149. A. W. Hofmann: Synthese des ätherischen Oels der *Cochlearia officinalis*.

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

Das ätherische Oel des Löffelkrautes ist bereits Gegenstand mehrfacher Untersuchung gewesen. Indem von älteren Arbeiten über den Gegenstand, welche keine nennenswerthe Ergebnisse geliefert haben, Abstand genommen wird, sollen hier nur die Angaben, welche J. E. Simon[1]) und Otto Geiseler[2]) über das Cochlearia-Oel gemacht haben, kurz erwähnt werden. Die Beobachtungen des ersteren haben eine grosse Aehnlichkeit dieses Oeles mit dem Senföle ausser allem Zweifel gestellt. Er giebt an, dass es sich unter Bildung basischer Körper entschwefeln lässt, dass es die Fähigkeit besitzt mit Ammoniak eine dem Thiosinnamin ähnliche krystallinische Verbindung zu erzeugen, endlich dass man aus dieser Ammoniakverbindung Schwefelcyanwasserstoffsäure erhalten kann. Den Siedepunkt des Löffelkrautöls beobachtete Simon bei 156—159°, während das Senföl bei 148° siedet; es konnte also auch die Verschiedenheit des Senföls und Löffelkrautöls nicht länger bestritten werden.

Die 17 Jahre später ausgeführte Arbeit von Geiseler, weit entfernt die Erforschung des Löffelkrautöls dem Ziele näher zu führen, hat im Gegentheil die Frage nach der Natur desselben in unliebsame Verwirrung gebracht. Auf fehlerhafte Analysen gestützt[3]), glaubte sich Geiseler zu dem Schlusse berechtigt, dass das Cochlearia-Oel ein stickstofffreier aber sauerstoffhaltiger Körper sei, den er als ein Oxysulfid des Allyls betrachtete.

Versuche, über welche der Gesellschaft bereits eine kurze Mittheilung vorgelegt wurde[4]), haben gezeigt, dass diese Auffassung eine ganz unhaltbare ist. Das Löffelkrautöl enthält nicht weniger als 12 pCt. Stickstoff, und braucht nur auf sein Verhalten zum Ammoniak und den Aminen, zur Schwefelsäure und zu Entschwefelungsagentien untersucht zu werden, um alsbald als ein vollblütiges „Senföl“ erkannt zu werden.

---

[1]) J. E. Simon, Pogg. Ann. L, 377.

[2]) Otto Geiseler, *de Cochlearia officinali, ejusque oleo dissertatio. Berol.* 1857.

[3]) Geiseler hat durch Schmelzen mit Natrium und Ueberführung des zu bildenden Cyanids in Berlinerblau auf Stickstoff prüfen wollen, aber vergessen, dass auch der Schwefel sein Recht auf das Alkalimetall geltend macht. Im Uebrigen zeigen die für Kohlenstoff und Schwefel erhaltenen analytischen Zahlen, aus denen die Formeln $C_6H_{10}SO$ und $C_6H_{10}SO.H_3N$ beziehungsweise für das Löffelkrautöl und seine Ammoniakverbindung gefolgert wurden, dass die von Geiseler untersuchten Präparate unrein waren.

[4]) Hofmann, diese Berichte II, 102.

Das zu diesen Versuchen verwendete Löffelkrautöl stammte aus der bekannten Fabrik von Sachse u. Co. in Leipzig. Ueber seine Aechtheit konnte, da es in dem Laboratorium der Fabrik dargestellt worden war, kein Zweifel obwalten. Aus diesem Oele war nach mehrfachem Fractioniren eine constant bei 159—160° siedende Flüssigkeit erhalten worden, deren Analyse — die ich aber, weil mir nur sehr geringe Mengen Substanz zu Gebote standen, nur als eine vorläufige betrachten durfte — zu der Formel

$$C_5 H_9 NS = \left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ CS \end{matrix}\right\} N$$

führte, welche das Löffelkrautöl als das Senföl der Butylreihe auffassen lässt.

Mehrere Anläufe, welche zur definitiven Feststellung dieser Formel gemacht wurden, sind an der Schwierigkeit gescheitert, neues Löffelkrautöl in hinreichender Menge zu beschaffen. Dieser Noth wurde endlich durch die Güte meines Freundes, des Hrn. Gartendirectors Jühlke in Potsdam, ein Ziel gesetzt. Kaum von meinem Wunsche unterrichtet, hat derselbe mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit, für welche ich ihm nicht dankbar genug sein kann, mehrere Beete mit Cochlearia officinalis besäen lassen und mir das frische Kraut zur Verfügung gestellt. Die Destillation des Oels aus demselben hat Hr. Dr. E. Mylius freundlichst übernehmen wollen. Zu dem Ende wurden etwa 50 Kilo des frischen Krautes zerstossen und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, welcher alsdann in 4 Theilen (von je 12½ Kilo) in einem kupfernen Destillirapparat über freiem Feuer destillirt wurden. Die Ausbeute war eine ganz befriedigende, insofern 17 Grm. eines zwischen 158 und 165° siedenden Oeles erhalten worden, welches alle Eigenschaften des früher untersuchten Productes besass. Die Ausbeute würde wahrscheinlich noch etwas grösser gewesen sein, wenn die Operation in Steinzeuggefässen vorgenommen worden wäre, insofern die Innenwand des Metalls sich während der Destillation mit einer Schicht von Kupfersulfid bedeckt hatte.

Aus dem rohen Oele wurde durch mehrmaliges Rectificiren eine zwischen 161—163° siedende Fraction ausgeschieden, deren Analyse zu Zahlen führte, welche mit den früher erhaltenen nahe übereinstimmten, sodass die Zusammensetzung kaum mehr zweifelhaft erschien. Der Formel des Butylsenföls entsprechen folgende Werthe.

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_5	60	52.17	53.06	52.77	52.79	—
H_9	9	7.83	7.90	7.86	7.95	—
N	14	12.17	—	—	—	11.93
S	32	27.83	—	—	—	—
	115	100.00.				

Dieser Ausdruck findet in der Untersuchung der Ammoniakverbindung eine unzweideutige Bestätigung.

Lässt man das Löffelkrautöl längere Zeit mit wässerigem Ammoniak stehen, so verschwindet es, zumal durch öfteres Umschütteln, nach einigen Tagen vollständig; bei 100° in zugeschmolzener Röhre erfolgt die Lösung in ebenso vielen Stunden. Aus der Lösung krystallisirt eine Ammoniakverbindung in schönen weissen Nadeln, welche bei 134° schmelzen. Dieser in Alkohol und Aether leicht lösliche Sulfoharnstoff enthält

$$C_5 H_{12} N_2 S = C_5 H_9 NS, H_3 N.$$

	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_5	60	45.45	45.10	45.44	—	—	—
H_{12}	12	9.09	8.95	9.28	—	—	—
N_2	28	21.22	—	—	21.74	—	—
S	32	24.24	—	—	—	24.10	24.09
	132	100.00.					

Um den letzten Zweifel über die Zusammensetzung dieser Körper zu verbannen, hab' ich die dem Löffelkrautöl entsprechende Aminbase dargestellt und untersucht. Zu dem Ende wurde das rohe Oel mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Es erfolgte eine lebhafte Reaction, in der sich zunächst Sulfokohlenoxyd und später schweflige Säure entwickelte; reichliche Kohleausscheidung zeigte, dass das Löffelkrautöl neben Butylsenföl noch andere Verbindungen enthält. Es entstand ein Aminsulfat, aus dem die Base leicht durch Alkali abgeschieden werden konnte. Durch Behandlung mit Kaliumhydrat und schliesslich durch längere Berührung mit frischgepresstem Natriumdraht wurde eine farblos durchsichtige sehr bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche bei 63° siedete.

Die Analyse liess die Base als Butylamin

$$C_4 H_{11} N = \left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

erkennen:

	Theorie.		Versuch.
C_4	48	65.75	65.28
H_{11}	11	15.07	15.24
N	14	19.18	—
	73	100.00.	

und lieferte somit einen weiteren Beweis, dass man sich wirklich in der Butylreihe befand

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ C\ S \end{matrix}\right\} N + H_2 O = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C S O.$$

Mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, lieferte das aus dem Löffelkrautöl gewonnene Butylamin wieder ein Senföl, dessen Sulfoharnstoff genau den Schmelzpunkt des aus dem Löffelkrautöl dargestellten besass. Wenn man, wie dies im vorliegenden Falle nothwendig war, aus kleinen Mengen Amin die volle Ausbeute an Senföl erhalten will, so ist es zweckmässig mit gewogenen Mengen zu arbeiten, weil ein Ueberschuss von Sublimat viel Senföl zerstört. Man wägt das Amin am besten als Chlorhydrat, macht die Base frei, sättigt mit Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und destillirt alsdann das Salz mit einer solchen Menge Sublimat, dass man 1 Mol. dieses letzteren Salzes auf 2 Mol. Amin in Anwendung bringt. Es bleibt alsdann gerade die Hälfte des Amins in der Form von Chlorhydrat in dem Ballon zurück.

Angesichts der vier isomeren Butylalkohole warf sich nun die interessante Frage auf, von welcher Species sich das Cochleariaöl ableitet.

Ueber das Senföl des am leichtesten zugänglichen Butylalkohols, des Isobutylalkohols (Isobutylcarbinols) hab' ich schon früher kurz berichtet[1]). Ich fand, dass das aus Isobutylamin dargestellte Isobutylsenföl mit Ammoniak ein schönkrystallisirtes Thiosinamin lieferte, welches schon bei 90° schmolz, wodurch bewiesen war, dass das Löffelkrautöl kein Derivat des Isobutylalkohols ist. Das Isobutylsenföl ist später noch einmal im hiesigen Laboratorium von Hrn. K. Reimer[2]) dargestellt worden, welcher den Siedepunkt des angewendeten Isobutylamins zwischen 62—65°, den des Senföls zwischen 161—163°, den Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Sulfoharnstoffs zu 90—91° angiebt. Ganz neuerdings haben die Hrn. Mac-Hughes und H. Römer, der erstere durch Destillation eines isobutylsulfosauren Salzes mit Kaliumcyanat, der letztere durch Behandlung von Isobutyljodid mit Ammoniak grössere Mengen von Isobutylamin und seinen Derivaten dargestellt, so dass ich die oben angeführten Zahlen nochmals zu verificiren im Stande war. Das Amin siedet bei 65°.5, das Senföl hat bei 14° das Vol. Gew. 0.9638 und siedet bei 162°, der Sulfoharnstoff endlich schmilzt bei 93°.5.

Ebensowenig wie von dem Isobutylalkohol stammt das Cochelaria-Oel von dem normalen Butylalkohol ab. Den zu den Versuchen verwendeten Butylalkohol verdanke ich der Güte des Hrn. Dr.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 102.
[2]) K. Reimer, diese Berichte III, 757.

Hans Brackebusch[1]), der zu diesem Ende die schöne Arbeit der HH. Lieben und Rossi[2]) wiederholt hat. Aus dem Alkohol wurde das Amin (durch Umwandlung in Butyljodür und Butylcyanat dargestellt und aus letzterem mittelst Schwefelkohlenstoff etc. das normale Butylsenföl gewonnen. Es siedete bei 167° und lieferte mit Ammoniak einen langsam krystallinisch erstarrenden Sulfoharnstoff, welcher schon bei 79° schmolz.

Die Synthese des Löffelkrautöls gelang endlich als man den secundären Butylalkohol, das Methylaethylcarbinol als Ausgangspunkt für den Versuch wählte. Das Jodid dieses Alkohols ist bekanntlich von Hrn. de Luynes[3]) durch die Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure auf den von Hrn. Stenhouse[4]) entdeckten Erythrit[5]) den vierfach hydroxylirten Alkohol der Quartanreihe erhalten worden und später Gegenstand einer wichtigen Untersuchung von Lieben[6]) gewesen, welcher von dem Aether ausgehend die Synthese des Jodids bewerkstelligte und auf diese Weise die Constitution des fraglichen Alkohols in unzweifelhafter Weise feststellte. Da es nicht gelang, eine für den Versuch hinreichende Menge Erythrits im Handel zu erhalten, so hat Hr. S. Reimann die umständliche Darstellung dieses Präparats übernehmen, und mir bei den weiteren Umwandlungen desselben werthvolle Hülfe leisten wollen, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin.

Für die Umwandlung des bei 118° siedenden Butyljodids in Amin wurde die Jodverbindung versuchsweise einerseits mit Silber-

---

[1]) Aus 960 Grm. eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Calcium wurden erhalten 250 Grm. rohen und 130 Grm. reinen Butylaldehyds. Dieser lieferte 65 Grm. Butylalkohol und 52 Grm. Jodbutyl, aus welchem schliesslich durch Umwandlung in Cyanat, beziehungsweise Cyanurat 6.5 Grm. reines normales Butylsenföl gewonnen wurden.

[2]) Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 137.

[3]) de Luynes, Ann. Chem. Pharm. CXXV, 252.

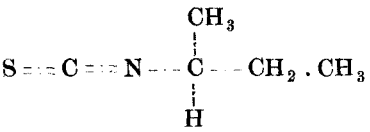
[4]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. LXVIII, 55.

[5]) Zur Darstellung des Erythrits wurde *Rocella tinctoria* und *fuciformis* verwendet, wie sie in den Werkstätten der HH. Fraenkel u. Runge in Berlin und Th. Wurtz in Leipzig auf Orseille verarbeitet werden. Nach verschiedenen Versuchen wurde Extraction mit verdünnter Kalkmilch als am leichtesten zu handhabende Methode adoptirt. Die schnell abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, der gallertartige Niederschlag der Flechtensäure sorgfältig ausgewaschen und mehrere Stunden lang mit Kalkhydrat gekocht und die von dem Calciumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit (Erythryt und Orcin enthaltend) eingedampft und mit Kohlensäure entkalkt. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat wurde alsdann mit Sand gemischt und zur Entfernung des Orcins mit Äether behandelt. Der wässrige Auszug des Sandes enthält jetzt den Erythrit, welcher aus der concentrirten Lösung mit Alkohol gefällt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heisser mit Thierkohle behandelter wässriger Lösung krystalliirt wird.

Der Erythrit wurde genau den Angaben de Luynes' gemäss in Butyljodid verwandelt. 50 Grm. Erythryt mit 650 Grm. Jodwasserstoffsäure vom Vol. Gew. 2 erhitzt lieferten 72 Grm. reinen Butyljodids von 118° Siedepunkt.

[6]) Lieben, Ann. Chem. Pharm. CXLI, 236.

cyanat, andererseits mit Ammoniak behandelt. Auf beiden Wegen wurde unter nur geringer Butylenabspaltung das Amin erhalten, schliesslich indessen der directen Einwirkung der Ammoniake der Vorzug gegegeben. Es ensteht vorwaltend primäre, gar keine quartäre Verbindung. Zur Senfölbereitung wurde die unter 120° siedende Fraction der Amine verwendet. Das secundäre Butylsenföl ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit vom Vol. Gew. 0.944 bei 12°, welche alsbald den charakteristischen Geruch des Cochlearia-Oels zu erkennen giebt und bei 159°.5 siedet. Der Siedepunkt des natürlichen Löffelkrautöls wurde, wie oben bemerkt, zwischen 159 und 163° gefunden. Mit wässrigem Ammoniak einige Stunden lang auf 100° erhitzt, verwandelte sich das Senföl in einen schön krystallisirten Sulfoharnstoff, welcher bei 133° schmolz, also einen etwa 1° niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, als der aus dem natürlichen Löffelkrautöl dargestellte. Hiernach ist es unzweifelhaft, dass das ätherische Oel der Cochlearia officinalis das Isosulfocyanat des secundären Butylalkohols ist, über dessen Structur die Formel



Auskunft giebt.

Ich habe auch einige Versuche gemacht, das Senföl des tertiären Butylalkohols, des Trimethylcarbinols darzustellen; allein mit der Erkenntniss der Natur des Cochleariaöls war das Interesse an dem Gegenstande für mich erschöpft und diese Versuche sind daher unvollendet geblieben. Gleichwohl mag Folgendes für spätere Bearbeiter der Frage notirt werden.

Tertiäres Butyljodid (aus dem Jodid des Gährungsbutylalkohols durch Umwandlung in Butylen und Auflösen des letzteren in concentrirter Jodwasserstoffsäure dargestellt) wurde in Aether mit Silbercyanat behandelt. Die ätherische Lösung roch nach Butylen und Cyansäure. Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu derselben lieferte nur gewöhnlichen Harnstoff, welcher durch die Beobachtung aller Eigenschaften und eine Analyse identificirt wurde. Bei einer Wiederholung des Versuchs unter starker Abkühlung wurden aus 5 Grm. tertiärem Jodid 1.5 Grm. Harnstoff gewonnen; der Theorie nach hätten 1.63 erhalten werden sollen.

Nicht befriedigender waren die Versuche, das Amin des tertiären Alkohols durch Behandlung des Jodids mit alkoholischem Ammoniak zu erzeugen; sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100° wurden nur Jodammonium und mehr oder minder condensirte Butylene erhalten.

Schliesslich wurde noch ein Versuch gemacht, das Amin des ter-

tiären Alkohols nach dem von Hrn. Linnemann[1]) 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, erwiess 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 entsprehenden 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. CXCV; 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.