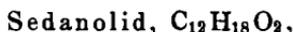


247. Giacomo Ciamician und P. Silber:
 Ueber die Constitution der riechenden Bestandtheile des
 Sellerieöls.

(Eingeg. am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

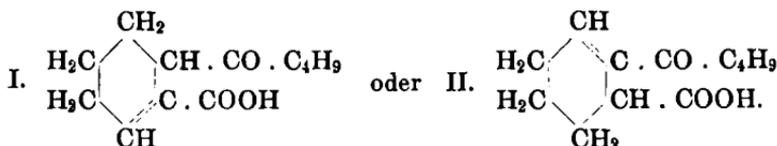
Vor Kurzem ¹⁾ haben wir gezeigt, dass sich aus den hochsiedenden Antheilen des Sellerieöls zwei Verbindungen erhalten lassen, die wir

Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, und Sedanolsäure, $C_{12}H_{20}O_3$, genannt haben. Die letztere Säure geht mit der grössten Leichtigkeit in das entsprechende Lacton, das



über, während die erstere eine beständige Ketonsäure ist.

Aus den Spaltungsproducten des Sedanonsäureoxims haben wir ferner gefolgert, dass, wenn durch die spaltenden Reagentien eine Ringschliessung nicht erst herbeigeführt, die Constitution der Sedanonsäure mit einiger Wahrscheinlichkeit in einer der folgenden Formeln ihren Ausdruck finden wird.



Die weitere Untersuchung, von welcher in den folgenden Abhandlungen ausführlich die Rede ist, hat nun alle Zweifel behoben und hat gezeigt, dass die erste Formel mit allen Thatsachen in guter Uebereinstimmung steht.

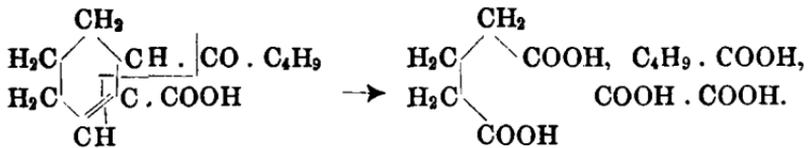
Es ist vor Allem anzuführen, dass die Sedanonsäure selbst beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr keine Veränderung erfährt, während dieses Reagens bekanntlich die Verwandlung ungesättigter Verbindungen in cyclisch gebaute Körper mit Leichtigkeit herbeiführt. Ferner geht die Sedanonsäure durch Reduction mit Natrium und Alkohol in eine nur um vier Wasserstoffatome reichere Alkoholsäure,



über, welche gegen alkalische Permanganat-Lösung beständig ist und daher keine doppelte Bindung enthalten kann. Wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, dass auch bei dieser Reaction eine Ringschliessung erfolgt ist, muss man zugeben, dass die Sedanonsäure nur eine einzige Doppelbindung enthält und mithin ein Cyclohexenderivat darstellt.

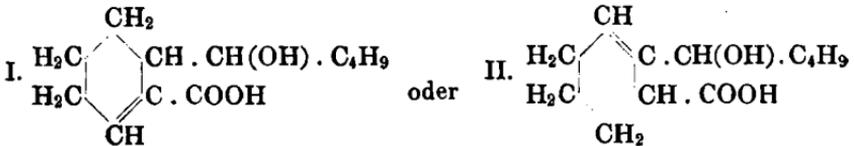
¹⁾ Diese Berichte 30, 492 und 501.

Für die oben angeführte Formel spricht schliesslich auch der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Die Sedanonsäure liefert dabei in anscheinend gleichmolekularen Mengen: Normale Valeriansäure, normale Glutarsäure und Oxalsäure. Diese Spaltung ist mit beiden obigen Formeln verträglich, scheint uns aber namentlich der ersteren das Wort zu reden:

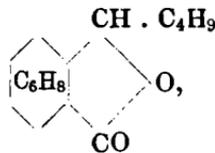


Die Entstehung der normalen Valeriansäure beweist ferner, dass die in der Sedanonsäure enthaltene Butylkette gestreckt ist und dass folglich das bei der Spaltung des Sedanonsäureoxims ¹⁾ sich bildende Amin thatsächlich normales Butylamin sein muss.

Der Vergleich der Zusammensetzung der Sedanon- und Sedanolsäure, führt unwillkürlich zu der Vermuthung, dass diese Verbindungen zu einander in der Beziehung einer Ketonsäure zu der entsprechenden Alkoholsäure stehen, und haben wir daher gleich von Anfang an für die Sedanolsäure und das Sedanolid folgende Formeln in Betracht gezogen:



und



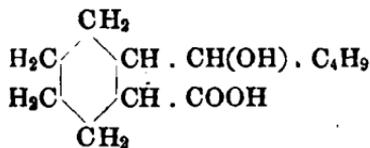
nach welchen das Letztere als ein tetrahydrirtes Butylphtalid aufzufassen wäre. Indessen schienen die ersten Versuche für einen solchen Zusammenhang wenig zu sprechen. Die Sedanonsäure erweist sich gegen Natriumamalgam als sehr beständig, wird nur bei Siedehitze angegriffen und liefert dabei eine anscheinend ölige, mit der Sedanolsäure zwar gleichzusammengesetzte, aber damit nicht identische Säure.

Ungleich erfolgreicher war hingegen der umgekehrte Versuch, aus der Sedanolsäure zu einem bekannten Derivate der Sedanonsäure zu gelangen. Die erstere, welche auch gegen Natriumamalgam beständig ist, lässt sich noch besser, als die Sedanonsäure durch Natrium und

¹⁾ Diese Berichte 30, 504.

Alkohol reduciren. Das Reactionsproduct ist aus beiden Säuren dasselbe, die oben erwähnte gesättigte Alkoholsäure von der Zusammensetzung:
 $C_{12}H_{22}O_3$.

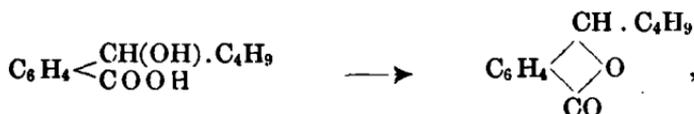
Diese Verbindung, welche nur die folgende Constitution haben kann:



und somit *o*-Oxyamylhexahydrobenzoësäure darstellt, ist der schönste Körper der ganzen Gruppe; sie bildet eine Masse von weissen, wolligen, ungemein voluminösen, feinsten Nadeln, welche bei 131° schmelzen, obschon der Schmelzpunkt zuweilen selbst bei 113—114° und bei 119—120° beobachtet werden konnte. Sie ist ungleich beständiger, als die Sedanolsäure, kann aber beim längeren Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und am besten durch Behandlung mit Acetylchlorid in das entsprechende ölige Anhydrid übergeführt werden, welches, ebenso wie das Sedanolid, namentlich bei grösserer Verdünnung, den charakteristischen Geruch der Sellerie besitzt.

Durch diesen Versuch ist somit der Zusammenhang der Sedanonsäure mit der Sedanolsäure bewiesen und bleibt nur noch die Lage der Doppelbindung in der letzteren unbestimmt. Um auch diese Frage ihrer Lösung entgegenzuführen, haben wir die Sedanolsäure in der Kälte mit 2-procentiger Kaliumpermanganat-Lösung oxydirt. Der Verlauf der Reaction ist in diesem Falle besonders interessant, da sich gleichzeitig zwei verschiedene Prozesse abspielen. Zum grössten Theile wird die Sedanolsäure in die entsprechende aromatische Säure, durch Oxydation der vier additionellen Wasserstoffe, verwandelt, während sie nur zum geringen Theile die Aufspaltung und Oxydation zu aliphatischen Säuren erleidet.

Da die entstehende *o*-Oxyamylbenzoësäure (2¹-Pentylolphenmethylsäure) sich in ihren Eigenschaften von der ursprünglichen hydrirten Säure wenig unterscheidet, und sich noch leichter, als diese in das entsprechende Lacton, das normale Butylphtalid verwandelt, welches ebenfalls einen sellerieartigen Geruch besitzt



so wäre es sehr leicht gewesen, die neue Säure zu übersehen, wenn sie nicht, zum Unterschiede von der Sedanolsäure, sich als perman-

ganatbeständig erwiesen hätte. Die ausserordentliche Bedeutung der von Baeyer'schen Permanganatprobe kann nur der vollständig würdigen, welcher, wie wir, in die Lage kommt, Säuren von verschiedenem Sättigungsgrade von einander unterscheiden und trennen zu müssen. Die neue Säure, $C_{12}H_{16}O_3$, bildet kleine, zu Warzen vereinigte Nadelchen, welche bei $71-72^\circ$ schmelzen. Sie geht, wie gesagt, noch leichter, als die Sedanolsäure in das entsprechende Anhydrid, das Butylphtalid, ein bei $177-178^\circ$ bei 15 mm Druck siedendes Oel über, welches einen sellerieartigen, wenngleich etwas süsslicheren Geruch besitzt. Obwohl in der Kälte gegen Kaliumpermanganat beständig, wird sie bei Wasserbadtemperatur langsam von diesem Oxydationsmittel angegriffen und liefert dabei Phtalsäure und Phenylglyoxylcarbonsäure, $(COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH)$. Die Zugehörigkeit der Sedanol- und Sedanon-Säure zu Derivaten der hydrirten Phtalsäuren wird durch diesen Versuch nochmals bewiesen.

Ausser der *o*-Oxyamylbenzoësäure entsteht bei der Oxydation der Sedanolsäure mit 2-procentiger Permanganat-Lösung in der Kälte eine Reihe aliphatischer Säuren, welche, wie gesagt, von einem gleichzeitig stattfindenden Spaltungsvorgang herrühren. Die Trennung und Erkennung der einzelnen Producte war hier etwas schwieriger, als bei der Oxydation der Sedanonsäure, weil die Gegenwart einer syrupösen Säure die glatte Aufarbeitung sehr erschwerte. Wir konnten jedoch dabei die folgenden Substanzen sicher erkennen: Normale Valeriansäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure.

Die Entstehung dieser Stoffe ist auch in diesem Falle mit beiden Formeln verträglich, welche wir gleich von Anfang an als wahrscheinlich erkannt hatten, und wenn wir für die Sedanolsäure diesmal der zweiten Formel den Vorzug geben möchten, so geschieht dies namentlich in Hinblick auf ihre leichte Verwandlung in die enthydrirte aromatische Oxyamylbenzoësäure. Es ist nämlich bekannt, dass die Δ^2 -Tetrahydrobenzoësäure ¹⁾ sich sehr leicht zu Benzoësäure oxydirt, während die Δ^1 -Tetrahydrobenzoësäure ²⁾ dieses nicht thut.

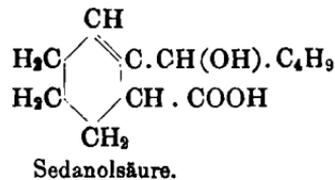
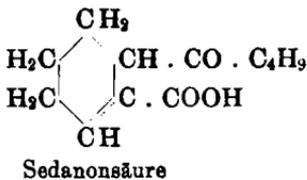


Dies könnte vielleicht der Grund sein, warum sich die Sedanonsäure nicht in die entsprechende Valerylobenzoësäure überführen lässt, während die Sedanolsäure so leicht Oxyamylbenzoësäure liefert.

¹⁾ Aschan, Ann. d. Chem. 271, 272.

²⁾ Aschan, ibid. 271, 245.

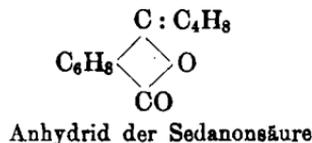
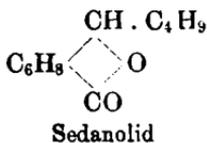
Ohne die Frage als endgültig gelöst betrachten zu wollen, möchten wir daher für die beiden Säuren folgende Formeln als wahrscheinlich hinstellen:



Die erstere wäre somit als *o*-Valeryl- Δ^1 -tetrahydrobenzoësäure, die zweite als *o*-Oxyamyl- Δ^5 -tetrahydrobenzoësäure aufzufassen.

Wir haben schon in unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand hervorgehoben ¹⁾, dass die Sedanonsäure nicht als solche im Sellerieöle vorkommen kann, da sie sich daraus nicht durch kohlen-saure Alkalien ausziehen lässt. Sie entsteht erst beim Kochen des Oeles mit Aetzkali. Da wir bei der Verseifung keine alkoholartige Verbindung erhalten konnten, und auch der ganze Vorgang einem Esterverseifungsprocess wenig entspricht, erscheint die Vermuthung gerechtfertigt, auch in diesem Falle ein Lacton als die im Sellerieöle enthaltene Verbindung zu betrachten, aus dem durch Verseifung die Ketonsäure entsteht. Die Sedanonsäure lässt sich in der That, ähnlich wie die Lävulinsäure, sowohl durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure als namentlich durch Behandlung mit Acetylchlorid in ein nach Sellerieöl riechendes Anhydrid verwandeln. Wir haben zwar das entstehende Product nicht ausführlich untersucht, doch konnten wir feststellen, dass z. B. durch Erhitzen der Sedanonsäure mit Acetylchlorid im Rohr auf 100°, sich dieselbe in eine ölige, in kohlen-sauren Alkalien unlösliche Flüssigkeit verwandelt, die wahrscheinlich ein Acetyl-derivat ist. Dasselbe zerfällt bei der Destillation in Essigsäure und ein nach Sellerie riechendes Oel, welches beim Verseifen mit Kali die Sedanonsäure zurückbildet.

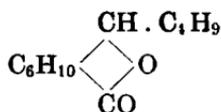
Als riechende Bestandtheile des Sellerieöls könnten daher das Sedanolid und ein z. B. der folgenden Formel entsprechendes Anhydrid der Sedanonsäure



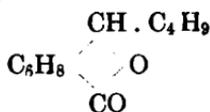
betrachtet werden.

¹⁾ Diese Berichte 30, 493 und 496.

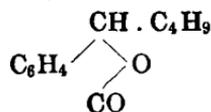
Da nun die verschiedensten in dieser Arbeit erwähnten Stoffe in mehr oder minder ausgesprochenem Maasse Selleriegeruch besitzen:



Hexahydro-

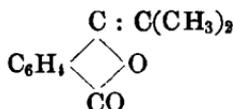


Tetrahydro-

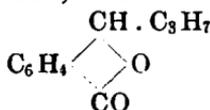


Butylphtalid

erschien es uns der Mühe werth, ein bekanntes Derivat des Phtalides näher kennen zu lernen. Wir haben uns daher nach Roser¹⁾ das Phtalylisopropyliden:



sowie dessen Reductionsproduct, wahrscheinlich:



dargestellt und konnten feststellen, dass namentlich die letztere Verbindung einen an Sellerie erinnernden Geruch wirklich besitzt.

Weitere Untersuchungen über derartige Körper werden wir demnächst veranlassen.

Wir können zum Schlusse die Feder nicht niederlegen, ohne nochmals den Inhabern der Firma Schimmel & Co. in Leipzig unsere Dankbarkeit auszusprechen, da dieselben in zuvorkommendster Weise unsere Arbeit gefördert haben.

Bologna, im Mai 1897.

248. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Sedanonsäure.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn P. Jacobson.)

Wir geben in dieser Abhandlung die auf die Untersuchung der Sedanonsäure bezüglichen Versuche in kurzer Beschreibung wieder.

Reduction mit Natrium und Alkohol

o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure (2¹) Pentylolcyclohexanmethylessäure).

Eine eitelalkoholische Lösung (600 ccm) von Sedanonsäure (6 g) wird mit Natrium im siedenden Wasserbade gesättigt und hierauf, nach Zusatz von Wasser, vom Alkohol befreit. Die alkalische Flüssigkeit scheidet beim Einengen das organische Salz als ölige

¹⁾ Diese Berichte 17, 2776.