

tiären Alkohols nach dem von Hrn. Linnemann¹⁾ angegebenen Verfahren darzustellen. Es wollte mir aber nicht gelingen zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen. Isobutyljodid wurde durch Behandlung mit Silbercyanat in das entsprechende Cyanat verwandelt. Das erhaltene Präparat zeigte aber Eigenschaften, welche von den von Hrn. Linnemann angegebenen abwichen. Während die von letzterem dargestellte Silberdoppelverbindung weder an Alkohol noch an Aether selbst beim Sieden organische Substanz abgab, erwies sich in meinen Versuchen das Cyanat beziehungsweise Cyanurat in Alkohol löslich. Zur Darstellung des Amins wurde in einigen Versuchen das Cyanat ohne es von dem Jodsilber zu trennen, also genau nach Hrn. Linnemann's Angaben, in Verbrennungsröhren mit Kalihydrat erhitzt und die entwickelten ammoniakalischen Dämpfe in Salzsäure condensirt. In anderen Versuchen wurde das Cyanat mit Alkohol ausgezogen, und der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand mit Alkali destillirt.

Das auf die eine oder die andere Weise, nach Abscheidung des Ammoniaks gewonnene trockne Amin zeigte keinen constanten Siedepunkt; das aus der Silberverbindung direct erhaltene siedete zwischen 56 und 70°, das aus dem Alkoholauszug dargestellte zwischen 50 und 70°, in beiden Fällen die bei weitem grössere Fraction zwischen 60 und 70°. Hr. Linnemann giebt den Siedepunkt des von ihm dargestellten Amins des tertiären Butylalkohols zu 45—46° an.

Die Amine wurden nunmehr in Senföle, und letztere in die entsprechenden Thiosinamine verwandelt. Auch hier liess sich ohne Schwierigkeit erkennen, dass man es mit Mischungen zu thun hatte. Die erhaltenen Senföle zeigten keinen constanten Siedepunkt, ebensowenig die daraus entstandenen Thiosinamine eine constant bleibende Schmelztemperatur. Die Krystalle schmolzen anfangs bei etwa 80°, bei fortgesetztem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt bis auf 90°. Aus dieser Schmelzpunktsbeobachtung, sowie aus dem ganzen Gehabe der in den beschriebenen Versuchen erhaltenen Amine schliesse ich, dass sie wesentlich aus Isobutylamin bestanden haben.

150. A. W. Hofmann: Ueber Crotonylsenföl.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCIV; vorgetragen vom Verfasser.)

Als ich, mit der Untersuchung des Cochleariaöles beschäftigt, mich vergeblich bemüht hatte, dasselbe aus den beiden primären Butylalkoholen darzustellen, kam mir mehrfach das Bedenken, es möge das Löffelkrautöl am Ende gar keine Butylverbindung, sondern das dem

¹⁾ Linnemann, Ann. Chem. Pharm. CLXII, 19.

Senföle *par excellence* homologe ungesättigte Glied der vierten Reihe, das Crotonylsenföl sein. Obwohl die gefundenen Wasserstoffprocente sowohl im Cochleariaöl selbst, als auch in dem daraus abgeleiteten Thiosinamin eigentlich diese Möglichkeit fast ausschlossen, so war ich doch erfreut, dass der Zufall mir Gelegenheit bot, diese Vermuthung durch die Darstellung des Crotonylsenföls alsbald zu beseitigen.

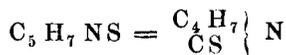
Im Anschluss an frühere Arbeiten habe ich vor etwa Jahresfrist einige Erfahrungen über das Propylendiamin¹⁾ veröffentlicht und es war mein Wunsch, diese Arbeit durch das Studium der Butylen- und Amylenderivate zu Ende zu führen. Meine Versuche, bei denen ich von Hrn. Dr. H. Römer mit dankenswerthem Eifer unterstützt worden bin, waren zunächst auf die Gewinnung des Butylendiamins gerichtet. Etwa 600 Grm. Isobutyljodid, durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Butylen verwandelt, lieferten, durch Schütteln des letzteren mit Bromwasser, 290 Grm. bei 148—149° siedenden Butylenbromids. Dieses Bromid wird von alkoholischem Ammoniak bei 100° mit Leichtigkeit angegriffen. Schon nach einigen Stunden hatten sich in den geschlossenen Röhren reichliche Mengen von Bromammonium ausgeschieden. Aus der noch stark ammoniakalischen Alkohollösung wurde durch Zusatz von Wasser ein sehr flüchtiger, bromhaltiger Körper ausgefällt, der sich bei tagelangem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100 und selbst auf 200° nicht weiter veränderte. Die Erfahrungen in der Aethylenreihe stellten in dem Reactionsproducte des Butylenbromids mit Ammoniak ein sehr complexes Gemenge in Aussicht denn neben dem Butylendiamin durfte man das Dibutylendiamin und selbst butylenirte Triamine erwarten, allein die Zahl der auftretenden Körper mehrte sich in dem vorliegenden Falle noch durch ein additionelles Moment, nämlich durch die gleichzeitige Bildung einer Reihe von Monaminen, der Crotonylamine, aus dem Butylendibromid offenbar entstanden durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und subsequente Amidirung des entstandenen Monobromids. In der That wurde durch Behandlung des Reactionsproductes mit Alkali eine basische Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 80 und 300° destillirte.

An eine Trennung dieser Basen durch fractionirte Destillation war bei der bescheidenen Menge, über welche ich verfügte, nicht zu denken; ich gerieth daher auf den Einfall, das immerhin kostbare Product durch Verarbeitung auf Crotonylsenföl zu verwerthen. Dies ist ohne Schwierigkeit gelungen. Zu dem Ende wurde das Gemenge der Basen destillirt und von Zeit zu Zeit ein Tropfen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gekocht; der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende wässrige Rückstand wurde dann mit Sublimatlösung erhitzt um Senföl zu bilden. Die über 120° siedenden Antheile gaben

¹⁾ Hofmann, diese Berichte VI, 308.

kein Senföl mehr und wurden daher gesondert. Die niedriger siedende Fraction, offenbar zum grossen Theil aus Crotonylamin bestehend, wurde dann unter den im vorhergehenden Aufsätze¹⁾ erwähnten Vorsichtsmaassregeln in Senföl verwandelt. Man erhielt auf diese Weise eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von penetrantem, an den des Allylsenföls erinnernden, von dem des Löffelkrauts wesentlich verschiedenem Geruch, welche bei etwa 179° siedet. Dass hier wirklich das Crotonylsenföl vorlag, wurde sowohl durch die Analyse der Verbindung selbst, als auch durch die Umwandlung derselben in das entsprechende Thiosinamin festgestellt.

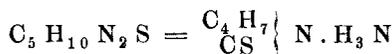
Die Formel



beansprucht folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₅	60	53.09	52.74	—
H ₇	7	6.19	6.13	—
N	14	12.40	—	—
S	32	28.32	—	28.08
	113	100.00.		

Mit starkem wässrigem Ammoniak übergossen erstarrt das Crotonylsenföl bald zu einem schön krystallisirten Sulfoharbstoff, welcher dem Thiosinamin *par excellence* sehr ähnlich sieht, aber viel höher schmilzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°, während die Allylverbindung bei 70° schmilzt. Auch die Ammoniakverbindung wurde durch eine Verbrennung identificirt. Der Formel



entsprechen die Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C ₅	60	46.15	46.33
H ₁₀	10	7.69	7.65
N ₂	28	21.54	—
S	32	24.62	—
	130	100.00.	

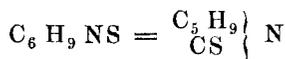
Die Quantität des durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Butylenbromid entstehenden Crotonylamins ist im Verhältniss zu der Menge des anderen gleichzeitig gebildeten Products eine geringe. Da das Crotonylamin nur indirect aus dem Butylenbromid (C₄ H₉ Br₂), direct aber aus dem durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure ge-

¹⁾ Diese Berichte VII, 511.

bildeten Crotonylbromid ($C_4 H_7 Br$) entsteht, so habe ich versucht, den zuletzt genannten Körper zunächst durch alkoholisches Kali in Freiheit zu setzen. Derselbe wird sehr leicht als eine bei etwa 90° siedende Flüssigkeit erhalten; allein alle Versuche, denselben durch Behandlung mit Ammoniak bei selbst den höchsten Temperaturen in Crotonylamin zu verwandeln, sind fehlgeschlagen. Das Crotonylbromid bleibt vollkommen unangegriffen. In der That wurde der oben erwähnte, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Butylenbromid gebildete flüchtige Körper, welcher durch Wasser aus der Alkohollösung gefällt wird, gleichfalls als Crotonylbromid erkannt. Das Crotonylamin entsteht also nur, wenn das Ammoniak mit der Crotonylverbindung *in condicione nascendi* zusammentrifft.

Trotz der wenig befriedigenden Ausbeute gedenke ich doch, von diesem Senföle ausgehend, die Geschichte der Crotonylverbindungen noch etwas weiter zu verfolgen, jedenfalls aber das Crotonylamin daraus darzustellen.

Noch will ich nicht unerwähnt lassen, dass bei analoger Behandlung des Amylenbromids ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet und bereits erhebliche Mengen eines ziemlich hoch siedenden Senföls gewonnen worden sind, welches offenbar die Zusammensetzung



zeigen wird.

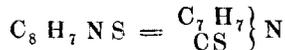
Angesichts der sich mehr und mehr vervollständigenden Reihe der dem Allylsenföle homologen Körper lag die Frage nach einem Vinylsenföle und somit auch nach einem Vinylamin sehr nahe. Ich hatte früher bei der Darstellung der Aethylenbasen unter den Reactionsproducten oft nach einem vinylirten Ammoniak gesucht, aber niemals Andeutungen der Gegenwart eines solchen Körpers wahrgenommen. Mit den Erfahrungen an der Hand, welche die Untersuchung der Crotonylverbindung geliefert hatte, habe ich von Neuem grössere Mengen von Bromäthylen auf alkoholisches Ammoniak einwirken lassen, und bei der Zersetzung des Reactionsproducts vermittelt Alkali die allerersten, vorzugsweise Ammoniak enthaltenden Antheile des Destillats gesondert aufgefangen. Wenn sich Vinylamin gebildet hatte, so musste es in diesem Destillat enthalten sein. Und in der That, als dasselbe mit Schwefelkohlenstoff und Sublimat behandelt wurde, bildeten sich jedesmal kleine Tröpfchen eines unzweifelhaften Senföls, welches mit Ammoniak eine krystallisirte Verbindung eingeht. Ich halte dieses Oel für Vinylsenföl, bin aber bis jetzt trotz mehrfacher Anläufe nicht im Stande gewesen, hinreichende Mengen des Körpers zu erhalten, um ihn untersuchen zu können. Zahlreiche Versuche, das

fertig gebildete Vinylbromid oder Vinyljodid zu amidiren, sind fehlgeschlagen; ich beabsichtige indessen diese Versuche noch weiter fortzusetzen.

151. A. W. Hofmann: Ueber das aetherische Oel von
Tropäolum majus.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCVI; vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einigen Jahren habe ich gelegentlich einer eingehenden Untersuchung über Senföle im Allgemeinen auch das Senföle der Benzylreihe¹⁾, die Verbindung



einer näheren Prüfung unterworfen. Bemerkenswerth erschien der Geruch dieses Körpers, welcher in so auffallender Weise an den der Brunnenkresse erinnerte, dass er zu einer Untersuchung dieser, sowie verschiedener anderer Pflanzen auffordern musste, welche einen ähnlichen Geruch besitzen.

Gelegenheit zu Untersuchungen dieser Art ist mir vor Kurzem durch die Güte des Hrn. Dr. Hugo Trommsdorff geworden, welcher so freundlich war, in seinem Laboratorium eine Reihe von senfölig riechenden Pflanzen für mich destilliren zu lassen.

Die Kapuzinerkresse (*Tropäolum majus*, der Familie der Tropäolaceen angehörig), die bekannte Zierpflanze unserer Gärten, hat einen an Kresse erinnernden Geruch und wird auch von denselben Raupen heimgesucht wie die Cruciferen. Zur Darstellung des Oels wurden 300 Kilo der Pflanze (Kraut, Blüten, unreifer Saamen) in mehreren Operationen mit Wasserdampf destillirt. Man erhielt ein öleereiches Destillat, welches direct mit reinem Benzol ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdampfen des Benzols blieb das Pflanzenöl zurück; es wurden im Ganzen 75 Grm. erhalten.

Das Oel, welches mir von Hrn. Trommsdorff übersendet wurde, war ein Gemenge verschiedener Substanzen. Der Siedepunkt stieg von 160° bis 300°, bei welcher Temperatur nicht unerhebliche Mengen eines braunen Rückstandes blieben. Auffallend war es alsbald, dass die verschiedenen Fractionen einen sehr ungleichen Geruch besaßen, keine aber einen auch nur entfernt an Senföle erinnernden. Die ersten höchst widerwärtig riechenden Fractionen enthielten Spuren von Schwefel, der in den höheren Fractionen gänzlich fehlte. War somit eine Quelle des Interesses versiegt, so wurde dieses alsbald wieder geweckt, als sich die Gegenwart von Stickstoff in dem Oele in unzweifel-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte I, 201.