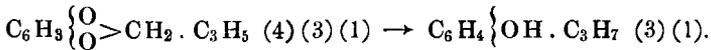


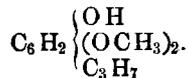
420. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Reduction  
des Apions.

(Eingegangen am 5. August.)

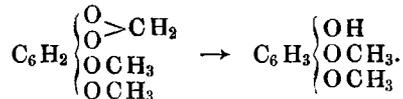
Im vergangenen Jahre zeigten wir <sup>1)</sup>, dass das Isosafrol in alkoholischer Lösung durch die Einwirkung von Natrium zu *m*-Propylphenol sich reduciren lasse.



Aus dem Isapiol erhält man, wie wir ferner nachwiesen <sup>2)</sup>, ein analoges Product, von dem man annehmen kann, dass es, ohne vorläufig auf die relative Stellung der einzelnen Radicale Rücksicht zu nehmen, folgende Constitution besitze:



Nach diesen Resultaten schien uns das Studium der Reductiionsproducte des Apions von Interesse zu sein, denn es war die Bildung des Dimethyläthers eines Trioxybenzols zu erwarten.



In der That bestätigte der Versuch unsere Voraussetzung; leider ist es uns indessen bisher noch nicht möglich gewesen, die Constitution des von uns erhaltenen Trioxybenzols ausser jeden Zweifel zu setzen.

Das Apion wurde früher von uns aus der Apiolsäure <sup>3)</sup> durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; wir haben jedoch gefunden, dass es sich vortheilhafter durch Reduction des Bibromapions darstellen lasse; bei dieser Gelegenheit entsteht gleichzeitig in geringer Menge das gesuchte Phenol.

Das von uns jüngst beschriebene Bibromapion <sup>4)</sup> stellt man, unter Abänderung der damals angegebenen Methode, am Besten folgendermaassen dar: Zu einer warmen Lösung von Apiolsäure in Eisessig trägt man rasch die berechnete Menge Brom ein und giesst dann die ganze Flüssigkeit sogleich in Wasser. Nach Zusatz von etwas schwefeliger Säure filtrirt man das Bibromapion und reinigt es weiter durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1160; Gazz. chim. 1890, 573.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2284; Gazz. chim. 1891, 154.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1630; Gazz. chim. 1888, 144.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 2131; Gazz. chim. 1888, 145.

Umkristallisiren aus Alkohol. Aus 13 g Apiolsäure erhielten wir so 20 g Bibromapion.

Die Reduction nun führten wir aus, indem wir die siedende Lösung von Bibromapion in 20 Theilen Eitel-Alkohol nach und nach mit Natrium sättigten. Der Kolbeninhalt, in dem sich das Bromnatrium abgeschieden hatte, wurde mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und hierauf auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols einer Destillation unterworfen. In dem alkalischen Rückstand befindet sich, neben anfangs sich ölig abscheidendem, später beim Erkalten erstarrendem Apion, an Alkali gebunden in geringer Menge das neue Phenol. Um es in grösseren Mengen zu erhalten, unterwirft man das wiedergewonnene Apion einer abermaligen Reduction, indem man seine Lösung in 10 Theilen Eitel-Alkohol von Neuem mit Natrium behandelt. Diese Operation kann öfter wiederholt werden, denn ein grosser Theil des angewandten Apions entgeht der Einwirkung. Die auf diese Weise erhaltenen alkalischen Flüssigkeiten werden dann weiter verarbeitet, indem man sie, um das in ihnen enthaltene Apion noch zu entfernen, mit Aether behandelt, dann ansäuert und von Neuem ausäthert. Der beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibende Rückstand ist eine ölige, braun gefärbte Flüssigkeit von ausgesprochenem Phenolgeruch und geht zwischen 250—255° über. Durch Fractioniren gelingt es leicht, die Hauptmenge als bei 251 bis 252° destillirend zu erhalten.

Die Anzahl der in dem neuen Product erhaltenen Oxymethylgruppen beweist, dass bei der Reduction nur die Dioxymethylengruppe in Reaction getreten ist, denn der neue Körper enthält die beiden Oxymethylgruppen des Apions unversehrt.

Die Bestimmung dieser letzteren, nach der bekannten Zeisel'schen Methode ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4O(OCH_3)_2$
$2 OCH_3$	39.59	40.27 pCt.

Das Reductionsproduct des Apions ist also der Dimethyläther eines Trioxybenzols. Es stellt ein dickes Oel dar, das längere Zeit in einem Kochsalz-Kältegemisch verweilend, fest wird und dann erst wieder bei ungefähr 24° schmilzt. Mit concentrirter Natron- und Kalilösung giebt es in Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Verbindungen. Diese Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft. Mit chromsaurem Kali in Eisessiglösung behandelt, erhält man nicht die Cörolignonreaction.

Wir haben versucht, von diesem Aether aus zum entsprechenden freien Phenol zu gelangen, indessen konnten wir das letztere nicht in genügender Menge erhalten, um es mit Sicherheit mit einem der drei bekannten Trioxybenzole zu identificiren.

Beim Erhitzen des Aethers mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei  $100^{\circ}$  erhielten wir unter Entweichen von Chlormethyl eine theilweise verkohlte Masse, aus der, nach Abstumpfen der Säure mit kohlen saurem Natron, mittelst Aether sich ein krystallinischer, rothbraun gefärbter Körper ausziehen lässt, dessen Acetylverbindung bei ungefähr  $166^{\circ}$  schmolz.

Um weiter den aus dem Apion erhaltenen Aether zu charakterisiren, haben wir weiter noch die Monoacetylverbindung,  $C_6H_3O \cdot C_2H_3O \cdot (OCH_3)_2$ , dargestellt.

8 g Rohphenol, vom Siedepunkt  $250-256^{\circ}$ , wurde mit 40 g Essigsäureanhydrid und 10 g geschmolzenem, essigsäurem Natron während 3 Stunden in einem Kölbchen am Rückflusskühler im Oelbade erhitzt. Nach Abdestilliren des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Wasserbade unter vermindertem Druck blieb ein Rückstand, der mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt grosse, farblose, bei  $68^{\circ}$  schmelzende Krystalle lieferte. Die bei der Reinigung dieses Acetats abfallenden alkoholischen Mutterlaugen untersuchten wir eingehender, um zu sehen, ob das angewandte rohe Phenol vielleicht ein Gemenge mehrerer Verbindungen sei; indessen die schliesslich erhaltenen Producte waren durchaus homogen. Die Analyse lieferte uns folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_4$
C	61.33	61.22 pCt.
H	6.19	6.12 »

die ferner noch durch die Bestimmung der Oxymethylgruppen bestätigt werden:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6O_2(OCH_3)_2$
2 $OCH_3$	32.04	31.64 pCt.

Vor einiger Zeit beschrieb W. Will<sup>1)</sup> die Trimethyläther der isomeren Trioxybenzole, wir haben daher versucht zu sehen, ob der Methyläther unserer Verbindung mit einer der von Will beschriebenen Verbindungen übereinstimme. Unglücklicherweise stimmen nun die Eigenschaften der von uns erhaltenen Trimethylverbindung mit keiner der erwähnten Verbindungen vollständig überein.

Den Trimethyläther,  $C_6H_3(OCH_3)_3$ , stellten wir dar durch Erhitzen von 5 g Rohphenol (Sdp.  $250-255^{\circ}$ ) mit 5 g Jodmethyl unter Zugabe von 2 g Kalihydrat und 5 ccm Methylalkohol bei Wasserbadtemperatur. Der Rohrinhalt wurde unter Zugabe von verdünnter Kalilauge mit Wasserdampf destillirt, das Destillat dann ausgeäthert und der mit Chlorcalcium behandelte Aetherrückstand fractionirt. Der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 602.

Hauptantheil siedet bei  $248^{\circ}$  und besitzt die Zusammensetzung eines Trimethoxybenzols :

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_3$
C	64.35	64.29 pCt.
H	7.43	7.14 »

Die Bestimmung der Methoxygruppen lieferte Zahlen, die auf eine theilweise Substitution von Methinwasserstoff hindeuten:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(OCH_3)_3$
3 $OCH_3$	54.32	55.33 pCt.

Nach W. Will<sup>1)</sup> besitzen die Trimethyläther der isomeren Trioxybenzole folgende Siede- und Schmelzpunkte:

	Trimethyl- pyrogallol	Trimethyl- oxyhydrochinon	Trimethyl- phloroglucin
Schmelzpunkt . . . .	$47^{\circ}$	flüssig	$52.5^{\circ}$
Siedepunkt . . . .	$235.5^{\circ}$	$247^{\circ}$	$256^{\circ}$

Wie ersichtlich, stimmt der Siedepunkt unseres Trimethyläthers überein mit dem des Trimethoxyhydrochinons; es gelang uns indessen, unsere Verbindung fest zu erhalten, indem wir sie längere Zeit in einem Kältegemisch verweilen liessen; wir fanden, dass sie wieder bei  $14^{\circ}$  schmilzt, während nach den Beobachtungen Will's der Aether des Oxyhydrochinons flüssig bleibt. Ausserdem ist aber noch eine andere, weit bemerkenswerthere Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden Producte. Will erhielt bei der Behandlung des Trimethoxyhydrochinons mit Salpetersäure eine bei  $131^{\circ}$  schmelzende Nitroverbindung, während wir auch unter mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen aus unserer Trimethylverbindung nur einen stickstofffreien Körper erhalten konnten.

So erhielten wir z. B., als wir eine Lösung von 2.5 g Trimethyläther in 10 ccm Eisessig nach und nach in 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.52), die auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt war, eintrugen, eine braune Lösung, die beim Verdünnen mit Eiswasser nach einiger Zeit kleine, braungelbe Nadeln fallen liess. Das zuerst aus Eisessig, dann aus Essigäther krystallisirte Product stellt braungelbe Nadeln vor, die unter langsamer Zersetzung bei  $200^{\circ}$  zu schmelzen anfangen. Sie sind stickstofffrei und gaben bei der Analyse Zahlen, die auf eine Formel  $\text{»}C_{12}H_8O_5\text{«}$  hinzudeuten scheinen.

	Gefunden	Ber. für $\text{»}C_{12}H_8O_5\text{«}$
C	61.73	62.07 pCt.
H	3.86	3.45 »

Wie wir schon erwähnten, erhielten wir auch unter Anwendung einer verdünnteren Säure (spec. Gew. 1.205) das gleiche Resultat. Bei

<sup>1)</sup> loc. cit.

directer Behandlung des Aethers, d. h. ohne Lösungsmittel, mit Salpetersäure, bildete sich unter lebhafter Reaction hauptsächlich Oxalsäure.

Trotzdem wir die Unterschiede in dem Verhalten des Will'schen Aethers und unseres uns nicht erklären können, sind wir trotzdem geneigt zu glauben, dass das von uns aus dem Apion erhaltene Product als Dimethyläther des Oxyhydrochinons anzusprechen sei. Um diese Frage endgültig zu entscheiden, wären weitere Versuche nöthig, die mit grösserer Menge Ausgangsmaterial (Apiolsäure) anzustellen wären, leider fehlt uns indessen, da wir anderweitig beschäftigt sind, die Zeit uns dasselbe zu beschaffen.

Bologna, den 21. Juni 1891.

---

#### 421. G. Clautriau: Ueber das hygroskopische Verhalten von Campher und Thymol.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Physiologische Untersuchungen über die Reizbarkeit eines Pilzes, welche an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, haben Hrn. Prof. L. Errera zu dem Schlusse geführt, dass gewöhnlicher Campher eine bedeutende, Thymol dagegen eine kaum merkliche Hygroskopicität besitze. Da sich aber in der Literatur keine Angaben über diesen Punkt finden liessen, veranlasste mich Prof. Errera, die Frage experimentell zu prüfen; die ausgeführten Wägungen bestätigten denn auch den physiologischen Schluss.

---

Zu den Versuchen benutzte ich gewöhnlichen Campher (Japancampher) und Thymol (Thymiancampher); letzteres befreite ich von Spuren fremder flüchtiger Stoffe, indem ich es, einige Tage lang, pulverisirt in einem trockenen Raume liegen liess.

Zehn Gramm pulverisirten Camphers wurden in einem kleinen tarirten Glasrecipienten (von 75 ccm) gewogen, der, um jeden Verlust zu vermeiden, mit eingeschliffenem Deckel versehen war. Der Recipient stand auf einem kleinen Gestell mitten in einem 3 Liter fassenden Glasbehälter, dessen Deckel mit Schweinefett beschmiert war, welches zuvor mit Campher gesättigt wurde. Um ferner jeden Substanzverlust durch Sublimation auszuschliessen, war die Innenfläche des Behälters vollkommen mit einer Campherschicht bedeckt; auch