

schen Produktes, dessen etwas höherer Schmelz- und Siedepunkt sich wohl durch partielle Umwandlung in Benzoëssäure erklären dürfte. —

Auch mit verschiedenen anderen Aldehyden und Ketonen scheint sich Benzoylbromid leicht zu verbinden, am leichtesten mit Aceton, das mit jenem vermischt bald zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Versuche, das Bromid an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung anzulagern, ergaben dagegen ein negatives Resultat; so wurde ein Gemisch von Fumarsäureäther und Benzoylbromid erst einige Stunden auf 100°, nachher auf 160° erhitzt, ohne dass Vereinigung beider Körper stattfand.

462. Rudolph Müller: Ueber Methyläthylelessigsäure und Oxy-myristinsäure im ätherischen Oel der Früchte von *Angelica Archangelica* L.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 28. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ätherischen Oele sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen und haben diese Arbeiten wiederholt zu interessanten Resultaten geführt. Während unter den sauerstoffhaltigen Oelen eine grössere Anzahl ihren Sauerstoffgehalt der Anwesenheit von Aldehyden, Säuren, Ketonen oder auch Phenolen verdankt, sind nur in verhältnissmässig wenigen Oelen zusammengesetzte Aether gefunden worden. Das Oel von *Gaultheria procumbens* stand in dieser Richtung lange isolirt, bis im Jahre 1869 Zincke und später van Renesse fanden, dass das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum Sphondylium* und *giganteum* und von *Pactinaca sativa* zum grössten Theil aus den Essigsäure- und Buttersäureestern des Hexyl- und Oktylalkohols bestehen. Weitere Untersuchungen von Gutzeit und Möslinger¹⁾ lehrten, dass auch ihre Methyl- und Aethylester, sowie auch Ester der Caprinsäure bis zu Laurinsäure vorhanden waren.

Unter solchen Umständen lag es nahe in den ätherischen Oelen anderer Umbelliferen ähnliche Verhältnisse vorauszusetzen. Das Vorkommen der Angelica- und Baldriansäure in der Wurzel von *Angelica Archangelica* L. liess die Anwesenheit dieser Säuren oder ihrer Ester auch in dem ätherischem Oel der Früchte vermuthen, welches bisher noch nicht untersucht worden war. Auf Veranlassung und unter Leitung des Professors Poleck trat ich an diese Untersuchung heran

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 344 und 185, 26.

und habe deren Resultate in meiner Inaugural-Dissertation¹⁾ verwerthet.

Das ätherische Oel dieser Früchte, cr. 1.25 kg, war von dem Hause Gehe & Co. in Dresden in zwei verschiedenen Portionen bezogen, von denen die erstere ein Oel früherer Bereitung, die letztere dagegen frisch destillirt worden war.

Das ältere Oel war braun, etwas dickflüssig und besass das spec. Gewicht 0.9086, während das frisch destillirte Oel von bernsteingelber Farbe, dünnflüssiger war und ein spec. Gewicht von 0.8549 bei 15° C. besass. Dieses letztere Oel lenkte in 200 mm langem Rohre den polarisirten Lichtstrahl 46° nach rechts ab, sein mit Hilfe des Abbé'schen Refraktometers bestimmtes Lichtbrechungsvermögen war 1.4855. Beide Oele reagirten schwach sauer und waren sauerstoffhaltig. Das ältere Oel enthielt im Mittel mehrerer Analysen 5 pCt., das frisch destillirte 10 pCt. Sauerstoff. Es stellte sich jedoch bei der weiteren Untersuchung und Trennung der näheren Bestandtheile des Oels heraus, dass das frisch destillirte Oel reicher an dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil, während das ältere Oel ärmer daran war, aber das bei der Temperatur von 170° erhaltene Destillat eine ungleich sauerstoffreichere Verbindung enthielt, wodurch sich die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unzweifelhaft documentirte, welche sich auch in der dickflüssigen Beschaffenheit des Oels, der beginnenden Verharzung aussprach.

Bei der fraktionirten Destillation, der Behandlung mit Kaliumhydroxyd u. s. w., verhielten beide Sendungen sich ziemlich gleich, bemerkenswerthe Unterschiede waren wenigstens nicht zu constatiren.

Die fraktionirte Destillation führte bezüglich der Trennung des sauerstofffreien Bestandtheils von dem sauerstoffhaltigen des Oels nicht zum Ziel. Von den zehn Fraktionen des frisch bereiteten Oels waren die grössten Mengen überdestillirt zwischen 176—280°, und zwar 9 pCt. bei 174—176°, 22 pCt. bei 176—178°, 16 pCt. bei 178—182°, 19 pCt. bei 182—200°, 15 pCt. zwischen 240—280°, 1.6 pCt. bei 300°, wobei das Oel sich zu zersetzen begann und 11 pCt. eines theerartigen Rückstandes zurückliess. Bei einer wiederholten Fraktionirung des zwischen 174—182° übergegangenen Destillats wurden acht Fraktionen aufgefangen, von denen die drei ersten schwach sauer reagirten, die weiteren fünf neutral, alle Fraktionen aber sauerstoffhaltig waren, wie aus der Analyse jeder einzelnen Fraktion hervorging. Der Sauerstoffgehalt schwankte zwischen 4.5 und 7.86 pCt. Unter solchen Umständen konnte von einer Trennung der näheren Bestandtheile des Oels durch fraktionirte Destillation nicht die Rede sein.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Breslau 1880.

Dagegen wurde diese Trennung durch mehrtägiges Erhitzen sämtlicher Fraktionen mit alkoholischer Kalilösung im Wasserbade mit Rückflussekühler ermöglicht. Nach vollendeter Einwirkung wurde Kohlensäure eingeleitet, der Alkohol zum grössten Theile abdestillirt, der Destillationsrückstand mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und dann das aufschwimmende Oel, ein Terpen, durch einen Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt. Letztere wurde zur Trockne verdampft, das trockne Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei ein unverkennbarer Geruch nach Baldriansäure auftrat, und die Säure durch Wasserdämpfe überdestillirt.

Die reine Säure war eine farblos-ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaktion und an Baldriansäure erinnerndem Geruch. Sie löste sich wenig in Wasser und blieb auch in einer Kältemischung flüssig. Bei der geringen Menge von wenigen Gramm konnte der Siedepunkt nicht mit Sicherheit bestimmt werden, er schien zwischen 170—176° zu liegen.

Die Analyse der freien Säure verschiedener Bereitung, ihres Silber- und Barytsalzes liess keinen Zweifel, dass eine Säure von der Zusammensetzung der Baldriansäure vorlag.

0.2984 g Säure gaben 0.2682 g Wasser und 0.6254 g Kohlensäure.

0.3847 g Säure anderer Bereitung gaben 0.3304 g Wasser und 0.7921 g Kohlensäure.

In 100 Theilen daher:

	I	II	Berechnet auf Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$
C	57.16	56.15	59.01 pCt.
H	9.99	9.54	9.80 -
O	32.85	34.31	31.19 -

Die vorstehenden Zahlen lassen erkennen, dass die zur Analyse verwandte Säure nicht reine Baldriansäure, sondern ein Gemisch dieser mit veränderlichen Mengen ihres Hydrats ist, im ersteren Falle ein Gemisch von 5 Molekülen $C_5H_{10}O_2$ und ein Molekül $C_5H_{10}O_2 + H_2O$, welches in 100 Theilen enthält:

C	57.14 pCt.
H	9.84 -
O	33.02 -

Die Säure der zweiten Analyse entspricht einem Gemisch von drei Molekülen $C_5H_{10}O_2$ und einem Molekül $C_5H_{10}O_2 + H_2O$.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure mit Natriumcarbonat übersättigt, die Lösung verdampft und der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des Alkohols durch Destillation wurde die wässrige Lösung des reinen Natronsalzes mit Silbernitrat gefällt.

Der zuerst flockige, nach kurzer Zeit körnige Niederschlag erschien nach dem Auswaschen und Trocknen bei Abschluss des Lichtes als ein blendend weisses Pulver.

- 1) 0.3517 g Silbersalz gaben 0.1489 g H_2O und 0.3881 g CO_2 .
- 2) 0.3324 g gaben 0.1734 g Ag.
- 3) 0.2225 g - 0.1148 g -
- 4) 0.2184 g - 0.1125 g -

Hieraus ergibt sich nachstehende Zusammensetzung:

	Gefunden				Berechnet für $C_5H_9AgO_2$
	1.	2.	3.	4.	
C	30.09	—	—	—	28.70 pCt.
H	4.70	—	—	—	4.30 -
O	—	—	—	—	15.33 -
Ag	—	52.17	51.60	51.51	51.67 -

Das Baryumsalz wurde direkt durch Sättigung der freien Säure mit Barytwasser erhalten. Es bildete nach dem Abdampfen und Trocknen im Exsiccator eine gummöse Masse, welche auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure keine Spur einer Krystallisation erkennen liess. Dieses eigenthümliche Verhalten war um so auffallender, als keine Baryumverbindung der drei bekannteren Baldriansäuren, der normalen, der Isopropylelessigsäure und der Trimethylelessigsäure demselben entsprach.

Dagegen war früher bereits durch Schmidt und Berendes ¹⁾ nachgewiesen worden, dass das Baryumsalz der durch Reduktion der Methylcrotonsäure erhaltenen Baldriansäure ein amorphes Baryumsalz gebe. Die gleichen Angaben über die amorphe Baryumverbindung der isomeren Methyläthylelessigsäure machte später Sauer ²⁾ und in neuester Zeit Schmidt ³⁾ bezüglich des nicht krystallisirbaren Baryumsalzes der aus Angelicasäure erhaltenen Baldriansäure, deren Identität mit der Methyläthylelessigsäure er gleichzeitig nachwies.

Die Uebereinstimmung dieser Angaben mit dem Verhalten der hier in Frage stehenden Baryumverbindung lassen es gerechtfertigt

erscheinen, sie als das Salz der Methyläthylelessigsäure

$$\begin{array}{c} CH_3C_2H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

anzusprechen.

0.7930 g des bei 110° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.4621 g $BaCO_3$.

¹⁾ Diese Berichte X, 885.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 257.

³⁾ Schmidt, Beiträge zur Kenntniss der Methylcrotonsäure und Angelicasäure, Festschrift der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle 1879.

Dies entspricht:

	Gefunden	Berechnet auf $(C_8H_9O_3)_2Ba$
Ba	40.52	40.41 pCt.

Die Arbeiten der genannten Forscher geben gleichzeitig eine Erklärung des auffälligen Fehlens der Angelicasäure in dem ätherischen Oel der Früchte von *Angelica Archangelica*, während diese Säure schon 1842 von Bucher aus der Wurzel dieser Pflanze dargestellt wurde. Später zeigte Demarcay ¹⁾ den leichten Uebergang dieser Säure in die isomere Methylcrotonsäure und in neuerer Zeit Schmidt die Ueberführung der letzteren Säure in Methyläthylelessigsäure.

Diese Verhältnisse stellen die nahen Beziehungen der Angelicasäure zur Methyläthylelessigsäure ausser Zweifel und erklären das interessante Vorkommen dieser letzteren Säure in den Früchten der *Angelica Archangelica*, während alle Versuche, Angelicasäure darin nachzuweisen, resultatlos verliefen. Die saure Reaktion des Oels scheint darauf zu deuten, dass die Methyläthylelessigsäure im freien Zustande darin enthalten ist.

Feste, nicht flüchtige Säure.

Die schwer und die nicht flüchtigen Rückstände von der fraktionirten Destillation des Angelicaöls wurden mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde Kohlensäure eingeleitet, der Alkohol abdestillirt und der trockne, braune Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Nach Uebersättigung dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich nach dem Erkalten auf der Oberfläche eine feste Masse ab. Durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonatlösung, Abscheiden durch Schwefelsäure und oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde diese Substanz in reinem Zustande erhalten.

Diese Säure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 51° C. schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol lösen und in dieser Lösung sauer reagieren.

Es wurden Säuren verschiedener Darstellung aus älterem und frisch destillirtem Oele im Sauerstoffstrom verbrannt.

- 1) 0.151 g gaben 0.162 g H_2O und 0.3806 g CO_2 .
- 2) 0.2054 g - 0.2207 g - - 0.5211 g -
- 3) 0.1141 g - 0.1204 g - - 0.2878 g -
- 4) 0.1112 g - 0.1164 g - - 0.2799 g -

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{14}H_{28}O_3$.

¹⁾ Compt. rend. 88, 906.

In 100 Theilen gefunden:

	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_{28}O_3$
	1.	2.	3.	4.	
C	68.74	69.17	68.80	68.67	68.85 pCt.
H	11.92	11.94	11.72	11.63	11.48 -
O	19.34	18.89	19.48	19.70	19.67 -
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

Eine Säure von der empirischen Formel $C_{14}H_{28}O_3$ entspricht einem Gliede der Milchsäurereihe und zwar der bis jetzt nicht bekannten Oxymyristinsäure.

Durch die Untersuchung der Salze und des Benzoylderivates wurde diese Voraussetzung bestätigt und die Säure als eine einbasische, zweiatomige Säure charakterisirt.

Das Kaliumsalz wurde durch Sättigung der freien Säure mit alkoholischem Kali und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in warzenförmigen Aggregaten erhalten.

Das Salz löste sich etwas schwer in kaltem, dagegen sehr leicht in heissem Wasser. Die Lösung reagirte neutral, schäumte beim Schütteln, machte die Haut schlüpfrig und erstarrte bei einer gewissen Concentration zu einer Gallerte. Durch Kochsalz und Kaliumcarbonat wurde das Salz aus seiner Lösung gefällt, es verhielt sich also ganz wie eine Seife. Die Lösung wurde gefällt durch Calcium-, Baryum-, Zink-, Blei-, Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Eisensalze.

1) 0.2148 g des Salzes verloren bei 110° C. 0.012 g H_2O .

2) 0.2148 g gaben 0.0642 g Kaliumsulfat.

Es entspricht dies der Zusammensetzung $C_{14}H_{27}KO_3 + H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.99	5.59 pCt.
K	13.02	13.43 -

Das Silbersalz wurde durch Fällung des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Silbernitrat als ein weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, welcher sich am Licht bald schwärzte. Das Salz wurde bei Ausschluss des Lichtes im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

1) 0.6132 g Silbersalz gaben 0.1878 g Ag.

2) 0.2885 g - - 0.0855 g Ag.

3) 0.4350 g - - 0.3101 g H_2O u. 0.7601 g CO_2 .

	Gefunden			Berechnet anf $C_{14}H_{27}AgO_3$
	1.	2.	3.	
C	—	—	47.65	47.86 pCt.
H	—	—	7.92	7.69 -
O	—	—	—	13.67 -
Ag	30.62	29.64	—	30.76 -

Das Calciumsalz wurde durch Fällen des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium als ein weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser merklich, in heissem Wasser völlig löslich ist und sich beim Erkalten aus dieser Lösung in mikroskopischen, zu Nadeln vereinigten Büscheln ausscheidet.

0.1528 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.0165 g CaO.

	Gefunden	Berechnet auf $(C_{14}H_{27}O_3)_2Ca$
Ca	7.60	7.72 pCt.

Das Baryumsalz wurde in analoger Weise als ein weisser, flockiger, in kaltem und heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten.

0.5785 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.1762 BaCO₃.

	Gefunden	Berechnet auf $(C_{14}H_{27}O_3)_2Ba$
Ba	21.62	21.99 pCt.

Das Bleisalz wurde aus dem Kaliumsalz durch normales Bleiacetat als ein weisser, flockiger, in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt.

0.5237 g des bei 110° getrockneten Salzes lieferten 0.2327 g PbSO₄.

	Gefunden	Berechnet auf $(C_{14}H_{27}O_3)_2Pb$
Pb	30.55	29.87 pCt.

Das Kupfersalz, durch Zersetzung des Kaliumsalzes durch Kupfersulfat erhalten, ist ein grüner, voluminöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

0.5467 g des Salzes gaben 0.073 g CuO.

	Gefunden	Berechnet auf $(C_{14}H_{27}O_3)_2Cu$
Cu	10.66	11.53 pCt.

Hier trat beim Glühen durch Herausspritzen ein kleiner Verlust ein.

Die sämtlichen Analysen der Salze dieser Säure lassen keinen Zweifel bezüglich ihrer Basicität. Die Einführung der Benzoylgruppe in ihre Molekel stellt diese Säure in die Milchsäurereihe.

2.5 g der Säure wurden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid eingeschmolzen und im Wasserbade einige Stunden erhitzt. Die Säure schmolz mit dem Benzoylchlorid zu einer anfangs nur gelben, bei längerer Einwirkung jedoch dunkel gefärbten Flüssigkeit, während sich gleichzeitig Gasblasen entwickelten. Beim Öffnen der Röhre entwich unter hohem Druck Salzsäure, der Rückstand war rehbraun und krystallinisch. Er war in kaltem Alkohol fast unlöslich und löste sich auch in heissem Alkohol schwer. Beim Erkalten

schied sich die neue Säure in Gestalt kleiner, weisser Blättchen aus, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren völlig rein erhalten wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 68° C., sie reagirt in alkoholischer Lösung stark sauer.

- 1) 0.2068 g der Säure gaben 0.1857 g H_2O u. 0.5463 g CO_2 .
 2) 0.1715 g - - - 0.1567 g H_2O u. 0.4571 g CO_2 .

	Gefunden		Berechnet auf $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$
	1.	2.	
C	72.41	72.05	72.67 pCt.
H	9.19	9.97	10.14 -
O	18.39	17.98	17.19 -

Der Rest der Säure wurde in schwach alkoholischer Lösung durch Natriumcarbonat in das Natronsalz übergeführt. Beim Abdampfen schied es sich in weissen Flocken auf der wässrigen, überschüssiges Natriumcarbonat enthaltenden Lösung ab. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Lösen in heissem, absoluten Alkohol wurde es gereinigt. Die Lösung war neutral. Silbernitrat fällte daraus einen weissen, am Licht sich schwärzenden Niederschlag. Er wurde bei Ausschluss des Lichts im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.1728 g des Silbersalzes gaben 0.040 g Ag.

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_{14}\text{H}_{26}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{AgO}_3$
Ag	23.19	23.73 pCt.

Mangel an weiterem Untersuchungsmaterial, welches bei der Reinigung der festen Säure sich sehr vermindert hatte, gestattete keine weiteren Analysen. Doch geht aus der Entstehung und der Zusammensetzung der Säure und ihres Silbersalzes zweifellos hervor, dass hier Benzoyloxymyristinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{O}_3$, vorliegt und dass daher die feste Säure des Angelikaöls als ein Glied der Milchsäurereihe und zwar als das bisher unbekannte, jetzt höchste Glied dieser Reihe anzusehen ist. Ob die Säure frei oder gebunden in dem Oel vorhanden ist, muss vorläufig unentschieden bleiben, da die Kostbarkeit des *Oleum Angelicae* — es war bereits mehr als ein Kilogramm verbraucht worden — die Fortsetzung der Arbeit zur Zeit hinderte.

Der sauerstofffreie Bestandtheil des Oels.

Das den grössten Theil der Substanz des Oels bildende Terpen war im reinen Zustande eine farblose, neutrale Flüssigkeit von citronenähnlichem Geruch und einem specifischen Gewicht von 0.8487. Sie besass ein Brechungsvermögen von 1.481 und einen Siedepunkt von 172.5° C.

Die Zusammensetzung und Molekulargrösse entsprach der Formel $C_{10}H_{16}$.

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	
C	87.40	87.86	87.40	88.23 pCt.
H	11.97	11.79	12.11	11.77 -

Die gefundene Dampfdichte betrug 63.9, welche allerdings die berechnete Zahl 68 nicht erreicht, jedoch über das Molekulargewicht des Terpens nicht in Zweifel lässt.

Die Versuche zur Darstellung eines Terpenhydrats und einer salzsauren Verbindung von constanter Zusammensetzung verliefen resultatlos.

Dagegen repräsentirte das Terpen unter gleichzeitiger Oxydation einen kräftigen Ozonträger. In einer nicht ganz gefüllten und mit einem Kork verschlossenen Flasche längere Zeit dem Licht ausgesetzt, hatte es eine stark saure Reaktion angenommen und zeigte alle Reaktionen eines kräftig ozonisirten Terpentins, während der Kork völlig gebleicht war. Zur Identificirung wurde die entstandene Säure durch anhaltendes und wiederholtes Schütteln mit Wasser in dieses und durch Behandeln mit Bleihydroxyd in das Bleisalz übergeführt. Nach dem Abdampfen entstanden stark glänzende, spiessige, etwas gelb gefärbte Krystalle, welche alle Eigenschaften des ameisensauren Bleis besaßen. Sie waren in Wasser schwer löslich, entwickelten mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und mit Alkohol und Schwefelsäure den charakteristischen Geruch des Ameisensäureäthylesters.

0.2555 g des nicht völlig reinen Bleisalzes lieferten 0.1876 g PbO . Dies entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Pb	68.14	69.69 pCt.

Der gefundene Bleigehalt ist zwar etwas niedriger als der berechnete, doch bestätigt er lediglich die schon aus den Reaktionen beivorgehende Identität des Salzes mit dem ameisensauren Blei.

Die Oxydation des Terpens mit Salpetersäure und mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde zwar in Angriff genommen und schien einen analogen Verlauf zu nehmen, wie beim Terpentins, doch musste aus verschiedenen Gründen die Untersuchung der Oxydationsprodukte auf eine spätere Zeit verschoben werden.

Breslau, Laboratorium des Professor Poleck.