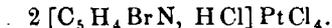


über dieselbe Widerstandskraft, welche dem normalen Pyridin eigen ist. Durch Kochen mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge wird es nicht angegriffen, ebensowenig durch tagelanges Erhitzen mit Barytwasser bei 100° in geschlossenem Rohr. Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak kann es tagelang auf 200° erbitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, aber auf Zusatz von Wasser, und vollständiger von Alkali, scheidet es sich unverändert wieder ab. Eine siedende Lösung von Kaliumpermanganat ist ohne allen Einfluss. Auch von siedender, rauchender Salpetersäure wird es nicht verändert. Durch Reductionsmittel, zumal durch Natriumamalgam, scheint Pyridin zurückgebildet zu werden; wenigstens tritt bei deren Einwirkung der sehr eigenthümliche Geruch des Pyridins auf.

Versetzt man, nachdem das Dibrompyridin aus der sauren Lösung, in welcher es entstanden war, durch Wasserdampf übergetrieben worden ist, die rückständige Flüssigkeit mit Alkali, so geht, wenn von Neuem Wasserdampf eingeleitet wird, ein stark nach Pyridin riechendes Oel über, das sich aber von letzterem schon durch seine geringe Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Es wurde nicht in hinreichender Menge gewonnen, um daraus eine reine Verbindung darzustellen. Allem Anschein nach ist aber darin ein Monobrompyridin, welches in der Nähe von 170° siedet, enthalten. Löst man das Oel in Salzsäure, so fällt auf Zusatz von Wasser noch etwas Dibrompyridin aus, und in dem Filtrat entsteht durch Hinzufügen einer Lösung von Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, welches schwerer löslich ist, als die Salze sowohl des Pyridins als auch des Dibrompyridins. Die Platinbestimmung spricht für ein Monobrompyridinplatin Salz von der Formel



	Theorie	Versuch	
Platin	27.10	27.23	27.42.

Den HH. Dr. Georg Körner und Dr. Carl Schotten bin ich für ihre werthvolle Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche zu bestem Danke verpflichtet.

241. A. W. Hofmann: Ueber Angelylsenföhl.

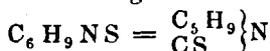
[Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXCVII.]

Gelegentlich einer Zusammenstellung meiner Arbeiten über die Senföle finde ich einige noch unveröffentlichte Notizen über das Angelylsenföhl, dessen Existenz ich der Gesellschaft¹⁾ schon früher kurz angezeigt habe.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 514.

Die Darstellung des Angelylsenföls wurde ähnlich bewerkstelligt wie die des Crotonylsenföls¹⁾. 850 g Amylenbromid, wie es im Handel vorkommt, wurden mit einem Ueberschusse von alkoholischem Ammoniak digerirt; es entstand eine reichliche Menge von bromwasserstoffsauren Salzen, gleichzeitig bildete sich aber auch ein von Ammoniak nicht weiter veränderliches, in Wasser unlösliches Bromid, wahrscheinlich C_5H_9Br .

Die bromwasserstoffsauren Salze wurden alsdann mit Alkali versetzt und das in Freiheit gesetzte Gemenge sehr verschiedener Basen der Destillation unterworfen. Sie begannen schon unter 100° zu sieden, der Siedepunkt stieg schliesslich auf 300° ; es waren also Monoamine und Diamine vorhanden. Da an eine Scheidung des complicirten Gemenges durch Destillation nicht zu denken war, so begnügte man sich, den flüchtigeren Theil für die Darstellung von Senföl zu verwerten. Zu dem Ende wurde die unter 120° siedende Fraction, welche offenbar eine nicht unerhebliche Menge von Angelylamin enthalten musste, durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff auf Senföl verarbeitet. Die für das Gelingen dieser Operation einzuhaltenen Vorsichtsmaassregeln sind schon früher angegeben worden²⁾. Es braucht daher hier nur noch bemerkt zu werden, dass auf diese Weise eine bei 190° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, welche alle Eigenschaften eines Senföls besitzt. Der Geruch ist allerdings nicht mehr so stechend, wie der des Allyl- oder auch des Crotonylsenföls, er tritt aber zumal beim Erwärmen noch immer höchst deutlich hervor. Unter der Voraussetzung, dass der Körper aus dem Angelylamin entstehe, musste er das dem Crotonylsenföl benachbarte höhere Homologon, die Verbindung



sein, eine Annahme, welche auch alsbald in der Analyse ihre Bestätigung fand.

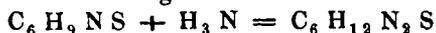
	Theorie		Versuch	
C ₆	72	56.69	56.17	56.29
H ₉	9	7.09	7.00	7.05
N	14	11.03	—	—
S	32	25.19	—	—
	<u>127</u>	<u>100.00.</u>		

Mit concentrirtem wässerigen Ammoniak erstarrt das Angelylsenföl nach einigen Stunden zu einem schön krystallisirten Sulfoharnstoff. Bei der Digestion im geschlossenen Rohre bei 100° erfolgt die Verbindung sehr schnell. Der so gewonnene Sulfoharnstoff schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 103° .

¹⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 514.

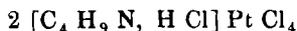
²⁾ Ebendasselbat VII, 511.

Um die Zusammensetzung



durch eine Zahl festzustellen, wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Die vorstehende Formel verlangt 22.22 pCt. Schwefel, gefunden wurde 22.25 pCt.

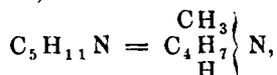
Bei dieser Gelegenheit mag auch noch einiger Versuche über das Crotonylamin gedacht werden, die ich gleichfalls schon früher angedeutet habe ¹⁾. Bei einer Darstellung der aus dem Butylenbromid gewonnenen Basen in etwas grösserem Maasstabe konnte das Crotonylamin durch Destillation im Zustande annähernder Reinheit gewonnen werden. Es siedet zwischen 75 und 80° und steht in seinen Eigenschaften, namentlich was die Löslichkeit in Wasser anlangt, dem Allylamin sehr nahe. Mit Platinchlorid bildet es ein prachtvolles, in gelben Schuppen krystallisirendes Platinsalz, welches in Wasser ziemlich löslich ist. Die Formel



wurde durch eine Platinbestimmung festgestellt.

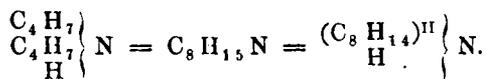
Leider ist die Darstellung grösserer Mengen dieses interessanten Amins mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden, so dass verschiedene Versuche, für deren Anstellung seine Bereitung in Angriff genommen worden war, bisher nicht in endgültiger Weise ausgeführt werden konnten.

In der vorhergehenden kleinen Arbeit über das Piperidin, wurde bereits die Vermuthung ausgesprochen, das diese Base möglicherweise Methylcrotonylamin,



sein könne, aber gleichzeitig erwähnt, dass der Versuch, das Piperidin durch die Einwirkung der Salzsäure bei hoher Temperatur im Sinne dieser Auffassung zu spalten, zu keinem Ergebnisse geführt habe. Der Gedanke lag nahe, die Frage auch auf dem Wege der Synthese zu prüfen, und das durch die Einwirkung von Jodmethyl auf das Crotonylamin gebildete secundäre Amin mit dem Piperidin zu vergleichen.

Aber noch zu einem anderen Versuche ladet das Studium des Crotonylamins ein. Durch nochmalige Einschlebung der Crotonylgruppe in das Crotonylamin gelangt man zu einem secundären Amin, welches die Formel des Coniins besitzt,



¹⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 517.

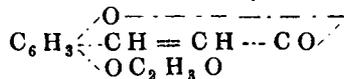
Nun weiss man, dass das Coniin in der That ein secundäres Amin ist, und dass es bei der Oxydation in Buttersäure übergeht. Unterwirft man das basische Rohproduct, welches durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Butylenbromid entstanden ist, der fractionirten Destillation, so destillirt, nachdem das Crotonylamin übergegangen ist, bei etwa 160° ein basisches Oel über, dessen Geruch in auffallender Weise an den des Coniins erinnert. Versuche, aus diesem sehr complexen Oele, welches allem Anscheine nach erhebliche Mengen von Dicrotonylamin enthält, eine reine Verbindung zu gewinnen, sind bisher gescheitert. Die Hoffnung, auf diesem Wege Coniin darzustellen, ist gleichwohl eine zweifelhafte, da einige der Eigenschaften, welche für das Coniin charakteristisch sind, an dem fraglichen Oele nicht wahrgenommen werden konnten.

Das Studium dieser Verbindung ebenso wie die Darstellung des Methylcrotonylamins selbst soll indessen wieder aufgenommen werden, sobald mir grössere Mengen von Crotonylamin zur Verfügung stehen.

242. Ferd. Tiemann und C. L. Reimer: Ueber das Umbelliferon und einige seiner Derivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von Derivaten des Resorcyaldehyds hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Lewy¹⁾ nachgewiesen, dass dieser Aldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein acetoxyliertes Cumarin



umgewandelt wird, welches die gleiche procentische Zusammensetzung wie Acetumbelliferon hat und damit auch insofern übereinstimmt, als beide Verbindungen in Lösung blaue Fluorescenz zeigen und durch Erhitzen mit Alkalilauge schliesslich in Resorcin übergeführt werden.

Das Acetumbelliferon ist von Hlasiwetz und Kachler²⁾ dargestellt worden, welche über seine Eigenschaften kaum mehr als das soeben Angeführte mitgetheilt haben.

Die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit des vorhin erwähnten Acetoxycumarins und des Acetumbelliferons konnte mithin nur durch einen genauen experimentellen Vergleich beider Verbindungen entschieden werden.

Hr. Lewy und der Eine von uns haben das synthetisch dargestellte Acetoxycumarin vorläufig als β -Acetumbelliferon bezeichnet,

¹⁾ Diese Berichte X, 2215.

²⁾ Ebendasselbst IV, 550.