

Zum Schluss der vorliegenden Mittheilung möchten wir nicht unterlassen, an dieser Stelle der bereitwilligen Unterstützung, die uns Hr. Felice Giordani bei Ausführung der Analysen zu Theil werden liess, zu gedenken.

Bologna, im Mai 1896.

323. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Angelica-Oel.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Das Oel von Angelica Archangelica ist schon einige Male Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Müller<sup>1)</sup> und gleichzeitig Nandin<sup>2)</sup> untersuchten das Oel aus den Früchten; Müller entdeckte neben einer Valeriansäure in dem schwer flüchtigen Antheil des Oels die Oxymyristinsäure. Auch ein bei 172° siedendes Terpen war er im Stande zu isoliren. Dasselbe Terpen wurde dann später noch von Beilstein und Wiegand<sup>3)</sup> in dem Oel aus der Wurzel von Angelica Archangelica nachgewiesen. Nach letzteren Forschern besteht das ätherische Oel der Angelicawurzel fast ausschliesslich aus Terpenen oder enthält nebenbei nur geringe Mengen von Oxydationsproducten dieser Terpene.

Die höheren, schwer flüchtigen, bei der Destillation des Angelicawurzelöls im Grossen abfallenden Antheile sind bisher noch niemals näher untersucht worden. Da durch das freundliche Entgegenkommen des bekannten Leipziger Hauses Schimmel & Co., dem wir auch hier noch unseren Dank aussprechen wollen, uns eine gewisse Menge dieses Wurzelölnachlaufs zur Verfügung stand, haben wir Hrn. Felice Giordani unter unserer Aufsicht mit der näheren Untersuchung dieses Nachlauföls beauftragt und theilen hier in aller Kürze seine hierbei erhaltenen Resultate mit.

Wir wollen hier gleich bemerken, dass, neben einigen in untergeordneter Menge vorkommenden Körpern, die Hauptmenge des ganzen von uns untersuchten Oels wesentlich aus einem hoch siedenden Terpen und aus einer Oxsäure von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{30}O_3$  bestand. Diese Oxypentadecylsäure, die nicht im freien Zustand in dem Oel enthalten ist, sondern erst bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht, ist ein nächst höheres Homologes der von R. Müller seinerzeit im Angelicäöl entdeckten Oxymyristinsäure.

Der zur Untersuchung verwandte Oelnachlauf stellte eine dicke, dunkel bernsteinbraun gefärbte Flüssigkeit dar, von einem auf die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2476. <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 39, 114 u. 406.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 1741.

Dauer nicht gerade angenehmen, entfernt an Moschus erinnernden Geruch. Er besass neutrale Reaction und war, als wir ihn erhielten, völlig klar. Durch ruhiges Stehen an einem kühlen Ort während des verflossenen Herbstes hatte sich am Boden der Flasche ein Absatz, bestehend aus feinen und äusserst voluminösen Krystallblättchen, abgeschieden. Dieselben, durch eine Filtration von dem Oel getrennt und dann auf Thonplatten abgesaugt, betrugen im Ganzen nur ca. 2 g und wurden öfter aus Aether und zuletzt aus Alkohol umkrystallisiert. Die sehr kleinen, schwach gelblichweissen, bei 74—77° schmelzenden Schüppchen von neutraler Reaction ergaben bei der Analyse einen Befund von 73.13 pCt. C und 11.72 pCt. H. Aus Mangel an Material mussten wir leider auf eine weitere Untersuchung verzichten.

Wir schritten nun sogleich zur Verarbeitung des von obigen Krystallen durch Filtration erhaltenen Oels. Durch eine Probedestillation in *vacuo* mussten wir uns indessen sehr bald überzeugen, dass an eine Trennung auf diesem Wege nicht zu denken war. Die einzelnen Fractionen (bei 20 mm) 125—156°, 156—193°, 193—230° stellten ein sehr complicirtes Gemisch dar, und einen irgendwie constanten Siedepunkt waren wir auch bei nochmaliger Wiederholung der Destillation der einzelnen Fractionen nicht zu beobachten im Stande. Es wurde daher das ganze Oel, ohne indessen auf einzelne Fractionen Rücksicht zu nehmen, einer Destillation in *vacuo* unterworfen und das erhaltene wenig gefärbte Destillat zu der weiter unten zu beschreibenden Verseifung mit alkoholischem Kali verwandt.

Bei dieser Destillation, die im Metallbad und unter ca. 20 mm Druck ausgeführt wurde, trat gegen Schluss bei 230° Zersetzung ein, kenntlich am Auftreten von dichten weissen Dämpfen und von einigen Tropfen Wasser in der Vorlage. Der im Kolben bleibende braune, sehr zähe Rückstand zeigte nach mehrfätigem Stehen Neigung zur Krystallisation. Durch systematisches Lösen desselben anfangs in warmem Aether, dann in Petroläther gelang es nach jedesmaligem Absaugen, die beim Erkalten abgeschiedene feste Masse von dem begleitenden Oel möglichst zu trennen. Zum Schluss krytallisierten wir dieselbe wiederholt aus Alkohol unter Zugabe von Thierkohle um und erhielten so weisse, mit einem Stich nach gelblich gefärbte Schüppchen vom Schmp. 68—70° und von neutraler Reaction, die bei der Analyse einen Befund von 74.69 pCt. C und 11.55 pCt. H ergaben.

Sowohl die jetzt, wie die früher beschriebenen, durch längeres Stehen freiwillig aus dem ursprünglichen Oel abgeschiedenen Krystalle scheinen, trotz der scheinbar grossen Differenz in der Analyse, in sehr naher Beziehung zu einander zu stehen. Beide Körper sind ihrem Verhalten nach wohl als Anhydride einer Oxsäure anzusprechen und verdanken wahrscheinlich ihre Bildung der hohen

Temperatur bei der Destillation. Es ist aber wohl möglich, dass in beiden Fällen, bedingt durch den Mangel an Material und durch die schwierige Reinigung, noch nicht völlig reine Präparate zur Analyse gelangten, so dass wir die Analysenzahlen nur einfach anführen möchten, ohne indessen weitere Folgerungen daran zu knüpfen.

Die Verseifung des einmal destillirten Oels mit alkoholischem Kali führten wir in der Weise aus, dass wir eine Lösung von 25 g Kali in 125 cem gewöhnlichem Alkohol und 46 g Oel erhitzen. Der Kolbeninhalt färbt sich sogleich braun und wird nach 3 stündigem Kochen der Destillation auf dem Wasserbad unterworfen. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols so entfernt ist, wird der Kolbeninhalt mit heissem Wasser genügend verdünnt und durch ein nasses Filter filtrirt. So gelingt es am einfachsten, ein auf der Oberfläche der alkalischen Lösung schwimmendes braunes Oel von der ersteren zu trennen. Ungleich weniger vortheilhaft erwies sich hingegen eine Destillation des ganzen Verseifungsprodukts mit Wasserdampf, da dieselbe, bis alles Oel übergegangen war, sehr lange fortgesetzt werden musste. Das aus 46 g Angelicaöl so erhaltene, mit alkoholischem Kali nicht verseifbare, destillirte Oel betrug 18 g; bei der fractionirten Destillation sott es zwischen 240—270° und zeigte den charakteristischen Geruch der höheren Terpene. Wir haben von einer weiteren Untersuchung dieses Productes Abstand genommen und unser Hauptaugenmerk vielmehr auf die Untersuchung der von obigem Oel getrennten alkalischen Lösung gerichtet.

Letztere wurde unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und nachdem die schmutzig-gelb sich abscheidende, anfangs butterweiche Masse durch mehrstündigtes Stehen eine mehr feste Consistenz angenommen batte, wurde sie aufs Filter gebracht, kurz nachgewaschen, und dann zwischen Leinwand scharf abgepresst. Die Waschwässer von dieser Abscheidung, die einen starken Geruch nach den höheren Fettsäuren besassen, wurden einige Male ausgeäthert. Der Aetherrückstand, aus einem braun gefärbten Oel bestehend, wurde mit kohlensaurem Natron neutralisiert und diese Lösung ihrerseits wieder mit Aether behandelt.

Auf diese Weise gelingt es, die Natronsalzlösung von einer geringen phenolartigen Verunreinigung zu trennen. Sie wurde jetzt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die so in Freiheit gesetzte Säure mit Wasserdampf übertrieben.

Ein geringer Theil dieses Destillats wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisiert und die concentrirte Salzlösung mit Silbernitrat gefällt. Die käsige weisse Fällung gab bei der Analyse einen für Valeriansäure gut stimmenden Silbergehalt.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9O_2Ag$ .

Procente: Ag 51.67.

Gef.      »      » 51.77.

Der grössere Theil der Säurelösung wurde hingegen durch Absättigung mit kohlensaurem Kalk in das Kalksalz übergeführt; dasselbe, aus fettglänzenden Schuppen bestehend, die in kaltem Wasser löslicher als in heissem sind, krystallisierte mit 5 Mol. Wasser, die es beim Trocknen auf 115—120° verlor.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ .

Procente: H<sub>2</sub>O 27,10,

Gef.      »      »      27.68.

Die Kalkbestimmung hingegen ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_5H_9O_2)_2Ca$ .

Procente: CaO 23,14.

Gef. » » 23.54.

Da der Wassergehalt des Kalksalzes der verschiedenen Valeriansäuren für dieselben sehr charakteristisch ist und ein Kalksalz mit 5 Mol. Wasser nur die Trimethyllessigsäure und die Methyläthylessigsäure aufweisen, da von diesen beiden letzteren aber das Vorkommen der Methyläthylessigsäure in dem Angelicaöl bereits nachgewiesen wurde, ist es sehr gerechtfertigt, das vorliegende Salz als Methyläthylessigsäuren Kalk anzusprechen.

Die oben erwähnte, aus dem ursprünglichen Verseifungsproduct auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene feste, scharf abgepresste Säure wurde aus Aether unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert. Nach viermaliger Krystallisation gelingt es leicht, dieselbe völlig rein in Gestalt kleiner weisser sternförmig gruppirter Nadelchen vom Schmp.  $84^{\circ}$  zu erhalten. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_3$  gut übereinstimmen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{30}O_3$ .

Procente: C 69.76, H 11.63.

Gef. » » 69.53, 70.03, 69.60, 69.54, » 11.61, 11.64, 11.61, 11.62.

Die Oxypentadecylsäure, der Menge nach das Hauptprodukt des ganzen von uns untersuchten Oelnachlaufs ausmachend, ist in demselben nicht im freien Zustande vorhanden, sondern wahrscheinlich in Gestalt von Aether oder einer anderen Verbindung enthalten, denn nach dem Schütteln des ursprünglichen Oels mit einer 5 prozentigen Kalilösung gelang es uns nicht, die Säure in der Kalilösung nachzuweisen. Die Säure, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Essigäther, Aceton, Benzol, ist unlöslich in Wasser, sowohl kaltem wie warmem, und nur sehr schwer löslich in Petroläther. Als bestes Krystallisierungsmittel erwies sich gewöhnlicher Aether.

Beim Erhitzen unter Druck mit verdünnter Schwefelsäure wird die Oxypentadecylsäure nicht angegriffen.

Zur weiteren Bestätigung der Formel stellten wir noch das Baryumsalz dar. Eine warme alkoholische Säurelösung wurde mit

alkoholischem Ammoniak genau neutralisiert; das beim Erkalten herausfallende Ammonsalz stellt eine weisse gallertartige Masse dar. Die heiße Lösung des letzteren, mit Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt, lässt ein weisses, schweres Pulver fallen, das auf dem Filter mit Wasser genügend gewaschen, getrocknet und dann noch mit Aether, um Spuren von freier Säure zu entfernen, behandelt wurde. Die Baryumbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_{15}H_{29}O_3)_2Ba$ .

Procente: Ba 21.04.

Gef.      »      » 20.87.

Das Acetylproduct, die Acetyloxypentadecylsäure, erhielten wir durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure. Nach Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids wurde der Kölbcheninhalt mit Wasser versetzt und die weisse flockige Masse mit Wasser genügend ausgewaschen. Nach dem Trocknen aus Petroläther umkristallisiert, erhielten wir die Verbindung in Gestalt leichter perlmuttenglänzender, bei  $59^{\circ}$  schmelzender Schüppchen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{29}(C_2H_3O)O_3$ .

Procente: C 68.00, H 10.66.

Gef.      »      » 68.00, » 10.72.

Jod- und Bromwasserstoffsäure wirken leicht auf die Oxypentadecylsäure ein unter Substitution des Hydroxyls durch das entsprechende Halogen. Ein Versuch, durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung von der Bompentadecylsäure zur entsprechenden fetten Säure,  $C_{15}H_{30}O_2$ , zu gelangen, verlief erfolglos, indem Oxypentadecylsäure zurückerhalten wurde. Wir geben im Nachfolgenden noch eine kurze Beschreibung der beiden Halogenpentadecylsäuren.

Brompentadecylsäure wird erhalten durch Erhitzen von Oxypentadecylsäure mit der 5fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr während 15 Stunden im Wasserbad. Die aus der Bromwasserstoffsäure abgeschiedene fettglänzende, gelbliche Säuremenge wird nach dem Trocknen über Aetzkali mehrere Male aus Petroläther umkristallisiert und werden so kleine weisse perlmuttenglänzende Schuppen vom Schmp.  $65^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{29}BrO_2$ .

Procente: Br 24.92.

Gef.      »      » 24.12.

Jodpentadecylsäure. Beim Zufügen einer Eisessig-Jodwasserstoffsäure (40 pCt.) zu fein gepulverter Oxypentadecylsäure erfolgt nach einigem Schütteln leicht völlige Lösung, aus derselben scheiden sich jedoch nach kurzem Stehen die Krystalle der neuen Säure ab. Dieselben werden filtrirt, mit schwefliger Säure gewaschen und nach

dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen Krystalle gleichen im Aussehen der vorigen Säure und schmelzen bei 78—79°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{39}JO_2$ .

Procente: J 34.51.

Gef.        »        » 35.00.

---

Berichtigungen.

Jahrgang 29, Heft 9, Ref. S. 472, Z. 15 u. 7 v. u. lies: »A. G. Green und R. Jansen, Clayton bei Manchester« statt »A. G. Green und R. Clayton in Manchester«.

- » 29,    » 9, S. 1455, Z. 10 v. o. lies: »Propanal, Methylpropanal, Paraäthanal, Phenylmethanal« statt »Paraäthanal, Propanal, Methylpropanal, Phenylmethanal«.
  - » 29,    » 9, S. 1456, Z. 10 v. o. lies: »0.02« statt »2.02«.
  - » 29,    » 9, S. 1536, Z. 22 v. o. lies: »Aethylalkohol und Wasser« statt »Methylalkohol und Wasser«.
  - » 29,    » 9, S. 1536, Z. 24 v. o. lies: »Aethylalkohol« statt »Methylalkohol«.
-