Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts in Breslau.

Ueber das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum Sphondylium*;

von Dr. phil. W. Möslinger.

(Auszug aus des Verfassers Inauguraldissertation, Breslau 1876.)

Im Jahre 1869 hat Theodor Zincke *) das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum Sphondylium* untersucht und dabei das interessante Resultat erhalten, daß es fast ausschließlich aus dem Essigsäure- und Capronsäureester eines primären Octylalkohols besteht, der später und zwar vorzüglich durch die trefflichen Arbeiten Schorlemmer's als der primäre normale Alkohol erkannt wurde. Seitdem haben auch Franchimont und Zincke **) in dem Oele von *Heracleum giganteum* und Van Renesse ***) in demjenigen von *Pastinaca sativa* Ester desselben Octylalkohols gefunden.

Durch die Liberalität des Herrn Prof. Poleck, deren ich mich auch bei jeder sonstigen Gelegenheit zu erfreuen hatte, bin ich im December 1874 in den Besitz einer ansehnlichen Menge des ätherischen Oels der Früchte von *Heracleum Sphondylium* gelangt, anfänglich mit der Aufgabe betraut, Herstellung und Eigenschaften noch unbekannter normaler Octylverbindungen zu studiren.

Als indessen schon die fractionirte Destillation des Oels Resultate ergab, welche von denjenigen Zincke's nicht un-

*) Diese Annalen **153**, 1 ff.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4, 822.

***) Diese Annalen **166**, 80.

wesentlich abwichen, richtete ich mein Augenmerk auch auf die Ermittlung der Zusammensetzung des Oels selbst und stellte zu diesem Zweck eine eingehende Untersuchung desselben an, deren Verlauf und Ergebnisse in den folgenden Seiten geschildert sind.

A. Früchte vom Herbst 1874.

a) Gewinnung des ätherischen Oels.

Das flüchtige Oel der Früchte von *Heracleum Sphondylium* ist neben demjenigen von *Pastinaca sativa* für unsere Gegend immerhin der beste Ausgangspunkt zur Darstellung normaler Octylverbindungen, sowohl weil diese Früchte verhältnißmäßig leicht zu beschaffen sind, als ihrer reichen Ausbeute wegen. Aus diesem Grunde wurden im Herbste des Jahres 1874 126 Kgrm. der reifen Früchte gesammelt und ganz frisch in acht etwa gleichen Portionen mit Wasserdämpfen, welche zu diesem Zweck ein Dampfapparat entwickelte, so lange destillirt, bis kein ätherisches Oel mehr überging. Das Resultat waren 1163 Grm. eines gelben Oeles von dem eigenthümlichen Aroma der *Heracleum*früchte.

Die erhaltene Ausbeute ist eine bei Weitem gröfsere, als Zincke sie angegeben; er erhielt aus 40 Kgrm. Früchte nicht mehr als 120 Grm. des Oels, also 0,30 pC. des Gewichts der verwendeten Früchte, während der Procentsatz in meinem Falle 0,92, also über das Dreifache des vorigen, beträgt. Dieser bessere Ertrag ist zum geringeren Theile der Art der Destillation, zum gröfseren Theile aber wahrscheinlich, wie ich später begründen werde, dem verschiedenen Reifezustande der in beiden Fällen zur Verwendung gelangten Früchte zuzuschreiben. Die Verarbeitung von Früchten aus dem Spätsommer 1875 hat wenigstens gezeigt, dafs bei den aus der Retorte vorgenommenen Destillationen der Früchte mit Wasser,

die Ausbeute an Oel in derselben Zeit eine geringere ist, als bei denjenigen mit dem Dampfströme, so daß der Einfluß von wenigstens der erstgenannten Bedingung nicht zu verkennen ist.

b) Fractionirte Destillation des ätherischen Oels.

Um jeden etwaigen Verlust möglichst einzuschränken, wurden von dem erhaltenen ätherischen Oele 1106 Grm. nicht auf einmal, sondern in vier etwa gleichen Theilen aus einer Retorte der fractionirten Destillation unterzogen. Diese mußte sehr oft wiederholt werden, um einigermaßen constant siedende Producte zu erzielen und die Zwischenfractionen gering erscheinen zu lassen. Das Resultat stellte sich am Ende wie folgt :

Siedepunkt in ° C.	Gewicht der Fraction in Gramm
110 bis 175	6,5
175 „ 190	15,75
190 „ 200	4,5
200 „ 203	32,0
203 „ 206	702,75
206 „ 208	104,5
208 „ 210	85,25
210 „ 215	48,5
215 „ 220	41,5
220 „ 240	27,5
240 „ 250	13,0
250 „ 260	9,0
260 „ 275	14,5
275 „ 291	6,0
Rückstand ohne Krystalle	16,0
„ mit „	12,0
Summe	1089,25
Verlust	16,75
Summe	1106,00.

In Beziehung auf die Siedepunkte stimmen die von mir erhaltenen Hauptproducte im Wesentlichen mit denen Zincke's überein, bezüglich einiger anderen Erscheinungen herrschen Verschiedenheiten. Zunächst machte ich bei der ersten Destillation schon die Beobachtung, daß die blafsgelbe Farbe des ursprünglichen Oels bei einer Temperatur von wenig über 100° C. in Rothgelb umschlug. In dem Grade nun, als Oel fast wasserhell abdestillirte, färbte sich das noch in der Retorte verbliebene dunkler und intensiver braunroth und am Ende war ich nicht im Stande Alles überzudestilliren, weil bei etwa 280° C. nicht mehr das Oel allein, sondern auch der Farbstoff in braunen Tropfen überging und theilweise Zersetzung durch den auftretenden, sehr unangenehm brenzlichen Geruch angedeutet wurde. Bei dem Erkalten des Retortenrückstandes nun erstarrte dieser zu einem durch den Farbstoff dunkelbraunen Krystallbrei, welcher an Wasser nichts abgab, in Alkohol nur schwer, in Aether dagegen sich sehr leicht löste. Die Krystalle wurden zwar zwischen Filtrirpapier abgepresst, doch war die Menge derselben viel zu gering, um eine weitere Reinigung statthaft erscheinen zu lassen. Somit mußte ich auf die Ermittlung ihrer chemischen Natur verzichten.

Zincke erwähnt von diesem Körper nicht das Geringste; es darf dieß indessen um so weniger befremdlich erscheinen, als bei der viel geringeren Menge von Oel, welche Jenem zu Gebote stand, der fragliche Rückstand noch viel unbedeutender sein mußte und deshalb wohl gänzlich übersehen werden konnte. Andererseits ist aber auch wohl denkbar, daß dieses letzte Product in den Oelen Zincke's gar nicht vorhanden gewesen; unterstützt wird diese Ansicht durch die qualitative Verschiedenheit auch der in beiden Fällen erhaltenen niedrigst siedenden Fractionen. In diesen, welche bei Zincke zwischen 190 und 195° C. kochen, giebt dieser Forscher auf das Bestimmteste an, freien Octylalkohol neben

ihm unbekannten Körpern gefunden zu haben. Beweis für das Vorhandensein des ersteren seien nicht nur Geruch und Geschmack, sondern auch der Umstand, daß daraus durch Behandlung mit Brom und Phosphor Octylbromid erhalten wurde. Hier herrscht nun völlige Verschiedenheit zwischen den Angaben Zincke's und meinen Resultaten. Ich erhielt als niedrigst siedende Antheile, wie die aufgestellte Tabelle ausweist, Fractionen mit den Siedepunkten 110 bis 175, 175 bis 190, 190 bis 195° C., welche durchgehends nur schwach, aber doch deutlich sauer reagirten. Von dem brennend süßen, hinterher äußerst unangenehmen und lange haftenden Geschmack des Octylalkohols, welcher bis jetzt noch das schnellste, wenn auch nicht untrügliche Erkennungsmittel dieses Körpers bildet, ist nicht das Mindeste weder in der letztgedachten Fraction, noch in den niedriger siedenden Fractionen überhaupt wahrzunehmen. Die Gegenwart freier Säure schließt allerdings nicht diejenige freien Alkohols aus, dessen Entstehung möglicherweise nur der zersetzenden Wirkung der Wasserdämpfe zuzuschreiben ist. Jedenfalls bleibt die Erscheinung, daß in den ersten Destillaten bei Zincke der freie Alkohol, in dem so eben beschriebenen Falle aber unter völligem Fehlen desselben eher die freie Säure überwiegt, unerklärt, wenn man sich nicht zu der Ansicht verstehen will, welche ich später über diesen Punkt entwickeln werde. Die Annahme, welche ich zuerst machte, es seien vielleicht nur die veränderten Bedingungen der Destillation, welche die beregte qualitative Verschiedenheit der Destillate ausmachen, entbehrt, wie meine spätere Untersuchung zeigen soll, jeder thatsächlichen Begründung.

c) Untersuchung der Fraction 110 bis 175° C.

Kurz ehe die Untersuchung der am niedrigsten siedenden Fractionen zur Vollendung gediehen war, erschien die Arbeit

von Dr. Gutzeit *), welche die zuerst übergehenden Theile des ätherischen Oeles von *Heracleum giganteum* als im Wesentlichen aus Aethylbutyrat bestehend erwies. Ich habe nun gefunden, daß der Hauptbestandtheil der analogen Partien des Oeles von *Heracleum Sphondylium* ebenfalls Buttersäureäthylester ist. Wenn somit die Resultate meiner Untersuchung der einheimischen Species jetzt nur mehr als Bestätigung der Gutzeit'schen bezüglich einiger fremdländischer *Heracleum*-arten erscheinen, so zögere ich doch nicht, den Gang derselben ausführlicher mitzutheilen, einmal, weil sie beinahe gänzlich unabhängig von derjenigen Gutzeit's zu Ende geführt worden, und zweitens, weil eine derartige Bestätigung der Angaben Gutzeit's wegen der damit im Widerspruche stehenden Angaben Zincke's durchaus erwünscht ist.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß die niedriger siedenden Antheile des ätherischen Oeles den höher siedenden analog, also aus Estern und zwar vorzüglich des Hexylalkohols zusammengesetzt wären, unterwarf ich die Fraction 110 bis 175° C. der Verseifung. In einem Kolben wurde das Oel mit der mehr als fünfzehnfachen Menge möglichst concentrirter wässriger Natronlauge viele Stunden lang am aufsteigenden Kühler zum Kochen erhitzt. Dabei verringerte sich die aufschwimmende Oelschicht allmähig, bis sie schliesslich constant blieb. Durch Destillation aus dem Oelbade wurden zunächst die Alkohole entfernt, der Rückstand mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure vermischt und durch Destillation die freien Säuren als wässrige, mit Oeltröpfchen bedeckte Flüssigkeit gewonnen. Schon der intensive schweifsartige Geruch zeigte die Gegenwart der Buttersäure oder einer höheren Fettsäure an. Da wahrscheinlich überdies noch Essigsäure vorhanden war, so wurde zur Trennung der Säuren die von Liebig vorgeschlagene Methode der partiellen Sättigung und

*) Diese Annalen 177, 344.

Destillation in Anwendung gebracht. Zu diesem Behufe wurde die Flüssigkeit unter energischem Schütteln (um die Oeltröpfchen möglichst zu vertheilen) gedrittelt, ein Theil warm mit Calciumcarbonat gesättigt, filtrirt und das Filtrat, mit den beiden anderen Dritteln vermischt, der Destillation unterworfen. Als nach Möglichkeit alles Flüssige übergetrieben war, wurde von dem Destillat die Hälfte mit Calciumcarbonat gesättigt, nach dem Filtriren mit der anderen Hälfte vermischt und von Neuem Destillation vorgenommen. Das jetzt Uebergegangene wurde vollständig mit Calciumcarbonat neutralisirt. Die so gewonnenen drei Portionen der fettsauren Calciumsalze wurden mit salpetersaurem Silber in die Silbersalze umgewandelt und die drei erhaltenen Krystallisationen der letzteren auf ihren Silbergehalt geprüft. Die Ergebnisse der Analyse waren :

Berechnet für Silberacetat 64,67 pC.

I. Silbersalz.	0,1635	Grm. Substanz gaben	0,1003 Ag = 61,84 pC. Ag.
II. " "	0,1987	" " "	0,1146 " = 57,67 "
III. " "	0,2812	" " "	0,1288 " = 55,49 "

Berechnet für Silberbutyrat 55,38 pC.

Die auftretenden Säuren sind sonach offenbar ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure mit Ueberwiegen der letzteren.

Es fragte sich noch, welcher Art die durch die Verseifung gebildeten Alkohole wären. Nach dem Siedepunkte der ganzen Fraction konnte wohl die Essigsäure, nicht aber die Buttersäure in Verbindung mit dem erwarteten Hexylalkohol gewesen sein, überdiess zeigte die Geringfügigkeit der öligen Schicht, welche der Verseifung widerstanden, dafs selbst wenn Hexylalkohol vorhanden war, seine Menge nur höchst unbedeutend sein konnte. Durch Destillation und Trennung vermittelt des Scheidetrichters wurden nämlich nicht mehr als 1,5 Grm. der wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit gewonnen, mit welcher vorläufig keine Untersuchung vorgenommen wurde. Es war vielmehr unzweifelhaft, dafs ein in Wasser löslicher

Alkohol mit geringerem Kohlenstoffgehalt und zwar ursprünglich als Aether der Buttersäure vorhanden gewesen sein mußte. Um ihn zu isoliren, wurde der wässrige Theil des Destillats, der milchig trübe Beschaffenheit hatte, zunächst mit Pottasche versetzt und dadurch die Abscheidung von noch wenigen Tröpfchen des Oels bewirkt. Die von der Pottasche kohobirte Flüssigkeit zeigte geistigen Geruch und die charakteristischen Reactionen des verdünnten Weingeistes: einige Tropfen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt bewirken Grünfärbung durch Reduction zu Chromoxyd, mit Jod und Kalilauge in der vorgeschriebenen Weise versetzt tritt, durch Geruch und durch das Mikroskop festgestellt, die Bildung von Jodoform ein, ein Verhalten, welches von den einwerthigen Alkoholen einzig dem Aethylalkohol zukommt. Durch wiederholte Rectification mit Aetzkalk gelang es zwar, die Concentration schliesslich bis zur Brennbarkeit zu steigern, doch verlor sich die Menge des Materials dadurch dermassen, daß eine Reindarstellung des zweifelsohne vorhandenen Aethylalkohols unmöglich wurde.

Buttersäureäthylester ist demzufolge der wesentliche Bestandtheil der zwischen 110 und 175° C. siedenden Fraction des Oels, entgegen den Resultaten Zincke's, der so niedrig siedende Körper überhaupt nicht fand, im Einklange dagegen mit dem Ergebniss der Untersuchungen Gutzeit's. Ein wesentlicher Unterschied, was diesen Theil des Oels anbelangt, scheint sonach zwischen dem Oele von *Heracleum giganteum* und demjenigen von *Heracleum Sphondylium* nicht zu existiren.

Weiterhin scheinen die Fractionen, welche zwischen 175 und 203° C. liegen, nichts als Mischungsproducte aus höher und niedriger siedenden Körpern zu sein, wenigstens zerlegen sie sich in solche bei jeder erneuten Destillation. Daß sie dagegen schliesslich immer wieder auftreten, erklärt sich aus der Unzulänglichkeit der fractionirten Destillation zur Trennung

von Körpern überhaupt, selbst wenn die Siedepunktsdifferenz eine bedeutende ist.

Anders verläuft dagegen die

d) Untersuchung der Fraction 203 bis 206° C.

Sie siedet constant und besteht, wie Zincke nachwies, aus reinem Octylacetat. Für mich hatte es nur Interesse zu prüfen, ob dieser Theil des Oels, der die Hauptmasse desselben ausmacht, etwa Hexylbutyrat enthielt, welchen Körper Zincke und Franchimont neben Octylacetat im ätherischen Oele von *Heracleum giganteum* gefunden haben.

Durch Verseifung dieses Antheils erhielt auch ich nur Kaliumacetat. Das Salz wurde mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, die übergegangenen Säuren mit Silberoxyd im Ueberschuss erwärmt, filtrirt und die beiden ersten Krystallisationen des Silbersalzes analysirt. Die gefundenen Zahlen stimmen gut mit der Zusammensetzung des Silberacetats überein :

Berechnet für Silberbutyrat 55,38 pC.

I. Krystallisation. 0,6355 Grm. Substanz gaben 0,4100 Ag = 64,51 pC. Ag.

II. Krystallisation. 0,6914 Grm. Substanz gaben 0,4464 Ag = 64,56 pC. Ag.

Berechnet für Silberacetat 64,67 pC.

Wären auch nur geringe Mengen von Buttersäure zugegen gewesen, so müßten gerade die ersten Krystallisationen des Silbersalzes niedrigeren Silbergehalt gezeigt haben; andererseits war der durch die Verseifung abgeschiedene Octylalkohol gänzlich frei von Hexylalkohol.

Nach diesem Verhalten unterliegt es keinem Zweifel, daß in dem zwischen 203 und 206° siedenden Oele in der That reines Octylacetat vorliegt. Dieser Körper ist es auch, der dem ganzen Oele seinen angenehmen, apfelsinenähnlichen Geruch verleiht.

Van Renesse fand, wie schon berichtet, in dem flüchtigen Oele von *Pastinaca sativa* als Hauptbestandtheil Octylbutyrat von dem Siedepunkt 244 bis 245° C. Es war leicht möglich, daß die gegen denselben Punkt hin siedenden Fractionen meines Oels Gemische von Octylacetat mit Octylbutyrat und Hexylcapronat waren. Die

e) *Untersuchung der Fractionen 210 bis 240° C.*,
welch letztere zu dem Ende zusammengefaßt der Verseifung unterworfen wurden, lehrte indessen bald, daß nur Octylverbindungen und zwar solche der Essigsäure und Capronsäure darin enthalten waren. Behufs Trennung der fraglichen Säuren wurden zunächst die Baryumsalze durch Sättigen derselben mit Baryumcarbonat hergestellt und von diesen drei verschiedene Krystallisationen erhalten, welche ihrerseits mit salpetersaurem Silber in die entsprechenden Silbersalze übergeführt wurden. Der Silbergehalt ergab sich aus der Analyse wie folgt :

Berechnet für Silbercapronat 48,42 pC.

I.	Silbersalz.	0,2554 Grm.	Substanz gaben	0,1247 Ag = 48,82 pC. Ag.
II.	"	0,1931 "	" "	0,1112 " = 57,58 "
III.	"	0,2713 "	" "	0,1786 " = 63,98 "

Berechnet für Silberacetat 64,67 pC.

Die Fractionen, welche zwischen 210 und 240° C. übergekommen sind, bestehen daher aus einem Gemisch von Octylacetat mit Octylcapronat, ohne irgend bemerkbare Mengen von Octylbutyrat. Die zwischen 240 und 275° C. übergehenden Theile sind in der Hauptmasse Octylcapronat, wie Zincke gezeigt hat. Ich hielt es für überflüssig, diese letzteren zu untersuchen, weil die soeben angeführten Analysen das Vorhandensein der Capronsäureverbindung schon in den gegen 240° C. siedenden Oelen mit Sicherheit darthun.

B. Früchte vom Herbst 1875.**a) Ausbeute an ätherischem Oel.**

Bei der im vorhergehenden Jahre angestellten Destillation der Früchte war auf die übergehenden Wasser fast gar keine Rücksicht genommen, sondern blofs festgestellt worden, daß sie schwach sauer reagirten. Durch die inzwischen veröffentlichten Untersuchungen Gutzeit's war es mehr als wahrscheinlich gemacht, daß, wie bei *Heracleum giganteum*, so auch bei *Heracleum Sphondylium Aethyl-* resp. Methylalkohol in den mit dem Oele überkommenden Wassern sich vorfinden müsse. Um darüber Gewißheit zu erlangen und um die am höchsten siedenden, bis dahin nicht beachteten Theile des Oels zu untersuchen, nicht minder auch, um mich davon zu überzeugen, ob die Resultate des Vorjahrs als constante zu betrachten seien, habe ich von Neuem eine große, im Spätsommer 1875 gesammelte Menge der Früchte der Destillation mit dem Dampfströme unterworfen. 173,16 Kilogramm. Früchte gaben auf diese Weise 1460,5 Grm. des ätherischen Oels, durchschnittlich 0,84 pC. des Gesamtgewichts. Die einzelnen Parteen der Früchte lieferten 0,73, 0,73, 0,80, 0,81, 0,82, 0,90, 0,95, 0,97 pC. ihres Gewichts an Oel. Die steigende Ausbeute erklärt sich nicht aus der verschiedenen Qualität der Früchte, sondern hängt mit der Länge der Zeit, welche zur Destillation verwendet wurde, eng zusammen. So wurden die ersten Portionen nur je einen Tag, die letzten dagegen zwei Tage lang mit den Wasserdämpfen behandelt.

Wesentlich ungünstigere Resultate werden durch die Destillation aus der Retorte unter zeitweiser Ergänzung des verdampften Wassers erzielt. Abgesehen davon, daß dieselbe eine fortwährend gespannte Aufmerksamkeit erfordert, in der Regel auch nur geringe Mengen der Früchte in Arbeit genommen werden können, ist die Ausbeute an Oel in derselben

Zeit eine geringere, als bei derjenigen mit dem Dampfströme. So ergaben 3830 Grm. Früchte 11 Grm. Oel (die Destillation mußte unterbrochen werden, weil die Masse anbrannte), ferner 3500 Grm. Früchte 23 Grm. Oel = 0,65 pC. bei anderthalbtägigem Destilliren, 4145 Grm. Früchte endlich 37 Grm. = 0,89 pC. Oel bei zwei und einen halben Tag lang fortgesetzter Destillation.

b) Untersuchung der Destillationswasser.

Die Wassermassen, welche in großen Quantitäten bei der Destillation der Früchte übergehen, reagiren wie im Vorjahre schwach, aber deutlich sauer. Etwa 30 Kilogramm. Früchte lieferten das Material zu der folgenden Untersuchung.

Zunächst wurde die saure Reaction des Destillationswassers durch genaues Sättigen mit Natriumcarbonat weggenommen, sodann die Flüssigkeit aus einer kupfernen Blase in mehreren Portionen der Destillation unterworfen. Nachdem immer etwa der vierte Theil übergegangen, wurde die Destillation abgebrochen und das Zurückgebliebene zur Trocknifs gebracht; so resultirten circa 45 Grm. Salzurückstand. Vom Destillat wurde wiederum ein Viertel abdestillirt und diese Operation so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit zu einem bedeutend geringeren Volum (auf etwa 8 Liter) geschwunden war. Die jedesmal zuerst übergetretenen Tropfen besaßen einen von dem des Oels abweichenden eigenthümlichen Geruch und zeigten, wenngleich nur schwach, die Jodoformreaction, welche die Gegenwart von Aethylalkohol wahrscheinlich machte. Gleichzeitig ging aber auch immer eine geringe Menge Ammoniak mit über, welches durch seine charakteristischen Reactionen leicht als solches erkannt werden konnte. Um diesen Körper fortzuschaffen wurden zunächst 500 CC. der Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, zur Trocknifs verdampft, der zurückgebliebene Salmiak gewogen und daraus

die zur Bindung allen Ammoniaks erforderliche Menge Chlorwasserstoffsäure berechnet. Nach Zusatz derselben wurde von Neuem und zwar mit Beobachtung eines in den Dampf gebrachten Thermometers mehrmals rectificirt und schliesslich durch vorsichtiges Mischen mit gebranntem Kalk alles Wasser gebunden. Nach erfolgter Destillation und nochmaligem mehrtägigem Stehen über Aetzkalk wurden durch Abziehen aus dem Wasserbade ungefähr 6 Grm. eines wasserhellen Substrats von geistigem Geruche gewonnen, das sich durch fractionirte Destillation in vier verschiedene Flüssigkeiten mit den bezüglichen Siedepunkten 65 bis 66, 66 bis 67, 67 bis 68, 68 bis 75° C. zerlegen liess. Von diesen ergab nur die letzte Fraction deutliche Jodoformreaction. Ich lasse hier die Resultate der Elementaranalyse der ersten und vierten Fraction folgen, welche erweisen, dass in ersterer reiner Methylalkohol, in letzterer hingegen ein Gemenge von Methylalkohol mit Aethylalkohol vorliegt.

I. 0,2788 Grm. der Fraction 65 bis 66° C. lieferten mit Kupferoxyd nach Liebig verbrannt 0,3107 Wasser und 0,3824 Kohlensäure.

II. 0,2874 Grm. der Fraction 68 bis 75° C. gaben in derselben Weise analysirt 0,3284 Wasser und 0,4588 Kohlensäure.

	Berechnet für CH_4O		Gefunden		Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	
			I.	II.		
C	12	37,50	37,40	48,52	24	52,17
H	4	12,50	12,38	12,70	6	13,04
O	16	—	—	—	16	—
	32				46.	

Auffallend ist die geringe Menge von Aethylalkohol im Verhältniss zu der des Methylalkohols; sie mochte kaum ein Viertel des letzteren betragen. Es stimmt dieses Resultat indessen mit demjenigen Gutzeit's bei *Heracleum giganteum* recht gut überein; denn auch er fand, dass bei den reifen Früchten die Quantität des Methylalkohols bedeutend diejenige

des Aethylalkohols übersteigt, während bei jungen Früchten der umgekehrte Fall stattfindet. Den Grund zu dieser Erscheinung erblickt er darin, daß der Aethylalkohol mit zunehmender Reife zum Aufbau höherer Kohlenstoffverbindungen wahrscheinlich verbraucht wird, der Methylalkohol nicht oder nur in geringerem Maße.

Ich habe schon erwähnt, daß das Ammoniak des Destillationswassers als Chlorammonium herausgeschafft wurde. Es wurden so etwa 2 Grm. Salmiak gewonnen, welcher durch seine Unlöslichkeit in Aetheralkohol, durch den rein ammoniakalischen Geruch, welcher beim Erwärmen mit wässerigem Natriumhydroxyd auftrat, und durch seine übrigen Reactionen sich als frei von jeder Spur eines substituirten Ammoniaks erwies.

Was fernerhin die Säuren anbelangt, welche in Form der Natriumsalze aus den Wassern erhalten worden, so wurden sie durch Destillation derselben mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure als wässrige, mit einer geringen öligen Schicht bedeckte Flüssigkeit gewonnen. Durch Zincke war es bereits bekannt, daß sie ein Gemenge von Essigsäure mit Capronsäure sind; es blieb mir daher nur der Nachweis zu führen übrig, daß sie frei von Buttersäure sind, welche man nach der Zusammensetzung des Oels wohl darin hätte vermuthen dürfen. War Buttersäure vorhanden, so mußte sie sich nach meinen Erfahrungen wenigstens zum Theil in der oben aufschwimmenden öligen Schicht befinden. Diese wurde deshalb mittelst des Scheidetrichters sorgfältig abgehoben und mit in viel Wasser vertheiltem überschüssigem kohlen-saurem Silber bis nahe zum Kochen erwärmt. Alsdann wurde kochend heiß filtrirt. Beim Erkalten schied sich eine erste Krystallisation des Silbersalzes, nach dem Eindampfen der von den Krystallen getrennten, noch immer warmen Flüssigkeit

eine zweite geringere Krystallisation ab. Beide wurden auf ihren Silbergehalt geprüft und lieferten dabei folgende Zahlen :

Berechnet für Silbercapronat 48,43 pC.

I. 0,3122 Grm. Substanz gaben 0,1502 Ag = 48,12 pC. Ag.

II. 0,1699 " " " 0,0825 " = 48,57 " "

Man sieht, daß irgend merkbare Mengen von Buttersäure nicht nachzuweisen sind.

Die Frage, in welcher Verbindung der nach der Destillation im Wasser sich vorfindende freie Methyl- resp. Aethylalkohol ursprünglich in den Früchten gewesen sein möge, ist sehr naheliegend, aber noch ungelöst. Denn daß die Alkohole nicht im freien Zustande in den Früchten enthalten sind, ist fast mit Sicherheit anzunehmen. Man könnte leicht geneigt sein zu glauben, daß sie als Ester der gleichzeitig in den Wassern auftretenden freien Säuren vorhanden gewesen seien, sonach als Essigsäure- oder Capronsäureester, welche durch die tagelange Behandlung mit Wasserdämpfen allmähliche Zersetzung erfuhren. Dieser Annahme steht zwar vor der Hand nicht das Geringste entgegen, dreierlei Umstände aber sind es, welche sie wenigstens unsicher machen. Einmal entspricht die Quantität des gefundenen Alkoholgemisches nicht im Entferntesten der großen Menge der freien Säure. Sodann hat ein Versuch gezeigt, daß bloßes Anreiben der Früchte mit kaltem Wasser schon genügt, um sofort letzterem die saure Reaction mitzutheilen. Endlich hat Gutzeit die Gegenwart des Methyläthers einer nicht flüchtigen, ihm noch unbekannten Säure in den Früchten von *Heracleum giganteum* wahrscheinlich gemacht, und bei der durch die vorliegenden Untersuchungen constatirten großen Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Oele beider Species steht zu erwarten, daß ähnliche derartige Verbindungen auch in den Früchten von *Heracleum Sphondylium* existiren, die dann ebenfalls Anlaß zur Bildung freien Methylalkohols geben könnten.

c) Fractionirte Destillation des ätherischen Oels.

Gleichviel ob das Oel auf die eine oder die andere Art aus den Früchten gewonnen war, lieferte es bei der fractionirten Destillation dieselben Producte, wie das vorjährige. Wiederum konnten etwa 14,5 Grm. Oel von dem Siedepunkt 80 bis 170° C. isolirt werden, während von freiem Octylalkohol keine Spur zu entdecken war. Vielmehr zerfielen auch hier die zwischen 170 und 200° siedenden Fractionen bei erneuter Destillation immer wieder in höher und tiefer siedende Körper. Das Nämliche gilt von den bei und um 240° C. herum übergekommenen Antheilen. Die Hauptmasse des Oels siedete zwischen 206 und 209° C., genau den Angaben Zincke's entsprechend. Wenn die Temperatur am Ende bis auf etwa 280° C. gestiegen war, trat Zersetzung ein und beim Erkalten erstarrte der Retortenrückstand zu einem Magma von Krystallen. Letztere wurden mit Hülfe des Bunsen'schen Filtrirapparats von dem flüssigen Theile getrennt, abgepresst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Alkohol rein erhalten. Das Filtrat, sowie die zuletzt überdestillirten Antheile des Oels wurden der nochmaligen Fractionirung unterworfen und so schliesslich folgende Körper erhalten :

- a) Etwa 11 Grm. eines Destillats von dem Siedepunkt 275 bis 320° C.
- b) Ungefähr 8 Grm. eines braunen Rückstandes, der in der Kälte zu einer salbenartigen Masse erstarrt.
- c) 0,5 Grm. weisse fettglänzende krystallinische Schüppchen.

d) Untersuchung der Fraction 80 bis 170° C.

Sie wurde genau in derselben Weise geführt, wie diejenige der analogen Fraction aus dem vorjährigen Oele. Nach geschehener Verseifung durch zwölfstündiges Kochen mit dem concentrirtesten wässrigen Natriumhydrat wurden die Alkohole abdestillirt, aus dem Rückstand durch Destillation mit

Schwefelsäure die Säuren im freien Zustande erhalten, nach der Liebig'schen Trennungsmethode vier Kalksalze dargestellt, diese in die Silbersalze verwandelt und analysirt. Die Zahlen stimmen auch hier für ein Gemenge von Essigsäure mit viel Buttersäure.

Berechnet für Acetat 64,67 pC.

I.	0,1584	Grm. Substanz	gaben	0,0989	Ag =	64,47	pC. Ag.
II.	0,2805	"	"	0,1677	" =	59,78	"
III.	0,3257	"	"	0,1853	" =	56,89	"
IV.	0,3122	"	"	0,1726	" =	55,28	"

Berechnet für Butyrat 55,38 pC.

Mit der Isolirung des Aethylalkohols ging es auch diesmal nicht besser wie im Vorjahre : es konnte eben nur durch qualitative Proben die Gegenwart desselben außer Zweifel gestellt werden, zu seiner Reindarstellung zum Zwecke der quantitativen Erkennung reichte das Material nicht aus. Aus demselben Grunde mußte es unentschieden bleiben, ob gleichzeitig Methylalkohol beigemischt war, oder nicht.

Dagegen schien mir diesmal die Untersuchung der bei der Verseifung entstandenen öligen Schicht geboten. Von ihr sind etwa 4,5 Grm. erhalten worden, welche mit den 1,5 Grm. aus den Oelen des Vorjahres gemischt nach dem Trocknen über Aetzbaryt der fractionirten Destillation unterzogen wurden. So gering die zu Gebote stehende Menge auch war, so konnten doch drei verschiedene Flüssigkeiten mit den Siedepunkten 80 bis 150, 150 bis 160, 160 bis 191° C. abgeschieden werden. Was die letzte betrifft, so war sie nach Siedepunkt, Geruch und Geschmack beinahe reiner Octylalkohol. Bei der mittleren Fraction, die zugleich die größte von den dreien war, blieb der Quecksilberfaden einige Zeit zwischen 156 und 160° C. stationär. Die Vermuthung, sie bestünde der Hauptsache nach aus einem Terpen, wurde durch die Analyse derselben widerlegt; diese zeigte vielmehr, daß zweifelsohne Hexylalkohol vorliegt.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd nach Liebig lieferten 0,3720 Grm. der Flüssigkeit 0,4657 Wasser und 0,9542 Kohlensäure.

	Berechnet für $C_6H_{14}O$		Gefunden
C	72	70,58	69,95
H	14	13,72	13,91
O	16	—	—
	102.		

Damit stimmt denn auch der Siedepunkt des von Franchimont und Zincke aus dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum* gewonnenen Hexylalkohols gut überein; derselbe siedet nämlich bei 156 bis 158° C. Jedenfalls ist die Thatsache der Gegenwart von Hexylverbindungen im Oele von *Heracleum Sphondylium* neu und fällt damit der bis dahin auf das Fehlen desselben gegründete Unterschied des ätherischen Oels beider Species fort. Allerdings muß zugegeben werden, daß während in dem Oele von *Heracleum giganteum* größere Mengen einer Hexylverbindung und zwar des Hexylbutyrats anftreten, es bei den Oelen von *Heracleum Sphondylium* vorzugsweise das Acetat ist, welchem dieselben ihren freilich nur sehr untergeordneten Gehalt an Hexylverbindungen verdanken. Hexylbutyrat fehlt nämlich auch in den Oelen dieses Jahres gänzlich, denn bei der Verseifung ergab die Fraction 200 bis 210° C., die jenes hätte enthalten müssen, völlig reinen Octylalkohol, dem keine irgendwie merkbaren Mengen von Hexylalkohol beigesellt waren.

e) *Untersuchung der höchstsiedenden Antheile und des Rückstands.*

Die unter c) erwähnten krystallinischen Schuppen, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol völlig rein erhalten wurden, zeigten einen constanten Schmelzpunkt von 65 bis 66° C. Danach war es unwahrscheinlich, daß in dem beregten Körper ein Fettsäureäther von analoger Art

wie die übrigen Theile des Oels vorlag. Denn selbst der Wallrath, ein Aether von so hohem Kohlenstoffgehalt, der sicher nicht mehr mit Wasserdämpfen unter gewöhnlichem Druck übergeht, besitzt erst einen Schmelzpunkt von 49° C. Leider war die vorher schon geringe Menge des Materials nach der Reinigung so geschwunden, daß eben nur eine einzige Elementaranalyse ausgeführt werden konnte. Da diese noch dazu durch einen unglücklichen Zufall verloren ging, so mußte ich sogar auf die Feststellung der empirischen Formel des Körpers Verzicht leisten. Freilich hätte selbst die Analyse über die wahre Natur desselben wenig Licht verbreitet.

Glücklicher verlief die Untersuchung des letzten Destillats, welches zwischen 275 und 320° C. übergekommen war, und des wegen eintretender Zersetzung nicht mehr destillirbaren Retortenrückstands. Bei beiden wurde zunächst Verseifung durch Kochen mit alkoholischem Kaliumhydrat am Rückflusskühler vorgenommen. Nachdem sodann durch Destillation der Weingeist völlig entfernt war, wurden die abgeschiedenen Alkohole mit Aether aus dem Rückstande gezogen. Nach Verdunstung des Aethers blieb bei der Fraction 275 bis 320° C. eine ölige, dickliche Flüssigkeit zurück, welche ihrem Siedepunkte, Geruch und Geschmack zufolge als Octylalkohol erkannt wurde. Der Retortenrückstand lieferte dagegen bei gleicher Behandlung eine Flüssigkeit, welche mit leicht schmelzbaren Krystallschuppen durchsetzt war. Der flüssige Theil war wiederum nichts anderes als Octylalkohol; über den festen Körper wage ich nicht einmal eine Vermuthung auszusprechen, weil seine Menge zu geringfügig war, um eine auch nur oberflächliche Prüfung zu ermöglichen.

Die an Kalium gebundenen Säuren der Fraction 275 bis 320° C. wurden durch Zusatz von verdünnter überschüssiger

Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie schieden sich als ölige Schicht ab, die sorgfältig abgehoben und behufs Reinigung der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen wurde. Die dabei zuerst übergegangenen Tropfen blieben flüssig, die zuletzt destillirten dagegen erstarrten schon in dem Kühlrohre zu einer fettigen Krystallmasse von geringer Consistenz. Durch leichtes Anwärmen des Kühlrohrs wurden auch die erstarrten Theile in die Vorlage übergetrieben, das Ganze darauf mit Natriumcarbonat genau neutralisirt, im Wasserbade bis zur Trockniss abgedunstet, der Salzurückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und filtrirt. Durch nochmaliges Abdampfen und Wiederaufnehmen mit absolutem Weingeist wurden die Natriumsalze der Säuren in genügender Reinheit erhalten. Alsdann wurde die concentrirte wässerige Lösung derselben in der Wärme mit dem dritten Theil der zur vollständigen Fällung berechneten concentrirten Baryumacetatlösung versetzt, die Flüssigkeit von dem weissen Niederschlage abgossen, mit wenigen Tropfen warmen Wassers nachgespült und nach einigem Decantiren der Niederschlag zunächst zwischen Fließpapier an der Luft, dann bei 100° C. getrocknet. Mit der abgossenen Flüssigkeit wurde dieselbe Procedur der Fällung mit einem zweiten Drittel der abgemessenen Baryumacetatlösung vorgenommen u. s. w. In dieser Weise wurden durch fractionirte Fällung drei Niederschläge erhalten, welche bei der Analyse folgende Resultate ergaben :

Berechnet für Caprinat 28,60 pC. Ba.

- I. Fällung. 0,2307 Grm. Substanz lieferten 0,1123 BaSO_4 = 28,62 pC. Ba.
- II. Fällung. 0,4092 Grm. Substanz lieferten 0,2247 BaSO_4 = 32,27 pC. Ba.
- III. Fällung. 0,3870 Grm. Substanz lieferten 0,2356 BaSO_4 = 25,78 pC. Ba.

Berechnet für Capronat 37,33 pC. Ba.

Der Schmelzpunkt der Säure aus der ersten Baryumfällung liegt bei $29,5^{\circ}$ C., also sehr nahe dem Schmelzpunkt der Caprinsäure aus den Fetten, der zu 30° C. angegeben wird. Es ist auf dem Wege, welchen ich eingeschlagen habe, nicht zu entscheiden, ob die zwischen der Capronsäure und der Caprinsäure liegenden Fettsäuren ebenfalls, oder nur Gemische dieser beiden in den höchstsiedenden Oelen als Aether vorhanden sind. Zweifellos dagegen ist wohl nach dem vorher Gesagten, daß die Caprinsäure selbst in Form von Octylcaprinat an der Zusammensetzung der Oele theilnimmt.

Die Säuren aus dem Retortenrückstand erstarrten, in Freiheit gesetzt, sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie wurden in analoger Weise behandelt wie die vorigen, nur daß an Stelle der Destillation, die hier zum Zwecke der Reinigung wegen möglicherweise eintretender Zersetzung nicht gerathen schien, die alkoholische Lösung der Natriumsalze zu wiederholten Malen mit sorgfältig gereinigter und ausgeglühter Thierkohle behandelt wurde, um die dunkle Färbung hinwegzunehmen. Dieses Ziel wurde denn auch in erwünschter Weise erreicht. In Folgendem stelle ich die aus der Analyse gefundenen Zahlen, sowie die Schmelzpunkte der aus den einzelnen fractionirten Fällungen freigemachten Säuren zusammen :

Berechnet für Laurinat $26,81$ pC. Ba, Schmelzpunkt der Laurinsäure $43,5^{\circ}$.

- I. Fällung. $0,2375$ Grm. Substanz gaben $0,1053$ $\text{BaSO}_4 = 26,06$ pC. Ba; Schmelzpunkt der Säure 44 bis 45° .
- II. Fällung. $0,2840$ Grm. Substanz gaben $0,1382$ $\text{BaSO}_4 = 27,57$ pC. Ba; Schmelzpunkt der Säure 38° .
- III. Fällung. $0,1996$ Grm. Substanz gaben $0,0980$ $\text{BaSO}_4 = 28,85$ pC. Ba; Schmelzpunkt der Säure $34,5^{\circ}$.

Berechnet für Caprinat $28,60$ pC. Ba, Schmelzpunkt der Caprinsäure 30° .

Es sind sonach Säuren bis zur Laurinsäure mit zwölf Kohlenstoffatomen, wenn nicht gar noch kohlenstoffreichere

vorhanden; wenigstens deutet der Baryumgehalt der ersten Fällung darauf hin. Das Vorkommen so hoher Fettsäuren ist eine immerhin merkwürdige Erscheinung, die noch an Interesse gewinnt, wenn man bedenkt, daß diese Säuren wahrscheinlich in Verbindung mit Octylalkohol, sicherlich aber mit keinem tiefer in der Reihe stehenden Alkohol sich befinden, und daß in Folge dessen diese Verbindungen schon den Uebergang zu den wachsartigen Fetten bilden.

Dabei waren die von mir verwendeten Früchte nicht einmal völlig reif zu nennen, und wenn nach Gutzeit der Satz als richtig zu betrachten ist, daß bei zunehmender Reife der Früchte Vermehrung der höheren Kohlenstoffverbindungen auf Kosten der niederen stattfindet, so müssen diese kohlenstoffreicheren Fettsäureäther in den Oelen der völlig reifen Früchte in größerem Maßstabe auftreten, als ich es beobachten konnte.

Ich komme jetzt auf einen Punkt zurück, der noch der Erörterung bedarf, er betrifft die Differenz der Resultate von Zincke und von mir. Der Umstand, daß Zincke keine so tief siedenden Fractionen aus dem Oele gewinnen konnte, wie sie oben beschrieben worden sind, spricht dafür, daß er reifere Früchte unter den Händen hatte, als ich. Noch mehr, der geringe Oelgehalt seiner Früchte im Vergleich zu den meinigen macht es wahrscheinlich, daß die von ihm untersuchten Früchte schon längere Zeit sich im Zustande der völligen Reife befunden hatten; durch die anhaltende Verdunstung an freier Luft mußte der Oelgehalt allmähig herabgedrückt werden. Nur so ist es dann ferner einigermaßen erklärlich, daß Zincke eine große Menge freien Octylalkohols nachzuweisen im Stande war, während ich bei der Verarbeitung der Früchte zweier aufeinanderfolgenden Jahrgänge und in der mehr als zwanzigfachen Menge Oel keine Spur desselben auffinden konnte. Ich denke mir die Bildung von freiem Octylalkohol in den Oelen Zincke's folgendermaßen.

Ursprünglich mag sich der Alkohol in der Form des Essigsäureäthers in den Früchten befunden haben. Die Zersetzung dieses Aethers ist dann aber unmöglich durch die Behandlung der Früchte mit Wasserdämpfen erfolgt, es hätte ja sonst bei meinen Untersuchungen dieselbe Erscheinung eintreten müssen; ebenso unwahrscheinlich ist die Zersetzung in den Früchten selbst als Folge des Witterungseinflusses. Vielmehr mag die Spaltung während des Reifezustandes in den Früchten selbst und zwar in Folge des Vegetationsprocesses vor sich gegangen sein. Spätere Untersuchungen müssen erweisen, ob diese Annahme, welche das Auftreten von freiem Octylalkohol in den ätherischen Oelen Zincke's begreiflich erscheinen läßt, richtig ist oder nicht; jedenfalls kann ich vorläufig keine einfachere machen, um die Abweichungen der von mir erhaltenen Resultate von denen Zincke's auch nur halbwegs zu erklären.

In den folgenden Sätzen stelle ich die Resultate meiner Untersuchung über das ätherische Oel von *Heracleum Sphondylium* zusammen :

1. Die von Zincke gemachten Angaben über die Zusammensetzung der niederst siedenden Antheile des Oels aus *Heracleum Sphondylium* sind für fast oder gerade reife Früchte nicht zutreffend; sie gelten, wenn überhaupt, wahrscheinlich nur für Früchte, die sich längere Zeit im völligen Reifezustande befunden haben.
2. Dagegen stimmt das Oel von *H. Sphondylium*, was die am tiefsten siedenden Fractionen anlangt, völlig mit jenem von *H. giganteum* überein, es enthält ebenfalls Aethylbutyrat.
3. Ebenso müssen die Gutzeit'schen Angaben über die Zusammensetzung der Destillationswasser bei *H. giganteum* auch für *H. Sphondylium* als maßgebend angesehen werden.
4. Das ätherische Oel von *H. Sphondylium* enthält auch geringe Mengen von Hexylverbindungen, und zwar, wie es scheint, nur Hexylacetat. Der bis jetzt aufrecht erhaltene Unterschied der Oele beider Species bezüglich des Gehalts an Hexylverbindungen überhaupt muß wegfallen, wenn gleich

in dem Oele von *H. giganteum* nicht Hexylacetat, sondern Hexylbutyrat die wesentlichste Hexylverbindung ist.

5. Das Oel von *H. Sphondylium* enthält kein Octylbutyrat, dagegen die Octyläther höherer Fettsäuren, vorzüglich der Capronsäure, der Caprinsäure und der Laurinsäure, ob auch der dazwischen liegenden oder noch höheren Säuren muß dabin gestellt bleiben.

Darstellung und Beschreibung einiger neuen Octylverbindungen;

von *Demselben*.

Zu der vorstehenden Arbeit hat, wie ich schon erwähnte, die Absicht Anlaß gegeben, noch unbekannte Derivate des normalprimären Octylalkohols darzustellen und ihre Eigenschaften zu studiren. Es schien mir die Ausführung dieser Absicht von vornherein um so interessantere Resultate zu versprechen und um so willkommener zu sein, als unsere Kenntniß der Abkömmlinge kohlenstoffreicherer einwerthiger Alkohole mit alleiniger Ausnahme derjenigen des Cetylalkohols noch sehr unvollkommen ist. Mit den in großer Zahl dargestellten Amylverbindungen schließen die genauer bekannten ab; von Hexyl- und Heptylverbindungen sind, ausgenommen etwa die Haloïdkörper und einige Ester, so gut wie gar keine bekannt. Nicht ganz, aber doch beinahe das gleiche gilt von den Derivaten des secundären Octylalkohols. Was wir aber an normalen Octylverbindungen durch die Arbeiten Zincke's und van Renesse's kennen, erstreckt sich auch nur auf einige Ester, die Haloïdkörper und das primäre und secundäre Amin.