

**87. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die hochsiedenden Bestandtheile des Sellerieöls.**

(Eingegangen am 6. März).

Die aus den Umbelliferen gewonnenen ätherischen Oele enthalten meist ausser Terpenen andere höher siedende Stoffe sehr verschiedener Natur. So kommt in dem Petersilienöl ausser Pinen das von uns vor einigen Jahren näher studirte Apiol vor, und haben wir erst kürzlich über den höher siedenden Bestandtheil des Dillöls berichtet, welches neben Limonen und Carvon ein isomeres Apiol<sup>1)</sup> enthält. Es schien uns daher interessant, auch das Oel von *Apium graveolens* L., das Sellerieöl, einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, da es sicher zu erwarten stand, dass das darin schon aufgefundene Limonen<sup>2)</sup> nicht der einzige Bestandtheil des Oeles sein konnte, um so mehr als schon der Geruch desselben auf die Gegenwart eines besonderen, nicht terpenartigen Körpers hinwies.

Das Sellerieöl des Handels besteht aber grösstentheils aus Terpenen; es genügen, wie es scheint, ganz geringe Mengen des riechenden Princip, um dem Ganzen seinen specifischen Geruch zu theilen. Unsere Aufgabe musste daher darin bestehen, die höher siedenden Bestandtheile des Selleriesamendestillates zu untersuchen, da nur darin der von uns gesuchte Körper enthalten sein konnte. Diese Untersuchung ist uns aber erst durch das freundliche Entgegenkommen der Firma Schimmel & Co. in Leipzig möglich geworden, für deren bereitwillige Hülfe wir ihr an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank ausdrücken möchten.

Zu unserer Arbeit hat uns die genannte Firma sowohl den Nachlauf der Destillation des Sellerieöls, als auch den Destillationsrückstand zur Verfügung gestellt. In beiden Producten kommen dieselben uns näher interessirenden Substanzen vor; der Nachlauf enthielt daneben noch reichlich terpenartige Stoffe, auf die wir weiter unten zurückkommen werden. Wie wir aus einer freundlichen Privatmittheilung der Firma Schimmel & Co. entnehmen, scheinen die minder flüchtigen Bestandtheile des Sellerieöles nicht immer in gleicher Menge erhältlich zu sein. Bei der Destillation eines grossen Postens Selleriesamen wurde unlängst von der genannten Firma gar kein schweres Oel erhalten, und hatte der von uns untersuchte Nachlauf eine verschiedene quantitative Zusammensetzung. Vermuthlich rühren diese Unterschiede von einer anderen Varietät des Samens her oder von den klimatischen oder Bodenverhältnissen, unter welchen sich die Pflanze entwickelt hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1799.

<sup>2)</sup> Fr. Heusler: Die Terpene 1896, s. 178.

Wir wollen vorgreifend hier anführen, dass der höher siedende Antheil des Sellerieöls folgende Substanzen enthält:

- einen terpenartigen Körper, wahrscheinlich der Formel  $C_{15}H_{24}$ .
- Palmitinsäure und phenolartige Stoffe,
- einen lactonartigen Körper der Formel  $C_{12}H_{18}O_2$  und
- eine Säure der Formel  $C_{12}H_{18}O_3$ .

Es ist natürlich schwer zu sagen, ob alle diese Stoffe sich in der Pflanze als solche vorfinden oder erst bei der Destillation des Samens entstehen; darüber müssten erst besondere Versuche entscheiden. So viel ist aber sicher, dass das Lacton  $C_{12}H_{18}O_2$ , welches einen der Hauptbestandtheile des von uns untersuchten Oeles darstellte, auch in der Pflanze vorkommen wird, da es im hohen Grade den specifischen Selleriegeruch besitzt. Die Säure  $C_{12}H_{18}O_3$  kommt hingegen im Oele selbst nicht als solche frei vor, da sie sich daraus nicht mit kohlelsauren Alkalien ausziehen lässt, sie entsteht erst bei der Verseifung mit Kali. Die Palmitinsäure und die Phenole sind in sehr untergeordneter Menge im Oele enthalten. Die Terpene waren vorwiegend im Nachlauf, weniger im Destillationsrückstand vorhanden.

Hiermit wollen wir natürlich nicht gesagt haben, dass die hier angeführten Stoffe die alleinigen Bestandtheile des hochsiedenden Sellerieöls darstellen, da es wohl möglich ist, dass die weitere Untersuchung noch andere Körper wird zu Tage fördern können; in unserer Arbeit haben wir unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf das Lacton  $C_{12}H_{18}O_2$  und die Säure  $C_{12}H_{18}O_3$  gerichtet und von einer erschöpfenden Analyse aller im Oele vorhandenen Stoffe von vornherein abgesehen.

Zum Schlusse dieser einleitenden Worte sei noch hervorgehoben, dass ein grosser Theil der vorliegenden Arbeit unter unserer Aufsicht von Hrn. Dr. Ernst Eichacker ausgeführt wurde.

### I. Vorbereitung des Rohmaterials.

Der uns von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellte »Destillationsrückstand«, stellte eine sehr dicke, zähe, dunkelbraun gefärbte, syrupöse Masse dar, die zum Theil noch schleimige, von den verarbeiteten Samen herstammende Bestandtheile umschloss. Sie hatte den bekannten charakteristischen, wenn auch nicht ganz reinen Geruch des Selleries und einen anfangs süsslichen, dann aber sehr scharfen widerlichen Geschmack.

Zur Trennung des darin enthaltenen Oeles von den heterogenen Bestandtheilen, die ihm beigemischt waren, wurde die rohe Masse mit lauwarmem Aether aufgenommen, wodurch ein schmutzig-grüner, klebriger Rückstand unlöslich zurückblieb. Beim Auswaschen desselben mit neuen Aethermengen beobachteten wir, dass der con-

centrirte ätherische Auszug beim Verdünnen mit Aether eine weisse flockige Harzmasse ausschied, die offenbar in Aether fast unlöslich ist. Die filtrirte Aetherlösung wurde hierauf mit Chlorcalcium entwässert und vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieb ein dicker, brauner syrupöser Oelrückstand, welcher sich bei einer probeweise vorgenommenen fractionirten Destillation unter vermindertem Druck als ein sehr complicirtes Gemisch erwies, das auf diesem Wege in seine einzelne Bestandtheile nicht zergliedert werden konnte. Dasselbe wurde daher, ohne Rücksicht auf Fractionirung, im Vacuum aus dem Metallbade destillirt. Die Destillation unter 20 mm Druck geht anfangs ohne Zersetzung von statten, nur am Schlusse, wenn die Temperatur auf circa 230° steigt, zeigt das Auftreten weisser Dämpfe die beginnende Zersetzung an. Das Destillat, 80--85 pCt. des angewendeten Oeles, ist eine dicke, gelbe Flüssigkeit; der Rückstand stellt eine schwarze, harzartige, zur Untersuchung nicht einladende Masse dar. Das so erhaltene Oel, welches nach längerem Stehen in der Kälte von kleinen weissen Krystallschuppen durchsetzt erscheint, bildete das Ausgangsmaterial der weiteren Verarbeitung.

Das als »Nachlauf« des Sellerieöls von der Firma Schimmel & Co. uns übersandte Product bedurfte naturgemäss einer solchen vorbereitenden Behandlung nicht und wurde direct in der eben zu beschreibenden Weise weiter verarbeitet.

## II. Die in Alkalien löslichen Stoffe.

Der wie angegeben vorbereitete »Destillationsrückstand« oder der »Nachlauf«, wurden, ohne auf eine etwaige krystallinische Ausscheidung Rücksicht zu nehmen, längere Zeit mit dem dreifachen Gewicht einer 2½ procentigen Kalilösung geschüttelt, hierauf Aether hinzugefügt, und die abgehobene ätherische Lösung nochmals mit Kali in gleicher Weise behandelt. Die in Kali unlösliche Hauptmasse des Oeles wurde vom Aether befreit und zur weiteren Verarbeitung zurückgestellt.

Die braungefärbte wässrige Flüssigkeit giebt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine ölige Ausscheidung, die nach dem Ausäthern zum grössten Theile krystallinisch erstarrt. In kohlensauren Alkalien ist sie nur zum Theile löslich, und konnten daher die unlöslichen, phenolartigen Bestandtheile durch nochmaliges Ausäthern entfernt werden.

Die alkalische Flüssigkeit liefert nun beim Ansäuern eine feste, schaumige Fällung, welche abgepresst und aus Petroläther umkrystallisirt wurde. Die so gereinigte Substanz bildete weisse, fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 62°--63°, und wurde an der Analyse als Palmitinsäure erkannt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{32}O_2$ .

Procente: C 75.00, H 12.50.

Gef.            »            » 74.65,   » 12.44.

Die Identität unserer Substanz mit Palmitinsäure wurde ausserdem durch die Analyse des nach Krafft<sup>1)</sup> dargestellten Silbersalzes erhärtet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{31}AgO_2$ .

Procente: Ag 29.75.

Gef.            »            » 29.52.

Die in kohlen sauren Alkalien unlöslichen phenolartigen Stoffe hinterbleiben, nach Verjagen des Aethers, als ein dickes braunes Oel von ausgesprochenem Phenolgeruch. Bei der Destillation im Vacuum haben wir dasselbe in zwei Antheile zerlegt. Das erste Drittel, welches bei 13 mm zwischen 139° und 200° aufgefangen wurde, stellte eine nach Guajakol riechende Flüssigkeit dar, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett-schwarz gefärbt wurde. Die übrigen zwei Drittel, welche zum grössten Theile bei 209° übergingen, erstarrten fast vollständig über Nacht. Durch Abpressen und Krystallisiren aus Petroläther lässt sich der Körper reinigen und stellt breite, weisse, bei 66—67° schmelzende Nadeln dar, welche nach der Formel



zusammengesetzt sind.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}O_3$ .

Procente: C 73.84, H 7.69.

Gef.            »            » 73.95,   » 7.86.

Auf eine weitere Untersuchung dieses nur in sehr untergeordneter Menge vorkommenden Körpers mussten wir aus Mangel an Material verzichten. Wir wollen nur noch erwähnen, dass die weissen Krystalle sich mit schwach gelber Farbe in Kalilauge lösen und daraus durch Kohlensäure wieder als milchige Trübung, die nach einiger Zeit krystallisirt, abgeschieden werden können.

Die Palmitinsäure und die phenolartigen Stoffe finden sich, wie schon erwähnt, nur in sehr geringer Menge im Oele vor, wir schätzen ihren Gesamtbetrag auf ca. 2 pCt.

### III. Verarbeitung des in Alkalien unlöslichen Oeles.

Die Hauptmasse des Oeles ist, wie oben erwähnt, in Alkalien in der Kälte unlöslich, kann aber beim Erwärmen damit zum grossen Theile in Lösung gebracht werden; dabei findet aber eine chemische Einwirkung statt. Ungelöst bleiben Substanzen von terpenartiger Natur, während die wässrige Flüssigkeit hauptsächlich die Kalium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2266.

salze von zwei sehr interessanten Säuren enthält, welche nach den Formeln  $C_{12}H_{20}O_3$  und  $C_{12}H_{18}O_3$  zusammengesetzt sind. Wir wollen die erstere

Sedanolsäure,  $C_{12}H_{20}O_3$ , und die zweite  
Sedanonsäure,  $C_{12}H_{18}O_3$

ennen.

Die erstere ist, wie der Name andeuten soll, eine Oxysäure und zwar derartiger Structur, dass sie mit der grössten Leichtigkeit in das zugehörige Lacton, das Sedanolid,  $C_{12}H_{18}O_2$ , übergeht.

Die zweite hingegen ist eine beständige Ketonsäure.

Durch dieses verschiedene Verhalten der beiden Säuren lässt sich leicht ihre Trennung bewerkstelligen, denn schon beim Abdestilliren der ätherischen Lösung des Gemisches geht die Oxysäure in das Sedanolid über. Letzteres bleibt bei der darauffolgenden Behandlung mit kohlensaurem Natron ungelöst zurück und kann so von der beigemengten Sedanonsäure getrennt werden.

In dem ursprünglichen Oele ist also die Sedanonsäure als Lacton enthalten, in welcher Form hingegen die Ketonsäure darin vorkommt, können wir vor der Hand nicht angeben.

Zur Gewinnung der beiden Säuren wurde das Oel mit dem zweifachen Gewicht einer 25-procentigen Kalilösung im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Verseifung tritt, sowie der Kolbeninhalt nahezu die Siedetemperatur erreicht hat, binnen Kurzem ein. Nach dem Abkühlen wird die Oelschicht, welche die durch Kalilauge nicht angreifbaren Stoffe enthält, mit Aether entfernt. Hierbei macht sich, auch wenn das Erhitzen nicht länger wie unbedingt nöthig erfolgt war, immer die Anwesenheit einer in Aether unlöslichen Harzausscheidung bemerkbar, die indessen leicht durch Abgiessen zurückgehalten werden kann.

Die ätherische Lösung hinterlässt einen öligen Rückstand, den wir nicht näher untersucht haben. Beim Verarbeiten des »Destillationsrückstandes« beträgt derselbe ungefähr  $\frac{1}{4}$  des angewandten Rohöles; im »Nachlauf« ist dieser unverseifbare Antheil in grösserer Menge, etwa bis zu 80 pCt., enthalten. Derselbe siedet zum grösseren Theile zwischen 262 und 269°. Eine Prüfung auf etwa darin vorhandene Phenoläther gab ein negatives Resultat. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf die Formel



hindeuten. Durch Behandlung mit gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung konnten wir keine feste Verbindung erhalten.

Die von der Aetherlösung geschiedene und noch wiederholt ausgeätherte alkalische Flüssigkeit enthält die Kaliumsalze der oben genannten Säuren, deren Darstellung und Reinigung in der folgenden Weise ausgeführt wurde.

## a) Die Sedanolsäure und das Sedanolid.

Beim Ansäuern der alkalischen Salzlösung, die stark braun gefärbt ist, mit verdünnter Schwefelsäure, erhält man eine nach Sellerie riechende, bedeutende ölige Ausscheidung, die sich durch Ausäthern von der wässrigen Flüssigkeit trennen lässt. Sie wird, nach dem Abdestilliren des Aethers, mit dem 3-fachen Gewicht einer lauwarmen 10-procentigen Lösung von Natriumcarbonat längere Zeit geschüttelt, wodurch hauptsächlich die Sedanonsäure in Lösung geht, während das aus der Sedanolsäure durch freiwillige Wasserabspaltung entstandene Lacton zurückbleibt. Das letztere wird hierauf durch nochmaliges Ausäthern entfernt, und die alkalische Flüssigkeit zur Gewinnung der Sedanonsäure zurückgestellt.

Der getrocknete Aetherauszug wurde unter vermindertem Drucke destillirt. Aus 60 g haben wir bei 17 mm folgende Fractionen erhalten:

Vorlauf: bis zu 183° (ca. 1 g).

Hauptmenge: von 183° bis 185° (48 g).

Nachlauf: von 186° bis 215° (4 g).

Im Kolben verblieb ein schwarzer harziger Rückstand.

Die Hauptfraction stellt das Sedanolid, das riechende Princip des Selleries, in ziemlicher Reinheit dar. Um daraus die Sedanolsäure und das reine Sedanolid zu gewinnen, haben wir, nach vielen missglückten Versuchen, den folgenden Weg eingeschlagen. 30 g der Hauptfraction, eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit, wurden zunächst mit einer 10-procentigen Natriumcarbonatlösung geschüttelt, wodurch kleine Mengen einer sauren Verbindung, vielleicht noch anhaftende Sedanonsäure, entfernt werden, und hierauf mit dem doppelten Gewicht einer 25-procentigen Kalilösung verseift. Dazu genügt ein kurzes Digeriren des Gemisches auf dem Wasserbade. Die hellbraune alkalische Flüssigkeit trübt sich durch Verdünnen mit Wasser, weil in der concentrirten Seifenlösung kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, die dem Rohlacton beigemischt waren, gelöst bleiben. Wir haben daher dieselbe auf  $\frac{1}{2}$  l. verdünnt, mit Kohlensäure gesättigt und durch ein nasses Filter filtrirt. Es hinterbleiben so etwa 1—2 g eines braunen Oeles, während die wässrige Lösung fast farblos abläuft.

Zur Abscheidung der Sedanolsäure bedarf es einiger Vorsicht, da sonst dieselbe leicht in das entsprechende Lacton übergeht. Wir haben daher die filtrirte Seifenlösung in guter Eiskühlung mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure, also unter Vermeidung jeden Ueberschusses, ausgefällt. Die anfangs auftretende milchige Trübung verwandelt sich alsbald in eine butterweiche Ausscheidung, die nach und nach fester wird. Dieselbe lässt sich leicht von der wässrigen Flüssigkeit als zusammengeballte Masse abheben und wird, zur vollständigen Abscheidung der Mutterlauge, in wenig Aether ge-

löst, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die ätherische Lösung wird hierauf im Vacuum, also unter Vermeidung jeder Erwärmung, eingeengt und unter starker Eiskühlung mit einer grossen Menge Petroläther gefällt. Der Niederschlag ist anfangs ölig, doch erstarrt er nach einiger Zeit zu einer schwammigen krystallinischen Masse, die auf einem Filter gesammelt werden kann. Aus den 30 g Rohlacton wurden auf diese Weise zunächst 13 g reiner Sedanolsäure erhalten. Trotz aller Vorsicht kann man indessen nicht vermeiden, dass ein Theil der Säure während der eben beschriebenen Behandlung in das Lacton zurückverwandelt wird, welches daher in dem Aether-Petroläthergemisch gelöst bleibt. Dasselbe lässt sich durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten und konnten wir daraus durch mehrmalige Wiederholung des ganzen Processes weitere Mengen der Sedanolsäure gewinnen. Das zuletzt hinterbleibende Oel gehört als Lacton vielleicht einer wasserstoffärmeren Säure an, die noch leichter, als die Sedanolsäure freiwillig Wasser verlieren würde, doch können wir dies nicht als genügend bewiesen betrachten.

Zur vollständigen Reinigung kann man die Sedanolsäure entweder in Benzollösung oder in ätherischer Lösung wiederholt mit Petroläther fällen. Dabei ist stets jede starke Erwärmung zu vermeiden, weil sonst leicht der Uebergang in das Lacton erfolgt. Sie scheidet sich meist in weissen Nadeln ab, welche bei 88—89° schmelzen<sup>1)</sup>. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ .

Procente:	C 67.92,	H 9.43.
Gef. » »	68.03, 67.55,	» 9.75, 9.37.

Die Sedanolsäure ist in Wasser unlöslich, in Aether und Benzol leicht löslich, von warmem Petroläther wird sie auch aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in Nadelchen ab. Sie ist, wie schon wiederholt erwähnt wurde, von geringer Beständigkeit und zerfällt, namentlich wenn sie unrein ist, freiwillig in Wasser und Sedanolid. Aber auch die ganz reine Säure kann nicht lange aufbewahrt werden, sie verwandelt sich nach längerer Zeit in ein mit Wassertröpfchen durchsetztes Oel. In kohlen saurem Natron gelöst reducirt sie sofort die 2-procentige Permanganatlösung.

Das Silbersalz wird leicht durch Fällung der wässrigen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat erhalten. Seine Zusammensetzung bestätigt die obige Säureformel.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente:	C 45.14,	H 5.95,	Ag 33.85.
Gef. » »	45.12,	» 6.00,	» 33.38.

<sup>1)</sup> Herr Eichacker hat bei der ersten Darstellung der Sedanolsäure ein Präparat vom Schmelzpunkt 90—91° erhalten.

Auch die wässrigen Salzlösungen der Sedanolsäure sind nicht ganz beständig; beim Kochen oder Eindampfen derselben tritt nämlich deutlich Selleriegeruch auf, offenbar vom gebildeten Sedanolid herrührend.

Wir wollen hier noch erwähnen, dass bei der Darstellung der Sedanolsäure die letzten Theile des hinterbleibenden Lactons nur eine schwer erstarrende Säure gegeben haben, deren Silbersalz keine auf die obige Formel scharf stimmenden Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{19}O_3Ag$ .

Procente: C 45.14, H 5.94, Ag 33.85.

Gef. » » 45.54, » 5.54, » 33.92.

Dieser Befund würde, wie oben angegeben, auf die Gegenwart einer wasserstoffärmeren Säure hindeuten.

Wenn man über reine Sedanolsäure verfügt, so ist es ein Leichtes, zum reinen Sedanolid zu gelangen. Man destillirt zu dem Zwecke die Säure aus einer kleinen Retorte. Das mit Aether aufgenommene Destillat wird mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Lösungsmittels aus dem Metallbade im Vacuum rectificirt. Bei 17 mm Druck siedet das Sedanolid constant bei  $185^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}O_2$ .

Procente: C 74.23, H 9.28.

Gef. » » 74.03, 74.27, » 9.38, 9.29.

Es stellt ein farbloses dickes Oel dar von ausgesprochenem Selleriegeruch, der sich besonders bei grösserer Verdünnung als solcher deutlich erkennbar macht. Das Sedanolid beansprucht ein besonderes Interesse, weil es, wie oben erwähnt wurde, das riechende Princip der Sellerie darstellt und daher als solches frei in der Pflanze vorkommen muss.

Ueber die Constitution der Sedanolsäure und des entsprechenden Lactons wollen wir hier keine Mittheilung machen, da die Versuche, die wir zur Lösung dieser interessanten Aufgabe unternommen haben, zwar weit gediehen, doch noch nicht abgeschlossen sind.

#### b) Die Sedanonsäure

ist, wie oben erwähnt wurde, in der alkalischen Lösung enthalten, welche beim Digeriren des Verseifungsproductes des Sellerieöls mit Natriumcarbonat erhalten wird. Zu ihrer Gewinnung wird die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die erhaltene hellbraune, fettartige, schaumige Fällung scharf abgesaugt. Die halb feste Masse, welche dadurch erhalten wird, enthält noch Sedanolsäure bezw. Sedanolid, da die erste Trennung naturgemäss keine vollständige sein konnte; sie wird deshalb in einer Schale mit Aether behandelt und nach längerem Stehen wieder abgesaugt. Das dunkelbraune Filtrat enthält neben Sedanolid noch beträchtliche Mengen Sedanonsäure,

welche durch nochmalige Behandlung mit Natriumcarbonat und Wiederholung der hier beschriebenen Behandlung gewonnen werden können. In den letzten ätherischen Mutterlaugen hinterbleibt eine ölige Säure, die vielleicht von der Sedanonsäure verschieden ist<sup>1)</sup>.

Die so erhaltene rohe Sedanonsäure lässt sich aus siedendem Benzol umkrystallisiren, wodurch auch die letzten Spuren noch vorhandener Sedanolsäure entfernt werden. Die neue Säure scheidet sich aus der Benzollösung in derben weissen Krystallen, welche bei 113° schmelzen, ab. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}O_3$ .

Procente: C 68.57, H 8.57.

Gef. » » 68.31, 68.57, » 8.62, 8.61.

Molekulargewichtsbestimmung: Ber. für  $C_{12}H_{18}O_3$ : 210.

Gef. 206.

Die Sedanonsäure ist in Wasser unlöslich; sie wird von Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen, weniger leicht hingegen von Aether und Benzol; in Petroleumäther ist sie auch in der Wärme wenig löslich. Ihre wässrige Ammonsalzlösung giebt mit Kupferacetat eine hellblaue, mit Bleiacetat eine weisse, amorphe Fällung; mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Mit Silbernitrat fällt das Silbersalz als käsiger Niederschlag aus, der sich aus heissem Wasser, wenn das Kochen nicht zu lange fortgesetzt wird, umkrystallisiren lässt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{17}O_3Ag$ .

Procente: Ag 34.07.

Gef. » » 34.16.

Ihre Menge im Oele aus dem »Destillationsrückstand« schätzen wir auf 10 pCt.; im »Nachlauf« kann sie mitunter gegenüber dem Sedanolid vorherrschen.

Die Sedanonsäure ist eine ungesättigte Ketonsäure. In Natriumcarbonat gelöst reducirt sie sofort 2-procentige Permanganatlösung in der Kälte und verbindet sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Das Phenylhydrazon bildet, aus Alkohol krystallisirt, bei 130–131° schmelzende Nadeln, die jedoch sehr unbeständig sind.

Das Oxim,  $C_{12}H_{18}O_2(NO_2)$ , ist dagegen eine sehr schöne, haltbare Verbindung, welche, wie aus der folgenden Abhandlung hervorgeht, uns bei dem weiteren Studium wichtige Aufschlüsse über die Constitution der Sedanonsäure geliefert hat. Man erhält sie durch längeres Digeriren (3 Tage) einer Lösung der Säure (8 g) in Aetznatron (32 g NaOH in 175 ccm Wasser) mit salzsaurem Hy-

<sup>1)</sup> Das Silbersalz ergab folgende Zahlen:

Procente: C 45.36, H 6.01, Ag 32.96.

droxylamin (12 g in 25 ccm Wasser). Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Oxim als weisser krystallinischer Niederschlag heraus, der aus Benzol gereinigt wird. Es bildet weisse, fettglänzende, bei 128° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{19}NO_3$ .

Procente: C 64.00, H 8.44, N 6.22.

Gef. » » 63.60, » 8.56, » 6.68.

Das Sedanonsäureoxim ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Benzol, aus dem es beim Erkalten fast vollständig herausfällt, und schwer löslich in Aether und Petroleumäther.

### 88. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Spaltungsproducte der Sedanonsäure.

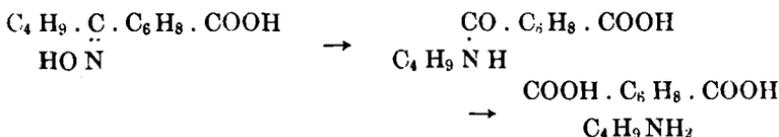
(Eingegangen am 6. März.)

Die Sedanonsäure lässt sich in Form ihres Oxims in sehr eleganter Weise aufspalten und liefert dabei zwei Zersetzungsproducte, deren Constitution mit grosser Sicherheit bekannt ist. Die wichtige, zuerst von Beckmann aufgefundene Umlagerung und Aufspaltung der Ketoxime hat also auch in unserem Falle ihren Dienst nicht versagt.

Wenn man das bei 128° schmelzende Sedanonsäureoxim in concentrirter Schwefelsäure löst, so findet schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade eine Umlagerung statt, die zu einem gleich zusammengesetzten, aber erst bei 171° schmelzenden, neuen Körper führt. Derselbe ist, wie leicht vorauszusehen war, ein substituirtes Säureamid, welches durch verdünnte Schwefelsäure bei 120° leicht hydrolysiert wird. Die Spaltungsproducte sind normales Butylamin und eine nach der Formel  $C_8H_{10}O_4$  zusammengesetzte zweibasische Säure. Diese Thatsachen genügen schon, um die Formel der Sedanonsäure in folgender Weise zu zergliedern:



da die Umlagerung und Spaltung ihres Oxims dadurch leicht verständlich wird:



Die weitere Aufgabe der Untersuchung bestand nun naturgemäss darin, die Constitution der zweibasischen Säure  $C_8H_{10}O_4$  zu ermitteln. Da in der Natur Substanzen mit gestreckter Kohlenstoff-