckten Oxymyristinsäure.

Der zur Untersuchung verwandte Oelnachlauf stellte eine dicke, dunkel bernsteinbraun gefärbte Flüssigkeit dar, von einem auf die

¹⁾ Diese Berichte 14, 2476.

²⁾ Bull. soc. chim. 39, 114 u. 406.

³⁾ Diese Berichte 15, 1741.