

sich der Körper unter Gasentwicklung und bleibt, nach dem Absaugen der Flüssigkeit, als eine poröse, schneeweiße Masse von Natriumcarbonat auf dem Filter zurück.

Ob dieser Körper das überkohlen-saure Natrium oder nur ein mit Natriumcarbonat gemischtes Natriumhyperoxyd ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Paris, den 20. December 1893.

64. O. Doebner: Ueber das flüchtige Oel der Vogelbeeren, die Parasorbinsäure und ihre Isomerie mit der Sorbinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingeg. am 29. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Saft der Vogelbeeren, der Früchte von *Sorbus aucuparia*, entwickelt sich neben der Aepfelsäure ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel von stechendem Geruch, das »Vogelbeeröl«, welches im Jahre 1859 von A. W. Hofmann¹⁾ zuerst untersucht wurde. Dieser Forscher wies nach, dass das Vogelbeeröl aus einer in reinem Zustande bei 221° siedenden schwachen Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8O_2$ und dem spec. Gew. 1.068 bei 15° besteht, welche er Parasorbinsäure nannte.

Hofmann machte die interessante Beobachtung, dass diese ölige Säure, deren nähere Untersuchung durch ihren wenig ausgeprägten sauren Charakter und die amorphe Beschaffenheit ihrer Salze erschwert wurde, beim Erwärmen mit Aetzkalkalien oder mit concentrirter Schwefelsäure in eine krystallinische, wohlcharakterisirte Säure von gleicher Zusammensetzung, die Sorbinsäure, übergeht, deren Salze, Chlorid, Amid und Aethylester beschrieben wurden. Die Sorbinsäure ist später Gegenstand eingehender Untersuchungen von Fittig und Barringer²⁾, sowie Kachel und Fittig³⁾ gewesen, welche ihre Umwandlung in Hydrosorbinsäure, Dibrom- und Tetrabromcapronsäure u. a. kennen lehrten. Durch die vor wenigen Jahren von mir mitgetheilte⁴⁾ Beobachtung, dass die Sorbinsäure durch Oxydation mit Permanganatlösung bei niederer Temperatur sich in Traubensäure und Acetaldehyd spaltet, konnte ich die Structurformel $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : COOH$ für dieselbe begründen, eine Formel,

1) A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 129.

2) Fittig und Barringer, Ann. d. Chem. 161, 307.

3) Kachel und Fittig, Ann. d. Chem. 168, 276; 200, 42.

4) Doebner, diese Berichte 23, 2376.

welche auch von Fittig¹⁾ auf Grund seiner Untersuchungen angenommen wurde.

Dagegen ist die Structur des eigentlichen Bestandtheiles des Vogelbeeröls selbst, der von A. W. Hofmann als Parasorbinsäure bezeichneten flüssigen Säure bisher noch nicht erforscht. Nach den genauen Angaben Hofmann's konnte kaum bezweifelt werden, dass die flüssige Parasorbinsäure ein einheitliches chemisches Individuum darstellt, von gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen Eigenschaften als die durch chemische Einwirkung aus ihr erst hervorgehende krystallinische Sorbinsäure, dass mithin hier ein Isomeriefall vorliege.

Im Anschluss an meine früheren Versuche über die Sorbinsäure schien es mir von Interesse, die Ursache dieser Isomerie durch eine erneute Untersuchung des Vogelbeeröls aufzuklären. Das zu meiner Untersuchung erforderliche Material verdanke ich Hrn. H. Münzel in Gernrode am Harz, welcher sich mit der Verarbeitung des Vogelbeersaftes auf Aepfelsäure und andere Bestandtheile desselben in grösserem Maassstabe befasst.

Hrn. Münzel bin ich auch zu bestem Danke verpflichtet für die nachfolgenden Mittheilungen über das Auftreten der einzelnen Bestandtheile des Vogelbeersaftes im Entwicklungsprozess der Pflanze. Das flüchtige Oel ist in den ganz unreifen, noch grünen Vogelbeeren überhaupt nicht vorhanden, erst wenn die Beeren einen Anflug von Gelbfärbung erhalten, entwickelt sich neben Aepfelsäure das flüchtige Sorbinöl und giebt sich beim Erhitzen des aus der Beere ausgepressten Saftes durch einen äusserst stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Dampf zu erkennen. Bei fortschreitender Reife, wenn die Farbe der Vogelbeeren in Rothgelb übergeht, verschwindet die Aepfelsäure gänzlich, während das Sorbinöl bestehen bleibt, und gleichzeitig der Sorbinzucker — Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$, und Sorbit, $C_6H_{14}O_6$ — an Stelle der Aepfelsäure tritt. Die Aepfelsäure ist im Vegetationsprocess der Vogelbeeren nur ein vorübergehendes Product, während Sorbinöl, Sorbinose und Sorbit von beginnender Gelbfärbung der Beeren an stationär sind.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass für die Gewinnung der Aepfelsäure nur die unreifen Vogelbeeren das geeignete Material sind, während das flüchtige Oel aus den der Reife entgegengehenden und auch den ausgereiften Vogelbeeren erhalten werden kann.

Das mir zur Verfügung stehende Material war bei der Verarbeitung des Vogelbeersaftes auf Aepfelsäure als Nebenproduct gewonnen. Behufs Gewinnung der Aepfelsäure wird der Saft kochend

¹⁾ Fittig, diese Berichte 24, 85

mit Kalkmilch unvollständig gesättigt, das sich ausscheidende äpfelsaure Calcium getrennt, die hierdurch von Aepfelsäure fast befreite Flüssigkeit, welche das Sorbinöl und andere Stoffe enthält, mit Soda neutralisirt und auf dem Wasserbad eingedampft.

Aus diesem mir übersandten Material, welches eine braunschwarze, syrupöse, in Wasser lösliche Masse darstellt, wurde nach Zusatz der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure das Sorbinöl mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit reinem Natriumcarbonat genau neutralisirt und im Wasserbad zur Trockne eingedampft. Dieses Natriumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) allmählich versetzt, eine sich anfangs ausscheidende braune Materie durch Filtriren getrennt. Beim Stehen der Flüssigkeit schied sich das Sorbinöl neben Natriumsulfat ab. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet, sodann nach Abdestilliren des Aethers das Sorbinöl fractionirt. Die Hauptmenge ging zwischen 215 und 235° über, durch nochmaliges Fractioniren wurde ein bei 220 bis 225° siedendes farbloses, beim Aufbewahren sich allmählich gelb färbendes Oel erhalten, welches alle von Hofmann angegebenen Eigenschaften zeigte.

Oxydation des Sorbinöls.

Die leicht erfolgende Umwandlung des Sorbinöls in Sorbinsäure machte es mir zunächst wahrscheinlich, dass hier eine geometrische Isomerie ähnlich derjenigen der Fumarsäure und Maleinsäure vorliege. Man konnte in diesem Falle erwarten, auf dem bei der Sorbinsäure mit gutem Erfolg eingeschlagenen Wege, durch Oxydation mit Permanganat, Aufschluss über die Structur der Parasorbinsäure zu erlangen. Wie die Sorbinsäure analog der Fumarsäure Traubensäure als Oxydationsproduct ergeben hatte, konnte aus dem Sorbinöl (Parasorbinsäure), wenn dasselbe der Maleinsäure analog construiert war, inactive Weinsäure erwartet werden. Die Oxydation wurde mit 10 g Sorbinöl und 37 g Permanganat in alkalischer, 1 procentiger Lösung bei 0° genau unter den bei der Oxydation der Sorbinsäure¹⁾ eingehaltenen Bedingungen ausgeführt, indess wurde weder Traubensäure, noch inactive Weinsäure, sondern ausschliesslich Oxalsäure als Oxydationsproduct erhalten. Die alkalische Flüssigkeit wurde nach mehrstündigem Stehen vom Mangansuperoxyd durch Filtriren getrennt, ziemlich weit eingedampft, mit Essigsäure und Chlorcalcium heiss übersättigt und sofort filtrirt. Der unlösliche Theil erwies sich als reines Calciumoxalat.

Analyse: Ber. für CaC_2O_4 .

Procente: Ca 31.25.

Gef. » 31.64.

¹⁾ Fittig, diese Berichte 24, 85.

In dem erkalteten Filtrat wurde, auch nach weiterem Eindampfen, keinerlei Ausscheidung beobachtet; die so charakteristischen Calciumsalze der Traubensäure oder der inactiven Weinsäure¹⁾, die sich unter diesen Versuchsbedingungen hätten ausscheiden müssen, waren mithin nicht vorhanden; auch Rechtsweinsäure liess sich nicht nachweisen. Dieses negative Resultat beweist einerseits, dass das Sorbinöl nennenswerthe Mengen von Sorbinsäure nicht enthielt, andererseits widerlegt es die Annahme, dass die Isomerie zwischen Sorbinöl und Sorbinsäure eine geometrische, derjenigen der Maleinsäure und Fumarsäure analoge sei.

Chemischer Charakter, optische Activität und Verbrennungswärme des Sorbinöls²⁾.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Erkenntniss der Structur des Sorbinöls wurde durch die Beobachtung erzielt, dass dasselbe überhaupt nicht die Kennzeichen einer wirklichen Säure, sondern diejenigen eines Lactons besitzt. Ein Versuch, die zur Neutralisation einer bestimmten Menge Sorbinöls erforderliche Menge Natrons durch Titriren mit Normalnatronlauge zu ermitteln, lieferte das überraschende Ergebniss, dass bereits neutrale Reaction eintrat, nachdem erst etwa der zehnte Theil der auf die Formel $C_6H_8O_2$ berechneten Menge Normalnatronlauge zugesetzt war; während die krystallisirte Sorbinsäure, wie ein Parallelversuch zeigte, genau die theoretisch erforderliche Menge Normalnatronlauge zur Sättigung verbrauchte.

Das Sorbinöl kann mithin keine normale Säure sein. In der That zeigte es sich, dass dasselbe sich zwar in verdünnter Natronlauge, sowie in einer Lösung von Natriumcarbonat ebenso wie in Wasser löst, aber ohne ein normales Salz zu bilden; denn aus der alkalischen Lösung lässt es sich grossentheils mittelst Aether wieder ausschütteln. Die Beobachtung Hofmann's, dass das Sorbinöl in Natriumcarbonat sich ohne Entwicklung von Kohlensäure löst, konnte vollständig bestätigt werden. Letztere tritt nur dann ein, wenn Sorbinsäure dem Oel beigemischt ist. Die Salzbildung tritt dagegen wie bei allen Lactonen auch bei reinem Sorbinöl unter Kohlensäureentwicklung ein, wenn dasselbe mit Alkalicarbonatlösung erhitzt wird. Durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung lässt sich das Sorbinöl von etwa beigemischter Sorbinsäure völlig befreien.

Das über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknete Sorbinöl — völlig frei von Sorbinsäure — siedet nach meinen mit denen Hofmann's übereinstimmenden Beobachtungen bei 221° bei gewöhnlichem

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte 24, 1755.

²⁾ Die kürzere Bezeichnung »Sorbinöl« statt Parasorbinsäure erscheint mir zweckmässig, da es keine wirkliche Säure, sondern ein Lacton ist.

Luftdruck; bei 30 mm Druck bei 136°. Es hinterlässt bei der Destillation — selbst im luftverdünnten Raum — stets eine kleine Menge eines gelben Harzes. Das spec. Gewicht fand ich zu 1.0628 bei 21° C. (nach Hofmann 1.068 bei 15° C.). Das im frisch destillirten Zustande farblose Oel färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb. Es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, angenehmen Geruch, im Dampfzustand dagegen wirkt es äusserst stechend auf Augen und Geruchsorgan. In einer Kältemischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. In Wasser ist es ziemlich reichlich löslich, noch leichter in Alkohol und Aether. Das reine Sorbinöl sowie seine Lösungen reagiren neutral, erst bei längerem Aufbewahren nimmt es eine schwache saure Reaction, offenbar unter theilweisem Uebergang in die Oxylsäure, an.

Das Sorbinöl dreht die Polarisationssebene des Lichts nach Rechts. Nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Professor Maercker ist das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +40.8$. Die optische Activität deutet auf das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül des Sorbinöls, hin. Die isomere Sorbinsäure dagegen erwies sich als optisch inactiv.

Hr. Professor Stohmann in Leipzig hatte die Güte, die Verbrennungswärme der Parasorbinsäure zu bestimmen und mir darüber Folgendes mitzuthellen: »Dieselbe beträgt 758.4 Cal., die der festen Sorbinsäure dagegen 743.4 Cal. Die Verbrennungswärme des Sorbinöls ist mithin wie bei allen labilen Modificationen erheblich höher als bei der stabilen Sorbinsäure. Bei der Parasorbinsäure wird der Verbrennungswerth durch den flüssigen Aggregatzustand beeinflusst; die Schmelzwärme ist nach Analogie anderer Säuren zu 5.4 Cal. zu veranschlagen, demnach würde die den labilen Zustand bedingende Energiemenge der Parasorbinsäure einem Werthe von 9.6 Cal. entsprechen. Einen ähnlichen Unterschied zeigt die Verbrennungswärme der flüssigen Oelsäure (2682.0 Cal.) gegenüber der festen Elaïdinsäure (2664.3 Cal.)«.

Salze der Parasorbinsäure.

Die bereits aus dem Verhalten des Sorbinöls gegenüber Alkalien und Alkalicarbonaten gefolgerte Annahme, dass dasselbe zur Klasse der Lactone gehöre, wird bestätigt durch die Zusammensetzung und die Eigenschaften seiner Salze.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Kochen des reinen (zur Entfernung etwa beigemengter Sorbinsäure durch Natriumcarbonat gereinigten) Sorbinöls mit überschüssigem Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Eindampfen der vom Baryumcarbonat durch Filtriren getrennten Lösung zur Trockne. Das Baryumsalz bleibt als eine syrupöse, allmählich zu einer horn-

artigen Substanz eintrocknende Masse zurück. Die Analyse des bei 110⁰ getrockneten Salzes führt zur Formel $(C_6H_9O_3)_2Ba$.

Analyse: Ber. für $(C_6H_9O_3)_2Ba$ Procente: Ba 34.68.
 » » $(C_6H_7O_2)_2Ba$ » » 38.11.
 Gef. » » 34.73.

Das Baryumsalz leitet sich demnach analog den Salzen der Lactone von einer Oxysäure $C_6H_{10}O_3$ ab, welche 2 Wasserstoffatome weniger enthält, als die Oxycaprinsäure $C_6H_{12}O_3$ und als eine Oxyhydrosorbinsäure aufgefasst werden muss.

Das Calciumsalz, durch Kochen des Sorbinöls mit Kalkwasser in gleicher Weise wie das Baryumsalz gewonnen, bildet ebenfalls eine amorphe Masse, in Wasser leicht löslich. Auch das Strontium- und Magnesiumsalz sind amorphe, in Wasser lösliche Pulver.

Ein beständiges Silbersalz konnte nicht erhalten werden; bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Sorbinöls in Ammoniak tritt sehr bald Reduction zu metallischem Silber ein.

Aus den Salzen wird durch Zusatz einer Säure das ursprüngliche Sorbinöl wieder ausgeschieden.

Einen Aethylester der Parasorbinsäure durch Sättigen der kalt gehaltenen alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff darzustellen, gelang nicht. Der entstandene Ester zeigte vielmehr den Siedepunkt des Sorbinsäureesters von 195⁰ ¹⁾ und lieferte beim Verseifen nur die krystallinische Sorbinsäure. Es hatte mithin eine Umwandlung der Parasorbinsäure in Sorbinsäure stattgefunden.

Es wurde bereits erwähnt, dass bei der Destillation des Sorbinöls stets eine kleine Menge eines gelben Harzes im Siedegefäß zurückbleibt. Dieses Harz ist offenbar ein Gemenge von Anhydriden der Parasorbinsäure, in Alkalien ist es nur zum Theil löslich. Ein Theil des Harzes wurde mit Barytwasser ausgekocht, der ungelöste Theil abfiltrirt, das Filtrat mittels Kohlensäure vom Ueberschuss des Baryts befreit, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft. Die Baryumbestimmung in dem zurückbleibenden, amorphen Salze deutet auf die Formel $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ba$ hin.

Analyse: Ber. Procente: Ba 25.04.
 Gef. » » 25.88.

Eine Säure von der Formel $C_{12}H_{14}O_3$ könnte ein durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus 2 Molekülen Sorbinöl entstandenes Anhydrid darstellen.

Dibromid der Parasorbinsäure.

Das Sorbinöl nimmt nicht, wie die Sorbinsäure, 4 Bromatome auf, sondern fixirt nur 2 Bromatome. 5 g Sorbinöl wurden — entsprechend den Angaben von Fittig und Barringer für die Bromirung

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 210, 137.

der Sorbinsäure — in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu allmählich eine Lösung von 16 g Brom (2 Mol.) in Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung zugesetzt, die Mischung bis zum anderen Tag in verschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Es schied sich kein krystallinischer Körper aus. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs und überschüssigen Broms blieb ein bromhaltiges Oel zurück, welches, im Vacuum getrocknet, bei der Analyse einen dem Dibromid, $C_6H_8O_2Br_2$, annähernd entsprechenden Bromgehalt ergab.

Analyse: Ber. für $C_6H_8Br_2$. Procente: Br 58.82.

» » $C_6H_8Br_4$. » » 74.07.

Gef. » » 57.92.

Die Bromirung in Chloroformlösung gab dasselbe Resultat. Die Aufnahme von nur 2 Bromatomen spricht für das Vorhandensein nur eines doppelt gebundenen Kohlenstoffpaares im Sorbinöl.

Structur des Sorbinöls (Parasorbinsäure).

Die Ergebnisse der vorstehend mitgetheilten Versuche, in ihrer Gesamtheit betrachtet, liefern einen ziemlich sicheren Einblick in die Structur des Sorbinöls. Das Verhalten desselben gegen Alkalicarbonat, sowie die Eigenschaften der Salze deuten auf eine lactonartige Structur hin, die Aufnahme von nur zwei Bromatomen deutet nur eine Kohlenstoff-Doppelbindung an, das optische Drehungsvermögen endlich zeigt nach den bisherigen Erfahrungen die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms an. Diesen Bedingungen entsprechen die beiden Structurformeln

sprechen die beiden Structurformeln $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{\gamma}{\underset{\cdot}{C}}H \cdot CH : CH$ und $\overset{\delta}{\underset{\cdot}{O}} \quad \quad \quad \underset{\cdot}{CO}$

$CH_3 \cdot \overset{\delta}{\underset{\cdot}{O}} \cdot \overset{\gamma}{\underset{\cdot}{C}}H \cdot CH_2 \cdot CH : CH$, welche beide ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, die erstere in der γ -, die zweite in der δ -Stellung, enthalten und den leichten Uebergang in die isomere Sorbinsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ sehr einfach erklären. Das Sorbinöl würde demnach das Lacton einer γ - oder δ -Oxy-hydrosorbinsäure sein.

Zu Gunsten der ersteren Formel spricht die Thatsache, dass reines Sorbinöl, mit Wasser in Berührung, auch nach mehreren Tagen diesem keine saure Reaction ertheilt, während δ -Lactone im Allgemeinen leichter unter Wasseraufnahme in die Oxy Säuren übergehen. Erst nach Wochen zeigte die Lösung des Sorbinöls schwach saure Reaction.

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln wird wohl die Reduction des Sorbinöls mit Natriumamalgam liefern, indem die erste Formel durch die Bildung von γ -Caprolacton, die zweite durch die Bildung von δ -Caprolacton als Reductionsproduct ihre Be-

stätigung finden würde. Diese Reduction hat bei einem in kleinem Maasstabe angestellten Versuche in der That ein lactonartiges, gegen Alkalicarbonaten indifferentes Oel geliefert, indess die geringe Menge gestattete keine Entscheidung, ob γ - oder δ -Caprolacton vorliegt. Ich behalte mir vor, diese Frage zu entscheiden, so bald ich wieder im Besitz einer grösseren Menge von Vogelbeeröl sein werde.

Umwandlung des Sorbinöls in Sorbinsäure.

Der Uebergang des Sorbinöls in die krystallinische Sorbinsäure vollzieht sich am glattesten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Sorbinöls und nachherige Verseifung des entstandenen Sorbinsäureesters (s. oben). Bis zu etwa 70 pCt. Ausbeute an Sorbinsäure wurden ferner beim kurzen Erhitzen des Sorbinöls mit festem Kalihydrat und sehr wenig Wasser erhalten. Weit geringer ist die Ausbeute an Sorbinsäure beim Digeriren des Sorbinöls mit verdünnter Natronlauge im Rohr bei 150° , sowie beim Kochen desselben mit etwa 20procentiger Salzsäure. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck wird das Sorbinöl nicht verändert; durch Erhitzen mit Salzsäure im verschlossenen Rohr auf 150° dagegen findet Zersetzung des Sorbinöls in Kohlensäure und ein terpentinartig riechendes, sauerstoffhaltiges Oel statt, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist; anscheinend dasselbe Oel wird auch beim Erhitzen der Sorbinsäure mit Salzsäure unter denselben Bedingungen erhalten. Eine Rückverwandlung der Sorbinsäure in Sorbinöl konnte bis jetzt nicht bewerkstelligt werden.

Die Sorbinsäure ist im Vogelbeeröl sehr wahrscheinlich als solche gar nicht vorhanden, sondern entsteht erst bei der Operation der Isolirung des reinen Sorbinöls durch partielle Umlagerung desselben.

Physiologische Wirkung des Sorbinöls.

Der stechende und betäubende Geruch des dampfförmigen Sorbinöls gab Veranlassung, dasselbe auf seine physiologische Wirkung zu prüfen und dieselbe mit derjenigen der Sorbinsäure zu vergleichen. Nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Harnack wirkt 1 g Sorbinöl, einem kleinen Hund in den Magen gebracht, energisch emetisch und verursacht Salivation. Wird das Erbrechen verhütet, so tritt ein leichter Rauschzustand des Thieres ein, Unsicherheit in den Hinterextremitäten u. s. w., aber dieser Zustand geht bald vorüber, ohne irgend welche Nachwirkung zu hinterlassen. 1 g Sorbinsäure dagegen, in gleicher Weise dem Hunde eingeführt, erwies sich als ganz anwirksam.