

Sowohl die niedriger, als auch die höher siedenden Fractionen des Tropäolumöles lieferten bei der Behandlung mit alkoholischem Kali noch reichliche Mengen von Phenylelessigsäure. Als die alkoholische Lösung, sobald sich kein Ammoniak mehr entwickelte, mit Wasser verdünnt wurde, schieden sich kleine Mengen eines flüssigen Kohlenwasserstoffs aus, der nicht weiter untersucht wurde.

Bei einigen der im Vorstehenden beschriebenen Versuchen hat mir Hr. R. Bensemann assistirt, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

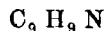
**152. A. W. Hofmann: Ueber das ätherische Oel von  
*Nasturtium officinale.***

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

Nach dem Ergebnisse, welches die Untersuchung des Oeles der Kapuzinerkresse geliefert hatte, war nur geringe Aussicht vorhanden, dass die gewöhnliche Brunnenkresse ein Senföhl liefern werde.

Das Material für meine Versuche verdanke ich ebenfalls Hrn. Dr. Hugo Trommsdorff. In der zweiten Hälfte des Juni, der Blüthezeit der Pflanze, wird alljährlich ein Theil der Kressengraben bei Erfurt gereinigt, so dass Hrn. Trommsdorff grosse Mengen der ausgerodeten Pflanze zu Gebote standen. Es wurden im Ganzen 600 Kilo in sechs Operationen verarbeitet und beiläufig 600 Kilo Wasser als Destillat erhalten. Dieses zeigte, auch nach Zusatz von Kochsalz und Glaubersalz, keine ölige Ausscheidung und wurde daher zur Gewinnung des Oeles mit dem flüchtigsten Theile des sog. Petroleumäthers ausgeschüttelt. Da sich durch Erhitzen im Wasserbade nicht alles Petroleum entfernen liess, so wurde dasselbe in einem auf 140° erhitzten Paraffinbade abgetrieben. Der so erhaltene Rückstand, der immer noch nicht ganz frei von Petroleum war, wog kaum mehr als 40 Grm.

Das mir übersendete Oel roch nicht mehr nach Kresse; bei der Destillation erwies es sich, wie das Tropäolumöl, als ein Gemenge. Es begann bei 120° zu sieden, der Siedepunkt stieg aber bald über 200° und schliesslich bis auf 280°. Nach einigem Fractioniren siedete bei 253.05 (261.0 corr.) eine reine Substanz, welche sich bei der Behandlung mit Alkali, gerade so wie das Tropäolumöl, als ein Nitril zu erkennen gab. Das Nasturtiumöl ist etwas schwerer wie Wasser; bei 18° hat es das Vol.-Gew. 1.0014. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel

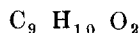


ausgedrückt, welche folgende Zahlen verlangt:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>9</sub>	108	82.44	82.11
H <sub>9</sub>	9	6.87	7.13
N	14	10.69	—
	131	100.00.	

Der Formel nach lag also in dem Nasturtiumöl ein Homologon des Tropäolumöles vor.

Um über die Constitution des Nitrils näheren Aufschluss zu erhalten, musste noch die aus demselben entstehende Säure untersucht werden. Mit Alkali geschmolzen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, lieferte das Nitril ein Salz, welches durch Salzsäure zersetzt an Aether einen sauren Körper ausgab. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb derselbe als ein farbloses Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Die Säure ist sowohl in Alkohol als auch in Aether sehr löslich, schwerlöslich in Wasser. Aus wässriger Lösung schied sie sich in feinen zarten Nadeln aus, welche in einzelnen Fällen die Länge fast eines Decimeters erreichten. Der Schmelzpunkt von 47° charakterisirte die Substanz alsbald als die vielnamige Säure, welche von den HH. Erlenmeyer und Alexejeff<sup>1)</sup> unter den Reductionsproducten der Zimmtsäure entdeckt und als Homotoluylsäure beschrieben, von Hrn. A. Schmitt<sup>2)</sup> aus der Bromzimmtsäure erhalten und Cumoylsäure genannt, von Hrn. Th. Swarts<sup>3)</sup> endlich als secundäres Product bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bromstyrol und Kohlensäure mittels Natrium gewonnen und als Hydrozimmtsäure bezeichnet worden ist, und welcher ihrer Constitution nach der Name Phenylpropionsäure zukommt. Wäre noch ein Zweifel gewesen, er hätte durch die Verbrennung schwinden müssen. Die Formel



verlangt:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>9</sub>	108	72.00	72.00
H <sub>10</sub>	10	6.67	6.94
O <sub>2</sub>	32	21.33	—
	150	100.00.	

Noch verdient bemerkt zu werden, dass das Nitril der Phenylpropionsäure den HH. Fittig und Kiesow<sup>4)</sup> bereits flüchtig durch die Hände gegangen ist, als sie das Monochlorätylbenzol mittelst

1) Erlenmeyer und Alexejeff, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 375.

2) A. Schmitt, Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 319.

3) Swarts, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 229.

4) Fittig und Kiesow, Ann. Chem. Pharm. CLVI, 245.

Cyansubstitution in Phenylpropionsäure überführten. In dem Reactionsproduct des Monochloraethylbenzols mit Cyankalium, welches sie durch Kochen mit Alkali in Phenylpropionsäure verwandelten, war offenbar das Nasturtiumöl fertig gebildet enthalten.

Ausser dem Nitril der Phenylpropionsäure waren in dem zur Untersuchung gelangten Oele noch Kohlenwasserstoffe zugegen, deren Untersuchung aber kein Interesse bot, zumal auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass sie noch aus dem zur Gewinnung des Nitrils verwendeten Petroleumäther stammten.

Noch will ich erwähnen, dass sich aus den höheren Fractionen einige schön ausgebildete Dodekaëder abgesetzt hatten, auf deren Untersuchung ich wegen Mangels an Material leider verzichten musste.

Die nächste Veranlassung zur Untersuchung des Tropäolumöls sowohl als des Nasturtiumöls war die auf die Wahrnehmungen des Geruchs der Pflanzen sich stützende Vermuthung, dass sie Verbindungen sein möchten, welche in die Reihe der aromatischen Senföle gehören. Statt der aromatischen Senföle wurden aromatische Nitrile aufgefunden, und bei der engen Beziehung zwischen den beiden Körpergruppen lag die Frage nahe, ob nicht etwa doch ursprünglich Senföle in den Pflanzen vorhanden gewesen seien, welche erst während der Darstellung durch Entschwefelung in Nitrile übergegangen wären. Es ist bekannt, dass die Senfölfabrikanten Schwefelwasserstoff durch ihre Destillirapparate strömen lassen, damit die Innenwand, mit Schwefelkupfer überzogen, weniger entschwefelud wirke, und dass das Senföl *par excellence* nichtsdestoweniger stets erhebliche Mengen von Cyanallyl (Crotonitril) enthält: Ich selbst habe vor einiger Zeit<sup>1)</sup> gezeigt, dass die Senföle bei der Berührung mit Triätylphosphin zuerst in phosphor- und stickstoffhaltige Harnstoffe übergehen, welche sich dann in Triätylphosphinsulfid und Isonitrile verwandeln, und ganz vor Kurzem noch ist von Hrn. Weith<sup>2)</sup> die Bildung von Nitrilen aus Senfölen mittelst metallischen Kupfers erzielt worden. Darf man angesichts dieser Erfahrungen annehmen, die aus *Tropäolum majus* und *Nasturtium officinale* gewonnenen Nitrile beziehungsweise der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure seien in den Pflanzen als Benzyl- und Xylylsenföl euthalten gewesen? Ich bin geneigt, diese Frage zu verneinen, und zwar einmal, weil die Behandlung der Pflanzen mit Wasserdampf, wie mir Hr. Trommsdorff mittheilt, in grossen Holzbottichen vorgenommen wurde, deren Construction den austretenden Dampf nur kurze Zeit

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte III, 766.

<sup>2)</sup> Weith, diese Berichte VI, 212.

mit Metall in Berührung liess, dann aber auch, weil die Umbildung der Senföle in Nitrile, soweit meine Erfahrungen reichen, nur sehr langsam und unvollkommen von statten geht. Ich habe nämlich, grade im Hinblick auf die hier angeregte Frage, die Entschwefelung des Phenylsenföls mit metallischem Kupfer des Oefteren ausgeführt, und zwar in ganz erheblichem Maasstabe, aber statt einer befriedigenden Ausbeute, wie sie Hr. Weith beschreibt, stets nur ganz wenige Procente Benzoznitril erhalten, so dass ich fast glauben muss, unter wesentlich anderen Bedingungen gearbeitet zu haben, obwohl ich nach Kräften bemüht gewesen, genau das angegebene Verfahren einzuhalten. Die Einwirkung des Kupfers auf das Phenylsenföl stellte sich in meinen Versuchen als ein sehr complexer Zersetzungsprocess dar, dessen Hauptproduct keineswegs Isobenzoznitril oder das isomere Benzoznitril, sondern neben harzigen Substanzen ein krystallinischer Körper ist, von dem man bei der Destillation der Masse sehr erhebliche Mengen gewinnt. Diese von mir bei der Behandlung des Phenylsenföls mit metallischem Kupfer erhaltenen Krystalle erwiesen sich als schwefelhaltig und wurden nach Entfernung der in reichlicher Menge gleichzeitig gebildeten harzartigen Materien, durch die Beobachtung der Eigenschaften und durch eine Schwefelbestimmung als gewöhnlicher Diphenylharnstoff erkannt. Die Analyse ergab 14.33 pCt., die Theorie verlangt 14.03 pCt. Schwefel.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen Hrn. A. Helms für seine werthvolle Hülfe bei Ausführung der beschriebenen Versuche zu danken.

### 153. A. W. Hofmann: Ueber Methylanilin.

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

Als ich vor mehr als zwanzig Jahren das Methylanilin entdeckte<sup>1)</sup>, hab' ich mir nicht träumen lassen, dass dieser Körper dereinst Gegenstand einer schwunghaften Fabrikation werden würde.

Meine Untersuchungen über die Anilinfarbstoffe, haben mich in letzter Zeit mit den Methylderivaten des Anilins wieder mehrfach in Berührung gebracht und einige fragmentarische Erfahrungen, welche ich über diese Körper eingesammelt habe, scheinen mir der Veröffentlichung nicht ganz unwerth.

Das „Methylanilin“, welches im Handel vorkommt, ist weit entfernt, eine reine Verbindung zu sein; es enthält fast immer reichliche

<sup>1)</sup> Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 150.