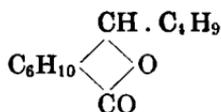
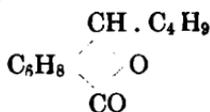


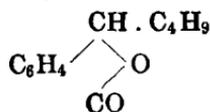
Da nun die verschiedensten in dieser Arbeit erwähnten Stoffe in mehr oder minder ausgesprochenem Maasse Selleriegeruch besitzen:



Hexahydro-

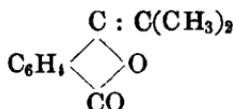


Tetrahydro-

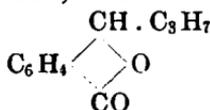


Butylphtalid

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.

bräunlich gefärbte Seife aus, die beim Erkalten erstarrt. Die abgezogene Seife wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Es erfolgt eine milchige Ausscheidung, die mit Aether aufgenommen wurde; der ätherische Auszug liefert schon beim freiwilligen Eindunsten weisse Krystallnadeln, welche beim Zusetzen von Petroläther die Lösung breiartig erfüllen. Auf einem Filter gesammelt und mit Petroläther sorgfältig ausgewaschen, bilden sie eine wollige, weiche, verfilzte Masse. Sie sind gleich analysenrein.

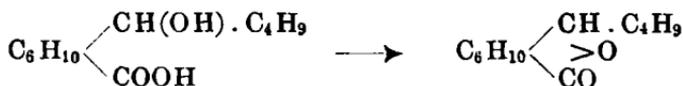
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}O_3$.

Procente: C 67.29, H 10.28.

Gef. » » 67.16, » 10.28.

Die so erhaltene Säure schmolz bei $111-112^{\circ}$, durch Umkrystallisiren aus Essigester konnte der Schmelzpunkt jedoch auf 120° gebracht werden. Die aus Sedanolsäure (siehe nächste Abhandlung) erhaltene Säure gab nach öfterem Umkrystallisiren ein Präparat, welches sogar bei 131° schmolz.

Die neue Säure ist in Aether, Essigester und Benzol löslich, in Petroläther dagegen unlöslich. Ihre Lösung in Natriumcarbonat ist auf 2-procentige Permanganatlösung in der Kälte ohne Einwirkung, die violette Färbung bleibt 24 Stunden lang bestehen. Wie in der vorhergehenden, einleitenden Abhandlung gezeigt wurde, kommt dieser Säure die folgende Formel zu, sie geht daher mit Leichtigkeit in das normale Hexahydrobutylphtalid über.



Sie kann anscheinend beliebig lange aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern, und verträgt auch ein kurzes Aufkochen mit Wasser; beim längeren Sieden macht sich jedoch Selleriegeruch bemerkbar, und die Säure geht theilweise in das Anhydrid über. Diese Verwandlung erfolgt sofort beim Kochen in Eisessiglösung oder durch Lösen in Acetylchlorid. Im letzteren Falle erhält man durch freiwilliges Verdunsten des Reagens ein in kohlen-sauren Alkalien unlösliches, nach Sellerie riechendes, farbloses Oel, welches durch Verseifung mit Aetzkali die ursprüngliche Säure zurückbildet.

Entsprechend ihrer Constitution als Alkoholsäure wird sie von Hydroxylamin nicht angegriffen.

Die bei der Reinigung der schon beschriebenen Oxysäure ablaufenden Aether-Petroläther-Mutterlaugen enthalten noch andere Substanzen, auf die hier nicht eingegangen wird.

Reduction mit Natriumamalgam.

Die Sedanonsäure wird in der Kälte von diesem Reagens nicht verändert. Beim Kochen mit 3-proc. Amalgam erhält man durch Ansäuern und Ausäthern ein dickflüssiges Oel, das wir nicht zum Erstarren bringen konnten. Die so erhaltene Verbindung ist eine um zwei Wasserstoffe reichere Säure und ist nicht permanganatbeständig. Ihre Zusammensetzung, welche der Formel



entspricht, haben wir aus der Analyse des Silbersalzes, einer weissen käsigen Fällung, hergeleitet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{19}AgO_3$.

Procente C 45.14, H 5.95.

Gef. » » 45.38, » 6.52.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation der Sedanonsäure mit Chamäleon verläuft in sehr befriedigender und glatter Weise; die dabei entstehenden Producte sind, wie in der Einleitung erwähnt wurde, norm. Valeriansäure, norm. Glutarsäure und Oxalsäure.

Die eisgekühlte Lösung von 4 g Sedanonsäure in 100 ccm alkalischem (2 g) Wasser entfärbt, beim langsamen Eintragen, 650 ccm einer 2-procentigen Kaliumpermanganatlösung; die rothe Farbe des Reagens bleibt hierauf längere Zeit bestehen. Die von den Manganoxyden ablaufenden Filtrate werden stark eingeeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Dampfströme destillirt. Auf diese Weise kann man alle Baldriansäure entfernen.

Das Destillat wurde in bekannter Weise theils in das Silber und theils in das Calcium-Salz verwandelt. Ersteres hatte die Zusammensetzung des valeriansauren Silbers:

Analyse: Ber. für $C_5H_9AgO_2$.

Procente: Ag 51.67.

Gef. » » 51.83, 52.01, 52.01¹⁾.

Letzteres bewies durch den Krystallwassergehalt, dass wirklich normale Valeriansäure vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}CaO_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.92.

Gef. » » H_2O 6.69.

» Ber. für $C_{10}H_{18}CaO_4$.

Procente: Ca 16.53.

Gef. » » 16.97.

Die bei der Dampfdestillation zurückbleibende saure Flüssigkeit wurde nun wiederholt ausgeäthert. Man erhält so eine krystallinische

¹⁾ Die drei Bestimmungen wurden mit drei verschiedenen Fractionen ausgeführt zum Beweise, dass keine andere flüchtige Säure vorhanden war.

etwas gefärbte Masse, welche in wässriger Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium gefällt wurde. Der in Essigsäure unlösliche Niederschlag ist oxalsaurer Kalk. Das Filtrat enthält nur mehr die norm. Glutarsäure. Noch einmal angesäuert (und ausgeäthert liefert es eine krystallinische braungefärbte Masse, die, nach dem Trocknen, aus Benzol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurde. Wir erhielten so farblose, breite Blätter vom Schmelzpunkt 96—97°. Aussehen und Schmelzpunkt entsprachen völlig jenen eines zum Vergleiche herangezogenen Präparates normaler Glutarsäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_4$.

Procente: C 45.46, H 6.06.

Gef. » » 45.19, H 6.06.

Die drei Säuren, von welchen hier die Rede gewesen, entstehen aus der Sedanonsäure in anscheinend gleichmolekularen Mengen.

Bologna, im Mai 1897.

249. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Sedanolsäure und das Sedanolid.

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

Wie aus der Einleitung hervorgeht, ist für die Erkennung der Constitution der Sedanolsäure wiederum die Reduction mit Natrium und Alkohol und die Oxydation mit Permanganat entscheidend gewesen, wir geben hier eine kurze Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

1) Reduction mit Natrium und Alkohol.

Eine Lösung von 15 g frisch dargestellter Sedanolsäure in 500 cc sorgfältig entwässertem Alkohol wurde anfangs in der Kälte, hierauf auf dem kochenden Wasserbade mit Natrium gesättigt. Die mit Wasser versetzte Lösung giebt, nach Vertreibung des Alkohols und starkem Einengen, eine hellbraune, sehr bald fest werdende Seife, welche sich leicht von der Unterlauge trennen lässt. Die hellgelbe wässrige Lösung der Seife haben wir in guter Eiskühlung vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, bis keine Fällung mehr entstand; letztere, anfangs zähflüssig, erstarrt alsbald krystallinisch und kann leicht abgesaugt werden. Um sie von anhängender Schwefelsäure zu befreien, haben wir die feste Masse in wenig Aether gelöst, die ätherische Flüssigkeit wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium