XXXVIII.

Ueber die Angelicasäure und Zimmtsäure.

Von

L. Chiozza.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* Dec. 1853, p. 435.)

Wenn man Römisch-Kamillenöl mit Kalihydrat behandelt, so beobachtet man drei wohl unterschiedene Phasen in der Reaction. Zuerst verbindet sich das Oel einfach mit dem Kali und bildet eine röthliche gelatinöse Masse, aus welcher das Oel durch Wasser unverändert wieder abgeschieden wird.

Führt man fort, dieses erste Produkt mässig zu erhitzen, so tritt bald eine zweite Reaction ein, bei welcher sich die Temperatur schnell erhöht; es entwickelt sich Wasserstoff, der mit Dämpfen des Kohlenwasserstoffs des Oels gemischt ist, und man erhält eine fast trockne Salzmasse, die aus angelicasaurem Kali und dem überschüssig angewendeten Kali besteht.

Zersetzt man das Kalisalz durch eine verdünnte Säure, so schwimmt die Angelicasäure als ein schwach gefärbtes Oel oben auf, das beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse erstarrt.

Die beiden ersten Phasen der Reaction sind schon von Gerhard t beobachtet worden, welcher die Bereitung der Angelicasäure aus Römisch - Kamillenöl angegeben hat. Gerhard t erhielt aber öfters im Verhältniss zu der Menge des angewendeten Oels eine sehr geringe Quantität Säure, und dieselbe wollte nicht krystallisiren.

Als ich mir auf die angegebene Weise Angelicasäure bereiten wollte, beobachtete ich dieselben Erscheinungen; die Säure blieb oft flüssig, und in diesem Falle hatte sie den penetranten Geruch der krystallisirbaren Essigsäure.

Dieser Umstand erregte meine Aufmerksamkeit. Die Angelicasäure ist in der That ihrer Zusammensetzung nach homolog mit der Acrylsäure und Oelsäure, und diese geben

bekanntlich unter dem Einfluss oxydirender Mittel Essigsäure. Hiernach war es natürlich, anzunehmen, dass die Angelicasäure zu derselben Kategorie als die genannten Säuren gehöre. Um Gewissheit zu erlangen, unterwarf ich ein inniges Gemisch von angelicasaurem Kali und Kalihydrat dem Einfluss der Wärme. Als dasselbe anfang zu schmelzen, beobachtete ich eine Wasserstoffentwicklung, die viel bedeutender war, als diejenige, welche bei der Umwandlung des Oels in Angelicasäure eintrat.

Ist diese dritte Phase der Reaction des Kalis auf Römisch-Kamillenöl einmal eingetreten, so ist es schwer, ihren Fortgang zu hemmen, selbst wenn man aufhört zu erwärmen. Als die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, liess ich die Salzmasse erkalten und zersetzte sie durch Schwefelsäure. Es schied sich nicht die geringste Spur Angelicasäure aus. Statt derselben erhielt ich ein Gemisch von Essigsäure und Propionsäure, die ich von dem schwefelsauren Kali leicht durch Destillation trennen konnte. Die destillierte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron genau gesättigt und bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Am folgenden Tage hatten sich glänzende Nadeln von essigsaurem Natron in reichlicher Menge abgesetzt.

Dieses durch Umkrystallisiren gereinigte und in der Wärme durch salpetersaures Silberoxyd zersetzte Salz gab glänzende leichte Krystalle, die alle Eigenschaften des essigsauren Silberoxyds besaßen.

0,335 Grm. dieses Salzes gaben 0,229 Silber.

0,260 Grm. desselben Salzes gaben 0,137 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	Gefund.	Berechn.
C	14,3	14,3
H	1,9	1,8
Ag	64,5	64,6
O	19,3	19,3
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron krystallisirt war, wurde in der Siedhitze mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt; beim Erkalten krystallisirte ein Salz

in Körnern und in schweren aus feinen Nadeln bestehenden Warzen, die durch Decantation leicht gewaschen werden konnten.

0,477 Grm. dieses Salzes gaben 0,284 Silber.

0,420 Grm. desselben Salzes gaben 0,299 Kohlensäure und 0,099 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	Gefund.	Berechn.
C	19,4	19,8
H	2,6	2,7
Ag	59,5	59,6
O	18,5	17,9
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das Salz propionsaures Silberoxyd war. Im Uebrigen besass es alle Eigenschaften des letzteren.

Diese Umwandlung der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure erklärt, warum man bei der Bereitung derselben aus Kamillenöl oft nur sehr geringe Ausbeute erhält. Eine Steigerung der Temperatur um einige Grade reicht in der That hin, die Zersetzung der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure zu bewirken. Man kann sich sogar auf diese Weise grosse Mengen der letzteren Säure in sehr reinem Zustande darstellen.

Wurde die Angelicasäure nur unvollständig zersetzt, so bleibt sie in der Essigsäure und Propionsäure gelöst, und dieses Gemisch bildet auf der Flüssigkeit eine ölige Schicht von durchdringendem, dem der Valeriansäure ähnlichen Geruch.

Als ich diese Resultate Gerhardt, in dessen Laboratorium ich sie erhielt, mittheilte, forderte mich dieser auf, einen Versuch zu wiederholen, den er selbst hinsichtlich der Reaction einer alkalischen Kalilösung auf Kamillenöl angestellt hatte. Diese Reaction hatte ihm eine flüssige Säure von sehr übeln, dem der Valeriansäure ähnlichen Geruch gegeben, deren Silber- und Barytsalze deutlich dieselben Mengen Basis enthielten als die entsprechenden Salze der Valeriansäure. Da nun die Salze der Angelicasäure fast gleiche Zusammensetzung haben (Valeriansäure hat 2 Atome Wasserstoff mehr als Angelicasäure), so vermuthete Gerhardt, dass die von ihm für Valeriansäure

gehaltene saure Flüssigkeit nur Angelicasäure gewesen, die durch ein Wenig Essigsäure und Propionsäure in flüssigem Zustande erhalten worden sei, und dass sich mithin seine Bestimmungen auf angelicasaure Salze bezögen.

Bestimmungen Gerhardt's.

	Berechnet	
	für angelica- saure Salze.	für valerian- saure Salze.
Baryum des Barytsalzes	40,5	40,3
Silber des Silbersalzes	51,9	51,7

Bei Wiederholung des Versuchs fand ich Gerhardt's Vermuthung vollkommen bestätigt.

Es ist somit nachgewiesen, dass die Angelicasäure, nicht nur ihrer Zusammensetzung nach, sondern auch ihren Eigenschaften nach mit Acrylsäure und Oelsäure homolog ist.

Die Reaction des Kali auf diese 3 Säuren wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

Acrylsäure.

Ameisensaures Kali.

Angelicasäure.

Propionsaures Kali.

Oelsäure.

Aethalsaures Kali.

Man kennt noch eine Säure, die ihrer Zusammensetzung nach als fünftes Glied dieser Reihe betrachtet werden kann, die Damalursäure ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$) Städler's. Ist diese mit den übrigen wirklich homolog, so muss sie bei Behandlung mit Kali in Valeriansäure und Essigsäure verwandelt werden.

Die Zimmtsäure steht zur Benzoesäure in derselben Beziehung wie die Angelicasäure zur Propionsäure; ich versuchte daher ob sie einer gleichen Umwandlung fähig sei.

Es war schon bekannt, dass Zimmtsäure unter dem Einfluss oxydirender Mittel Benzoesäure geben könne, aber Essigsäure hatte man als gleichzeitig sich bildendes Zersetzungsprodukt nicht angegeben.

Erhitzt man zimmtsäures Kali mit überschüssigem Kalihydrat, so entwickelt sich reichlich Wasserstoff und die Säure verwandelt sich vollständig in Essigsäure und Benzoesäure; zugleich bildet sich durch die Einwirkung des Kalis auf die Benzoesäure ein Wenig Salicylsäure. Führt man den Versuch wie den vorhergehenden aus, so erhält man eine wässrige Lösung von Benzoesäure und Essigsäure, in welcher sich letztere durch ihren Geruch kund giebt.

Die Trennung dieser Säuren ist ziemlich schwierig; es ist mir nicht möglich gewesen, die Essigsäure in einem zur Analyse hinreichend reinem Zustande zu erhalten. Vergänglich habe ich Eisensalze angewendet; das essigsaure Salz enthält immer etwas Benzoesäure, deren Gegenwart man bei Bereitung des Silbersalzes erkennt. Denn bringt man nur eine Spur benzoesaures Silber zu essigsaurem Silber, so erhält man statt der langen glänzenden Lamellen kleine zarte, aus feinen Nadeln bestehende Concretionen von mattem Ansehen. Das Silbersalz, das ich erhielt, bot diese Erscheinung.

0,165 Grm. desselben gaben 0,104 Silber.

Dies giebt in Procenten:

	Das essigsaure Salz verlangt.	Das benzoe- saure.
Ag 63,0	64,6	47,1

Bei Behandlung des Salzes mit Schwefelsäure verbreitete sich der durchdringende Essigsäuregeruch; ein Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol entwickelte Essigäther.

Endlich scheint sich auch die Cumarinsäure wie die Zimmtsäure zu verhalten. Doch konnte ich nie genug Essigsäure unter den Zersetzungsprodukten derselben durch Kali erhalten, um ihre Gegenwart durch die Analyse nachzuweisen.

Die Umwandlung der Zimmt- und Cumarinsäure in Benzoesäure oder Salicylsäure und Essigsäure wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt: