ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE

CXXV. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

Zur Kenntniss der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs;

von *H. Will* und *W. Körner*.

Der Samen des schwarzen Senfs ist schon mehrfach Gegenstand von chemischen Untersuchungen gewesen, welche den Zweck hatten, den Körper zu isoliren, aus welchem durch freiwillige Zersetzung das im Senfsamen nicht fertig gebildete Senföl entsteht. Es war in hohem Grade wahrscheinlich, daß diese Bildung des Senföls in analoger Weise stattfinde, wie die des Bittermandelöls, daß mithin der schwarze Senf einen mit dem Amygdalin verwandten Körper, ein Glucosid nämlich, enthalte, eine Vermuthung, die sich in der That auch bewahrheitet hat.

Die bis jetzt vorliegenden Versuche zur Isolirung des Senföl gebenden Bestandtheils des schwarzen Senfs haben im Wesentlichen zu den nachstehenden Ergebnissen geführt.

Boutron und Robiquet *), wie auch Fauré **), wiesen zuerst nach, daß der Senfsamen kein ätherisches Oel fertig gebildet enthält und daß Wasser zu seiner Bildung erforderlich ist; sie mittelten ferner die Ursachen aus, durch welche die Entstehung des eigenthümlichen Senfgeruchs verhindert wird.

Boutron und Fremy ***) stellten dann aus schwarzem Senf einen dem Mandelemulsin entsprechenden (später Myrosin genannten) Körper dar; sie fanden, daß derselbe, mit dem geruchlosen wässerigen Auszuge des vorher mit Alkohol behandelten Senfs zusammengebracht, die Bildung von flüchtigem Oel bewirke. Simon †) vermuthete, das Senföl entstehe durch Einwirkung von Myrosin auf das von ihm aus dem Senfsamen gewonnene Sinapisin; später ††) aber überzeugte er sich, daß letzteres keine solche Zersetzung erleide.

Bussy †††), der wie Boutron und Fremy von der Ansicht ausging, daß die Bildung des Senföls der des Bittermandelöls analog sei, isolirte zuerst die Verbindung, welche unter Mitwirkung von Wasser und dem emulsinartigen Körper Senföl erzeugt. Dieselbe ist nach ihm eine eigenthümliche, an Kali gebundene Säure, welche er *Myronsäure* (*acide myronique* von *μυρον*, Balsam) nannte. Dem emulsinartigen Körper gab er den Namen *Myrosin*. Das Kalisalz der Myronsäure wurde von ihm gewonnen durch Ausziehen des bei 100° getrockneten und von dem fetten Oel durch scharfes

*) Journ. pharm. XVII, 294.

**) Ebendasselbst XVII, 299; XXI, 464.

***) Ebendasselbst XXVI, 48, 112; diese Annalen XXXIV, 230.

†) Pogg. Ann. XLIII, 651.

††) Ebendasselbst LI, 383.

†††) Journ. pharm. XXVI, 39; diese Annalen XXXIV, 223.

Pressen befreiten Senfsamens mit 85 procentigem Alkohol, zuerst kalt, dann bei 50 bis 60°. Die von dem alkoholischen Auszug abgepresste rückständige Kleie wurde dann mit kaltem oder warmem Wasser extrahirt, die klare wässerige Lösung in gelinder Wärme zum Syrup verdampft und letzterer zur Entfernung schleimiger Materien mit schwachem Alkohol behandelt. Der eingeeengte Auszug liefert beim Stehen Krystalle, welche durch Waschen mit schwachem Weingeist farblos werden. Bussy beschreibt das so gewonnene Kalisalz als luftbeständige wasserhelle Krystalle, welche beim Glühen schwefelsaures Kali hinterlassen. Die durch Zersetzung des Kalisalzes mit Weinsäure oder des Barysalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Myronsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen unkrystallisirbaren Syrup, der mit Myrosin Senföl liefert und dessen wässerige Lösung sich in der Siedhitze unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Den bestimmten Angaben Bussy's über die Existenz des myronsauren Kali's schienen die Versuche einiger anderen Chemiker *) zu widersprechen, welche sich vergeblich bemühten, nach dem Verfahren von Bussy diese Verbindung aus dem Senfsamen darzustellen.

Vor zwei Jahren, zu einer Zeit, in welcher wir uns selbst schon mit der nun vorliegenden Untersuchung beschäftigten **), bestätigten Ludwig und Lange ***) zuerst die Existenz des myronsauren Kali's; sie fanden für dasselbe die bezüglich des Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts unrichtige Formel $\text{KO}, \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NS}_4\text{O}_{18}$, welche sie theoretisch in

*) So von Simon (Pogg. Ann. LI, 383), von Lepage (Journ. chim. méd. XXII, 171) und von Thielau (Wittstein's Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie VII, 161).

**) Vgl. die vorläufige Anzeige in diesen Annalen CXIX, 376.

***) Zeitschr. f. Pharm. III, 430, 577.

saures schwefligsaures Kali, KO , S_2O_4 , Senföl, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NS}_2$ und Krümelzucker $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{14}$ zerlegten, obwohl sie richtig beobachteten, daß das Salz bei der Gährung, unter Abscheidung von Schwefel, in Senföl, Zucker und *schwefelsaures* Kali zerfällt.

Wir gehen nun zur Mittheilung der von uns gewonnenen Resultate über, deren verspätete ausführliche Darlegung ihre Erklärung einfach in dem Umstande findet, daß die Verarbeitung größerer Mengen (mehrerer Centner) Senfsamen einen beträchtlichen Zeitaufwand erfordert, sofern die Sicherheit des Erfolgs in der Darstellung des myronsauren Kali's von der Anwendung von Glas- oder Porcellangefäßen und damit verhältnißmäßig kleiner Mengen des Materials abhängig ist.

Das Verfahren, nach welchem wir das myronsaure Kali darstellten, war, mit einer wesentlichen Modification jedoch, das nämliche, welches von Bussy befolgt wurde. Zwei Pfund des gepulverten (nicht entölten) schwarzen Senfsamens werden in einem gläsernen Kolben mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Pfund Weingeist von 80 bis 85 Volumprocent im Wasserbad im Sieden erhalten, bis etwa $\frac{1}{2}$ Pfund Weingeist übergegangen ist, dann heiß ausgepresst und dieselbe Operation mit dem Rückstand noch einmal wiederholt. Der im Wasserbade scharf getrocknete und zerriebene (660 bis 670 Grm. wiegende) Prefskuchen wird nun etwa 12 Stunden mit dem dreifachen Gewicht kalten destillirten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand noch einmal mit dem doppelten Gewicht Wasser etwa zwei Stunden behandelt. Die wässerigen Auszüge vermischt man mit einer kleinen Menge gut ausgewaschenen, aufgeschlämmten kohlensauren Baryts und verdampft sie im Wasserbade rasch zum Syrup. Versäumt man den Zusatz des kohlensauren Baryts, so nimmt die von Anfang an schon schwach saure Flüssigkeit beim Verdampfen leicht

eine stark saure Reaction an; es tritt freie *Schwefelsäure* auf und es ist dann nichts sicherer, als daß man keine Spur myronsaures Kali erhält *).

Der syrupartige Verdampfungsrückstand wird nun in einem Kolben mit 3 bis 4 Pfund Weingeist von 85 pC. im Wasserbad zum Sieden erhitzt, der gelbliche Auszug abfiltrirt und die rückständige zähe Masse nochmals mit 2 Pfund Weingeist in der Siedhitze behandelt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge überläßt man in einem bedeckten Gefäße 24 Stunden der Ruhe, trennt dann den gebildeten gelblichen Niederschlag durch eine neue Filtration und destillirt von dem Filtrat den Weingeist im Wasserbad ab. Die rückständige Flüssigkeit wird filtrirt und auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Der so erhaltene gelbbraune Syrup erstarrt bei wärmerer Jahreszeit schon nach 4 bis 5 Tagen, im Winter nach 8 Tagen zu einer aus harten kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Man rührt dieselbe mit 75 procentigem Weingeist zu einem dünnen Brei an, preßt denselben zwischen feiner Leinwand stark aus und krystallisirt den fast weißen Kuchen so oft aus 84- bis 90 procentigem Weingeist um, bis die Krystalle auch nach dem Trocknen völlig weiß erscheinen. Aus zwei Pfund Senfsamen erhält man in dieser Weise (und insbesondere dann, wenn das Verdampfen des wässerigen Auszugs nicht verzögert wird) im Durchschnitt 5 bis 6 Grm. reines myronsaures Kali. Die abfallenden Mutterlaugen enthalten zwar noch myronsaures Kali, welches indessen nicht leicht in reiner Form

*) Anfänglich bedienten wir uns zu demselben Zweck des neutralen kohlensauren Bleioxyds, welches gleichzeitig eine Menge fremder, unkrystallisirbarer Materien aus dem Auszug entfernt. Unter Umständen, deren Vermeidung man nicht in der Hand hat, tritt jedoch leicht die Bildung von Schwefelblei ein, was selbstverständlich den Verlust des Salzes zur Folge hat.

daraus zu gewinnen ist; man kann dieselben, wie wir unten anführen werden, durch Ausfällung mit salpetersaurem Silber zur Darstellung von Cyanallyl benutzen.

Das myronsaure Kali krystallisirt aus Weingeist in kleinen weissen, wawellitartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die vollkommen geruchlos sind und kühlend bitter schmecken. Das aus Wasser krystallisirte Salz bildet völlig durchsichtige, glasglänzende, kurze Säulen von rhombischem Habitus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (die warm gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse), schwer löslich in verdünntem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral; sie zeigen keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Das aus Wasser wie aus Weingeist krystallisirte Salz verliert bei 100° nichts an Gewicht; es enthält kein Krystallwasser. Die Analyse führte zu nachstehenden Resultaten :

- I. 0,4379 Grm. gaben 0,4721 Kohlensäure.
0,2928 Grm. gaben 0,1664 Platinsalmiak.
0,7852 Grm. gaben mit Salpetersäure oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt 0,8776 schwefelsauren Baryt.
0,3651 Grm. gaben 0,070 schwefelsaures Kali.
- II. 0,4725 Grm. gaben 0,5022 Kohlensäure und 0,1845 Wasser.
0,4474 Grm. gaben, nach dem Auflösen in Salpetersäure, Uebersättigen mit kohlensaurem Natron und Schmelzen des Verdampfungsrückstandes 0,5225 schwefelsauren Baryt.
0,6078 Grm. gaben 0,1175 schwefelsaures Kali.
- III. 0,7362 Grm. gaben 0,7929 Kohlensäure und 0,304 Wasser.
- IV. 0,553 Grm. aus Wasser krystallisirtes Salz gaben 0,5847 Kohlensäure und 0,2296 Wasser.
0,553 Grm. gaben 0,1113 schwefelsaures Kali.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ist demnach :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	29,17	28,8	29,2	28,83
Wasserstoff	—	4,3	4,5	4,61
Stickstoff	3,5	—	—	—
Schwefel	15,2	16,1	—	—
Kalium	8,7	8,6	—	9,23.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{10}H_{18}NKS_2O_{10}$, welche verlangt :

		in 100 Th.
C_{10}	120	28,90
H_{18}	18	4,34
N	14	3,37
K	39,2	9,43
S_2	64	15,42
O_{10}	160	38,54
	415,2	100,00.

Auf den ersten Blick ersieht man, daß sich die vorstehende Formel zerlegen läßt in die

des Senföls	$C_4 H_5 N S$
des Zuckers	$C_6 H_{12} O_6$
und des sauren schwefelsauren Kali's	$H KS O_4$
	<hr/>
	$C_{10}H_{18}NKS_2O_{10}$,

und in der That enthält das myronsaure Kali, wie sich aus dem nachstehend beschriebenen Verhalten ergibt, die Elemente in einer Form, aus welcher die genannten drei Verbindungen als Spaltungsproducte sehr leicht hervorgehen.

Vermischt man eine concentrirte wässerige Lösung von myronsaurem Kali mit Weinsäure, so scheidet sich Weinstein ab, dessen Menge auf Zusatz von 5 bis 6 Vol. absoluten Alkohols sich bedeutend vermehrt. Das schwefelsäurefreie Filtrat liefert nach dem Verdunsten des Alkohols durch Digestion mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt eine noch myronsaures Kali enthaltende Lösung von myronsaurem Baryt, aus welcher das letztere Salz nur schwierig ganz rein erhalten

werden kann. Es bildet leicht lösliche durchsichtige tafelförmige Krystalle, deren wässrige Lösung sich gegen salpetersaures Silber der Kaliumverbindung analog verhält. Beim Trocknen werden die Krystalle milchweiss und undurchsichtig, bei stärkerem Erhitzen entwickeln sie Senföl unter Rücklassung von schwefelsaurem Baryt.

0,4432 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,109 schwefelsauren Baryt, entsprechend 14,6 pC. Baryum.

Die Formel $C_{10}H_{18}NBaS_2O_{10}$ verlangt 15,4 pC. Baryum. Die Baryumverbindung hat demnach die der Kaliumverbindung entsprechende Zusammensetzung.

Die verdünnte wässrige Lösung des myronsauren Kali's zersetzt sich in Berührung mit Myrosin oder mit dem frisch bereiteten wässrigen Auszug von weissem Senfsamen in kurzer Zeit. Die anfangs klare und vollkommen neutrale Flüssigkeit trübt sich, nimmt eine stark saure Reaction und den unverkennbaren Geruch nach Senföl an. Die Lösung enthält reichlich Schwefelsäure und Zucker; die Trübung besteht aus einer, wahrscheinlich aus dem Ferment gebildeten unlöslichen organischen Substanz und aus freiem Schwefel. Filtrirt man den sich bildenden Niederschlag ab und behandelt ihn nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff, so hinterlässt letzterer beim Verdunsten den bei der Gährung abgeschiedenen Schwefel. Wir kommen später auf diese, schon von Ludwig und Lange beobachtete Thatsache zurück, welche jedenfalls beweist, dass ausser Zucker, Schwefelsäure und Senföl noch ein viertes, schwefelfreies Gährungsproduct entstehen muss. Emulsin oder ein Auszug von süßen Mandeln, so wie Bierhefe oder Speichel bewirken die Gährung des myronsauren Kali's nicht.

Erhitzt man myronsaures Kali mit *wenig* Barytwasser bis zum Sieden, so entsteht sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, unter reichlicher Entwicklung von

Senföf. Vermischt man eine wässerige Lösung des Salzes mit Barytwasser, so dafs die Lösung alkalisch bleibt, so bildet sich ebenfalls nach kurzer Zeit ein weifser Niederschlag, der nur oder fast nur aus schwefelsaurem Baryt besteht. Derselbe erscheint rascher bei einem Ueberschufs an Baryt oder bei gelindem Erwärmen. Er enthält, wie aus der nachstehenden Bestimmung sich ergibt, genau die Hälfte des Schwefelgehalts des myronsauren Kali's.

0,517 Grm. Salz lieferten in dieser Weise 0,2941 schwefelsauren Baryt.

1,0962 Grm. gaben 0,620 schwefelsauren Baryt.

Auf 100 Th. myronsaures Kali entspricht dies 7,7 bis 7,8 Th. Schwefel, während dasselbe in der That 15,4 pC. enthält. Man ersieht hieraus auf das Bestimmteste, dafs das myronsaure Kali die eine Hälfte des Schwefels in der Schwefelsäureform enthält. — Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte alkalische Lösung riecht nicht im Mindesten nach Senföf, und nach der Behandlung mit Kohlensäure in ganz gelinder Wärme zeigt sie stets noch einen Gehalt von Baryt. Bleizucker erzeugt dann, auf Zusatz von Ammoniak, einen reichlichen weifsen flockigen Niederschlag, der sich sehr leicht in Essigsäure wieder löst. Dieser Niederschlag schwärzt sich beim Erhitzen, ohne Entwicklung von Senföf. Er ist veränderlich in seiner Zusammensetzung und enthält aufser Schwefel und organischer Substanz über 70 pC. Blei. Erwärmt man die mit überschüssigem Barytwasser versetzte Lösung des myronsauren Kali's einige Zeit, so findet man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung neben Schwefelbaryum auch Zucker; gleichzeitig findet eine Entwicklung von Ammoniak statt. Es ergibt sich aus diesem Verhalten, dafs nach vorsichtiger Entfernung des Antheils von Schwefel, welcher als Schwefelsäure in dem myronsauren Kali enthalten ist, der Rest der Elemente in der

Lösung noch in einer durch Bleisalze fällbaren, aber sehr leicht veränderlichen Verbindungsform enthalten ist, welche in neutraler Lösung leicht in Zucker und Senföl, in alkalischer Lösung in Zucker, in Schwefelmetall und andere Körper (wahrscheinlich Cyanallyl und dessen Umsetzungsproducte) zerfällt.

Kalilauge von 1,28 spec. Gewicht erhitzt sich, mit trockenem myronsaurem Kali in Berührung, von selbst bis zum Sieden, unter braunrother Färbung der Flüssigkeit. Es entwickelt sich hierbei Anfangs ganz entschieden der Geruch nach Senföl, sodann auch nach Cyanallyl und Ammoniak. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine klare braungelbe Lösung, in welcher Bleisalze einen braunrothen, nach dem Sieden aber grauschwarzen Niederschlag erzeugen. Die Lösung enthält neben Schwefelsäure auch Zucker.

Mit Zink und Salzsäure in Berührung entwickelt das myronsaure Kali anhaltend und ohne Anwendung von Wärme Schwefelwasserstoff. In rauchender Salzsäure löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen Eisenoxydsalze nicht röthet, aber durch Chlorbaryum reichlich gefällt wird. Beim Kochen von myronsaurem Kali mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, dessen Bildung erst nach lange fortgesetztem Sieden aufhört. Die Lösung enthält dann Zucker und, wie die nachstehenden Bestimmungen beweisen, ein Ammoniaksalz und die Hälfte des Schwefelgehalts der Verbindung als Schwefelsäure.

0,839 Grm. Salz lieferten nach mehrtägiger Behandlung mit Salzsäure und Ausfällung mit Chlorbaryum 0,4771 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,8 pC. Schwefel. Das (barytfreie) Filtrat gab nach dem Verdampfen und Erhitzen mit Kali ein Destillat, in welchem Platinchlorid, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, einen orangegelben Niederschlag erzeugte. Derselbe enthielt 43,3 pC. Platin; der Platinsalmiak

enthält 44,3, das Allylamindoppelsalz 39,2 pC. Es ist hiermit dargethan, daß der Stickstoff des myrnsauren Kali's beim Kochen mit Säuren in der Form von Ammoniak, nicht von Allylamin, austritt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das myrnsaure Kali zu schweren Metallsalzen, namentlich zu salpetersaurem Silber. Letzteres erzeugt in einer wässerigen Lösung des myrnsauren Kali's erst nach einigen Minuten eine weißse Trübung, die sich nach und nach zu einem käsigen Niederschlag vermehrt. Die Lösung nimmt hierbei eine stark saure Reaction von freier Salpetersäure an. Der Niederschlag, welcher im Lichte sich schwärzt, im Dunkeln sich aber ohne Veränderung auswaschen läßt, entsteht noch bei sehr großer Verdünnung; er ist so gut wie unlöslich in Wasser. Sehr concentrirte Lösungen des Kalisalzes werden durch salpetersaures Silber kaum gefällt; Zusatz von Wasser bewirkt aber sogleich die Ausscheidung der weißen Silberverbindung. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit reducirt reichlich Kupferoxyd in alkalischer Lösung; sie enthält also Zucker.

Die im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Silberverbindung bildet ein blendend weißes Pulver. Sie hat folgende Zusammensetzung :

0,5082 Grm. gaben 0,2158 Kohlensäure und 0,0656 Wasser.

0,2424 Grm. gaben 0,1677 Chlorsilber.

0,6340 Grm. gaben mit rauchender Salpetersäure oxydirt 0,7283 schwefelsauren Baryt.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, welche verlangt :

In 100 Theilen :			
	berechnet		gefunden
G ₄	48	11,67	11,57
H ₅	5	1,22	1,43
N	14	3,40	—
Ag ₂	216	52,55	52,08
S ₂	64	15,58	15,77
O ₄	64	15,58	—
	411	100,00.	

Die Verbindung enthält demnach die Elemente des Senföls und des neutralen schwefelsauren Silbers :

Sie entsteht aus dem myronsauren Kali nach der Gleichung :
 $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} + 2NaAgO_3 = C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + NKO_3 + NHO_3.$

Das salpetersaure Silber bedingt eine Trennung der Elemente des myronsauren Kali's in der Art, daß die Senföl- und Schwefelsäuregruppe mit Silber verbunden sich unlöslich abscheiden, während die Zuckergruppe (neben Salpetersäure und Salpeter) in der Lösung bleibt. In der That findet man auch, wie schon oben bemerkt, die letzteren Körper in der von der Silberverbindung abfiltrirten Lösung.

Die Silberverbindung zersetzt sich beim gelinden Erhitzen und läßt unter reichlicher Entwicklung von Senföl (und wahrscheinlich von Cyanallyl) einen Rückstand von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silber. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt beim Sieden mit Wasser. Eben so entwickelt sich reichlich Senföl bei Digestion der Verbindung mit Chlorbaryum und (wenn die Silberverbindung im Ueberschufs bleibt) auch mit Schwefelbaryum. Behandelt man die Verbindung kalt mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich Chlorsilber, ohne daß sich Senföl oder Schwefelwasserstoff entwickelt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich nicht mit Eisenoxysalzen und giebt auch keine Reaction auf

Blausäure, wohl aber enthält sie reichlich Schwefelsäure, und zwar, wie die folgende Bestimmung zeigt, zur Hälfte ihres Gehalts an Schwefel.

0,2424 Grm. gaben durch Behandlung mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 0,1265 schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,2 pC. Schwefel. Der Gesamtschwefelgehalt beträgt 15,5 pC. — Auf das analoge Verhalten der Verbindung zu Schwefelwasserstoff kommen wir unten ausführlicher zurück.

In Wasser vertheilt zersetzt sich die Silberverbindung in Berührung mit Zinkfeile schon in der Kälte unter reichlicher Entwicklung von Senföl und Abscheidung von schwarzem metallischem Silber. Die sauer reagirende Lösung enthält schwefelsaures Zink. Bei Einwirkung von metallischem Quecksilber auf die in Wasser vertheilte Verbindung bildet sich kein Senföl. Unter Abscheidung von Silber verwandelt sich die ursprüngliche weisse Farbe des Niederschlags in gelbweiss und ohne Aenderung der neutralen Reaction. Es entsteht offenbar die dem Silbersalz entsprechende Quecksilberverbindung. Vermischt man verdünnte Lösungen von myronsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht dieselbe direct als gelblichweisser, leicht veränderlicher Niederschlag, der beim Erhitzen unter Entwicklung von Senföl zerfällt.

Durch Bleizucker wird eine Lösung von myronsaurem Kali erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt. Der gelblichweisse amorphe Niederschlag ist äusserst leicht in Essigsäure löslich, in Wasser jedoch so schwer löslich, dass bei unvollkommener Fällung das Filtrat bleifrei ist.

Der nach einer Analyse 10,5 pC. Kohlenstoff, 1,65 pC. Wasserstoff und 59,2 pC. Blei enthaltende Niederschlag besitzt keine der Silberverbindung entsprechende Zusammensetzung, sofern er alle Elemente der Myronsäure, namentlich

auch die der Zuckergruppe enthält. Er ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung bezüglich des Bleigehalts nicht constant ist. Eine Lösung von 1 Aeq. myronsaurem Kali bedurfte zur Ausfällung mehr als 4 Aeq. neutrales essigsaures Blei. Zersetzt man den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefelblei, gemengt mit Schwefel, und die abfiltrirte Lösung enthält freie Schwefelsäure, Zucker und auch gährungsfähige Myronsäure.

Die auf einer eigenthümlichen Beweglichkeit der Elemente der Senfölgruppe beruhende Metamorphose der vorstehend beschriebenen Metallverbindungen, — welche constant Schwefelsäure, aber nicht stets Senföl als Zersetzungsproducte liefern — tritt am Klarsten in dem Verhalten der Silberverbindung zu Tage, welche wir in dieser Beziehung einer genaueren Untersuchung unterworfen haben. Dieses Verhalten bietet den Schlüssel zur Erklärung der merkwürdigen Thatsache, dafs bei der Zersetzung des myronsauren Kali's unter dem Einflufs eines Ferments neben Senföl, Zucker und Schwefelsäure stets auch freier Schwefel auftritt, eine Erscheinung, welche jedenfalls beweist, dafs aufser den genannten vier, noch ein fünftes Gährungsproduct in dem mit Wasser angerührten schwarzen Senf enthalten sein mufs.

Behandelt man die in reinem Wasser aufgeschlämmte Silberverbindung, $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, mit Schwefelwasserstoff, so wird das Gemenge sogleich schwarz und nach vollendeter Zersetzung scheidet sich ein *Gemenge* von Schwefelsilber und Schwefel ab, welches beide Körper zu gleichen Aequivalenten enthält, wie die folgende Bestimmung zeigt.

1,3613 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Niederschlags gaben 1,3988 Chlorsilber.

Es entspricht dies :

		in 100 Theilen :	
		berechnet	gefunden
Ag_2	216	77,1	77,3
S_2	64	22,9	—
		280	100,0.

Durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff läßt sich dem Niederschlag die Hälfte des Schwefels (gefunden wurden 10,9 pC.) *) entziehen. — Die von dem Niederschlag abfiltrirte, stark sauer reagirende Flüssigkeit riecht, nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs in gelinder Wärme oder durch Einleiten eines Luftstroms angenehm, eigenthümlich lauchartig. Sie liefert bei der Destillation farblose Oeltropfen, welche zuerst mit Wasser übergehen und bei weiterer Destillation sich wieder lösen. Der Rückstand von der Destillation enthält keine Spur einer organischen Substanz, sondern nur freie Schwefelsäure, welche die Hälfte des Schwefels der ursprünglichen Verbindung enthält.

0,5795 Grm. der Silberverbindung gaben nämlich, nach dem Abfiltriren des Schwefelwasserstoffniederschlags, durch Ausfällen mit Chlorbaryum 0,312 schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,4 pC. Schwefel. Die Silberverbindung enthält nach unserer Analyse 15,58 pC.

Durch wiederholte Rectification des lauchartig riechenden Destillats gewinnt man, indem man stets nur die zuerst übergehenden Antheile auffängt, eine wasserhelle, oben aufschwimmende Oelschichte, welche zur weiteren Reinigung, nach dem Abheben und Trocknen über Chlorcalcium, der Rectification unterworfen wird.

*) Es lieferten nämlich 2,1308 Grm. des Niederschlags durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Verdampfen 0,233 Grm. reinen Schwefel als Rückstand.

Der ölartige Körper ist vollkommen neutral, farblos, von angenehm lauchartigem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Er enthält Stickstoff. Sein Siedepunkt liegt zwischen 117 und 118°, sofern bei drei Rectificationen mit Präparaten von verschiedener Darstellung die Siedepunkte 117°,4, 117°,7 und 118°,2 (corrigirt 118°,7, 118°,9 und 119°,2) beobachtet wurden. Die nachstehende Analyse zeigt, daß der ölartige Körper nichts anderes als *Cyanallyl* $C_4H_5N = CN$, C_3H_5 , ist. Dasselbe entsteht aus der Silberverbindung entsprechend der Gleichung :

0,2087 Grm. gaben 0,5399 Kohlensäure und 0,1456 Wasser.

Es entspricht dies :

	berechnet		gefunden
C ₄	48	71,65	72,0
H ₅	5	7,46	7,7
N	14	20,89	—
	67	100,00.	

Das spec. Gewicht des Cyanallyls ist 0,8389 bei 12°,8 (für Wasser von 0° als Einheit); die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Gay-Lussac gab folgende Resultate :

Angewandt	0,0771 Grm. Cyanallyl.
Temperatur	167° C.
Beobachtetes Volum	48,8 CC. Dampf.
Differenz d. Quecksilbersäulen	86,5 MM.
Barometerstand	746 MM. bei 24°.
Gefundene Dampfdichte . . .	2,32.
Berechnete Dampfdichte . . .	2,31.

Bei einer Condensation auf 2 Vol. ($H_2O = 2$ Vol.) berechnet sich hieraus das mit der Formel C_4H_5N übereinstimmende Moleculargewicht 67,01.

Die Eigenschaften des aus myronsaurem Kali erhaltenen Cyanallyls sind wesentlich verschieden von denjenigen des

Productes, welches Lieke *) durch Behandlung von Cyan-silber mit Jodallyl erhielt. Derselbe beschreibt das Cyanallyl als eine penetrant und höchst unangenehm riechende, an der Luft sich gelb färbende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 96 bis 106°. Auch gelang es ihm nicht, dieselbe durch Behandlung mit Kali in Crotonsäure und Ammoniak umzuwandeln, eine Zersetzung, welche mit dem von uns beschriebenen Körper leicht vor sich geht.

Erhitzt man Cyanallyl mit dem doppelten Volum Kalilauge von 1,28 spec. Gew. in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade, so verschwindet ersteres nach einigen Stunden vollkommen, ohne dass sich die Flüssigkeit erheblich färbt. Unterwirft man nach dem Oeffnen des Rohrs die stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit für sich der Destillation, so findet man, wie sich aus nachstehender Bestimmung ergibt, in der vorgelegten Salzsäure gewöhnliches Ammoniak.

2,2259 Grm. des erhaltenen Platinsalzes gaben 0,9794 Platin, entsprechend 44,0 (statt 44,3) pC.

Die rückständige alkalische Lösung liefert, nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure, bei der Destillation bis fast zur Trockne eine flüchtige Säure, welche bei guter Abkühlung aus dem Destillat in feinen wolligen Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung in grossen tafelförmigen Krystallen anschiefst. Die Säure schmilzt bei 72°, erstarrt bei 70°,5 und verflüchtigt sich ohne Rückstand unter Verbreitung eines starken Geruchs nach Buttersäure. Auch beim Trocknen im leeren Raum oder über Schwefelsäure nimmt dieselbe fortwährend an Gewicht ab.

Die Analyse der reinen Säure führte zu folgenden Zahlen :

*) Diese Annalen CXII, 316.

0,335 Grm. gaben 0,679 Kohlensäure und 0,2155 Wasser.

Es entspricht dies :

in 100 Theilen :			
	berechnet		gefunden
C ₄	48	55,81	55,27
H ₆	6	6,98	7,14
O ₂	32	37,21	—
	86	100,00.	

Das *Silbersalz* ist ein weißer, käsiger Niederschlag, der im Licht schwarz wird und in warmem Wasser ziemlich löslich ist.

0,1275 Grm. gaben 0,072 Silber = 56,4 pC.

Die Formel C₄H₅AgO₂ verlangt 55,95 pC.

Das Cyanallyl verhält sich demnach unter dem Einfluss von Alkali wie andere Nitrile. Es spaltet sich in Crotonsäure und Ammoniak, entsprechend der Gleichung :

Die von uns aus Cyanallyl gewonnene Crotonsäure unterscheidet sich von der aus Crotonöl von Th. Schlippe *) erhaltenen wesentlich darin, dass erstere fest, krystallisirbar, letztere aber als ölartig beschrieben ist.

Zur Gewinnung des Cyanallyls, beziehungsweise der Crotonsäure aus myrinsaurem Kali in etwas größerem Maßstabe lassen sich die bei der Darstellung des letzteren Salzes abfallenden unkrystallisirbaren Mutterlaugen zweckmäßig verwerten. Man erhitzt dieselben zu dem Ende mit etwas kohlensaurem Baryt zum Sieden, säuert das Filtrat mit reiner Salpetersäure an und vermischt die von einem geringen rothbraunen Niederschlag getrennte, erkaltete Flüssigkeit bis zur völligen Ausfällung mit salpetersaurem Silber. Die sich nach und nach abscheidende schmutzig-gelbe Silberverbindung

*) Diese Annalen CV, 1.

wird mit Wasser völlig ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus der vom Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit das Cyanallyl, wie oben angegeben, durch Destillation gewonnen.

Auch unmittelbar aus myronsaurem Kali läßt sich Cyanallyl abscheiden, jedoch verläuft die Reaction nicht ganz so glatt, wie mit der Silberverbindung. Erhitzt man nämlich eine wässrige Lösung von myronsaurem Kali in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage lang auf 110 bis 120°, so verschwindet das Salz. Die Lösung wird braungelb, stark sauer und durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt. Sie riecht nach Schwefelwasserstoff und Cyanallyl und liefert durch Destillation Oeltropfen, die aus letzterem bestehen. Der Schwefelwasserstoff entsteht ohne Zweifel durch secundäre Einwirkung der frei gewordenen Schwefelsäure auf noch unzersetztes myronsaures Kali. Die Bildung von Senföl ist hierbei nicht zu beobachten.

Die bei den verschiedenen Metamorphosen des myronsauren Kali's auftretende Zuckerart haben wir in etwas größerer Quantität aus der Flüssigkeit dargestellt, aus welcher die Silberverbindung, $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, behufs der Bereitung des Cyanallyls ausgefällt worden war. Man fällt aus dieser Flüssigkeit den Silberüberschuß mittelst Schwefelwasserstoff, sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Baryt und verdampft. Nach dem Auskristallisiren des meisten Barytsalpeters behandelt man die eingetrocknete Mutterlauge mit starkem Alkohol und überläßt die eingeeengte alkoholische Lösung der Krystallisation, wo nach einigen Tagen der Zucker in blumenkohlähnlichen Warzen anschießt. Durch vorsichtiges Waschen des Krystallbreis mit wenig kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erhält man ihn rein. Er setzt sich aus der Lösung in absolutem Alkohol bei längerem Stehen in Warzen ab, welche

aus feinen Nadeln bestehen und die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nichts mehr an Gewicht verlieren und zwischen 144 bis 146° schmelzen. Aus Wasser krystallisirt er in blumenkohlähnlichen Warzen, welche bei 86° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei 100° unter schwach bräunlicher Färbung den Gehalt an Krystallwasser verlieren. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Zuckers führt zur Formel $C_6H_{11}O_7$.

0,7889 Grm. gaben 1,051 Kohlensäure und 0,4982 Wasser.

Es berechnet sich hieraus :

in 100 Theilen :			
	berechnet		gefunden
C ₆	72	36,36	36,32
H ₁₁	14	7,07	7,00
O ₇	112	56,57	56,68
	198	100,00	100,00.

Der aus dem myrnsauren Kali gewonnene Zucker ist Rechtstraubenzucker; er hat dieselbe Zusammensetzung wie dieser, dreht, wie wir uns überzeugten, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts und reducirt in alkalischer Lösung die nämliche Menge Kupferoxyd zu Oxydul. 10 CC. einer normalen, mit Traubenzucker aus Honig titrirten alkalischen Kupferlösung erforderten in mehreren übereinstimmenden Versuchen dieselbe Menge (0,05 Grm.) des Zuckers aus myrnsaurem Kali. Es entspricht diefs auf 1 Aeq. (180 Th.) des letzteren 5 Aeq. (5 Cu₂O) Kupferoxyd.

Wir wenden uns nun zu einigen Betrachtungen über die Constitution des myrnsauren Kali's. Wie schon oben erwähnt enthält dieser merkwürdige Körper die sechs Elemente, aus welchen er besteht, in drei Verbindungsgruppen geordnet, welche bis zu einem gewissen Grade seine näheren Bestandtheile sind :

Es scheint in der That keinem Zweifel zu unterliegen, daß die Zucker- und Schwefelsäuregruppe fertig gebildet in der Verbindung vorhanden sind, für die Senfölgruppe ist dieß weniger deutlich ausgesprochen. Das Verhalten des myronsauren Kali's bei der Gährung und beim Erhitzen mit Wasser, so wie das der Silberverbindung $C_4H_5NAg_2S_2O_4$ deutet vielmehr darauf hin, daß die Elemente des Schwefelcyanallyls in einer Anordnung neben einander liegen, daß bei einer Störung derselben ebensowohl Schwefelcyanallyl $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \{ \text{S}$, als Cyanallyl $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \{$ und freier Schwefel auftreten können. Die Zersetzung des myronsauren Kali's unter dem Einfluß eines Ferments, des Myrosins, ist gleichsam eine aus beiden Fällen gemischte Reaction, es bildet sich neben Schwefelcyanallyl gleichzeitig auch Cyanallyl und Schwefel, vorzugsweise aber ersteres. Unter dem Einfluß von Wasser und Wärme (wie im myronsauren Kali) oder von Schwefelwasserstoff (wie in der Silberverbindung) zerfällt die Senfölgruppe dagegen ausschließlich in Cyanallyl und in Schwefel. Mit Sicherheit ist nur anzunehmen, daß ein Theil des Kohlenstoffs der Senfölgruppe als Cyan, der andere als Allyl vorhanden ist. Als Glucosid unterscheidet sich das myronsaure Kali von der Mehrzahl seiner bis jetzt genauer untersuchten Verwandten wesentlich dadurch, daß es bei seinem Zerfallen in die näheren Bestandtheile nicht die Elemente des Wassers aufnimmt. Der Zucker ist schon fertig gebildet und nicht in der Form des Anhydrids vorhanden. Das myronsaure Kali ist vergleichbar in dieser Beziehung mit der Verbindung des Traubenzuckers mit Kochsalz, mit welcher es auch die äußerst leichte Zersetzbarkeit theilt. Das myronsaure Kali ist ferner das erste genauer untersuchte Glucosid, welches außer Stickstoff auch Schwefel enthält, und es bietet, abgesehen von derselben Zahl der Elemente, besonders bezüglich

des Schwefelgehalts einige nicht uninteressante Vergleichungspunkte mit den Eiweißkörpern oder den Albuminaten, von welchen es mehr und mehr wahrscheinlich wird, daß sie der Familie der Glucoside verwandt sind. Die Eiweißkörper sind ihrer Mehrzahl nach verbindungsfähig mit Basen, wie die Myronsäure; sie enthalten offenbar, wie letztere, einen Theil des nur wenige Procente betragenden Schwefelgehalts in der Schwefelsäureform (wie die Taurocholsäure oder das Taurin der Galle), einen anderen Theil dagegen in einer Form, in welcher er leicht in Schwefelwasserstoff oder eine Schwefelecyanverbindung (wie sie im Speichel auftritt) übergeht. Die Verbindungsgruppen, welche das myronsaure Kali zusammensetzen, sind nur durch so schwache Anziehungskräfte zusammengehalten, daß sie gleichsam dem leisesten Druck, den eine andere Anziehung oder bewegende Ursache ausübt, nachgeben. Nach Willkür läßt sich die ganze Verbindung spalten in der Art, daß bald eine jede Gruppe für sich auftritt, bald nur die eine, während die anderen beiden noch vereinigt bleiben. So treten unter dem Einfluß eines Ferments oder des Wassers und der Wärme die drei Gruppen für sich auf; durch Salze schwerer Metalle, wie Silber und Quecksilber, wird nur die Zuckergruppe ausgeschieden, während die Senföl- und Schwefelsäuregruppe verbunden bleiben. Durch vorsichtige Behandlung mit Baryt läßt sich endlich der Verbindung die Schwefelsäuregruppe allein entziehen, wo dann die beiden anderen Gruppen wieder ihrerseits noch verbunden bleiben, wenigstens nicht unmittelbar als Zucker und Senföl auftreten.

Nachschrift.

Die Thatsache, daß bei der Gährung des myronsauren Kalis eine Ausscheidung von Schwefel zu beobachten ist, sowie der durch vorstehende Untersuchung geführte Nachweis,

dafs diese Schwefelausscheidung mit der Bildung von Cyanallyl im Zusammenhang steht, führten mich zu der Vermuthung, dafs das im Handel vorkommende Senföl neben Schwefelcyanallyl, als dem Hauptbestandtheil, auch Cyanallyl enthalten *müsse*. In dem von mir *) früher untersuchten, von Herrn Zeise in Altona bezogenen Senföl war dasselbe zwar nicht vorhanden, sofern ich einen constanten Siedepunkt von 148° und die vollständige Umwandlung des Oels in Thiosinnanin beim Stehen mit überschüssigem Ammoniak beobachtete. Ich schrieb damals die Angabe von Robiquet und Bussy, dafs das käufliche Senföl einen flüchtigeren, ätherisch riechenden und auf Wasser schwimmenden Körper enthalte, einer Beimischung eines schwefelfreien Oels zu. Ich habe jetzt die Ueberzeugung, dafs dieser flüchtigere Körper Cyanallyl ist, und dafs das von mir untersuchte Senföl den bei der Rectification des Oels zuletzt übergehenden Antheil bildete.

Herr Apotheker Zeise in Altona, an welchen ich mich mit der Bitte um Mittheilung seiner in dieser Beziehung bei der Senföldestillation gemachten Beobachtungen wendete, hatte die mich zu lebhaftem Dank verpflichtende Freundlichkeit, mir zwei Proben Senföl zu übersenden, welche von ihm selbst zu verschiedenen Zeiten aus braunem hannoverschem Senf gewonnen waren. Eine mehrere tausend Pfund betragende Parthie des Samens lieferte, nach der gefälligen Mittheilung des Herrn Zeise, nach dem Abpressen des fetten Oels durch Destillation der in dem drei- bis fünffachen Gewicht Wasser vertheilten Kleie mittelst eingeleiteten Wasserdampfs, neben schwerem, in Wasser untersinkendem Oel auch gleichzeitig und fast dieselbe Quantität eines leichteren, auf

*) Diese Annalen LIII, 1.

Wasser schwimmenden Oels von 0,965 spec. Gew. Eine andere Parthie hannoverschen Samens gab dagegen bei der Destillation unter sonst ganz gleichen Verhältnissen nur schwereres, in Wasser untersinkendes Oel von 1,010 spec. Gew. Ich überzeugte mich leicht, dafs beide Proben des Oels, das leichtere wie das schwerere, Cyanallyl enthalten; letzteres war nur weit ärmer daran. Das leichtere, auf Wasser schwimmende Oel lieferte durch fractionirte Destillation über die Hälfte seines Gewichts eines zwischen 112 bis 120° übergehenden Oels, aus welchem die letzten Antheile des Schwefelcyanallyls und damit auch der Geruch desselben durch Rectification allein nicht vollkommen zu entfernen waren. Bei 12stündigem Stehen dieses Oels mit verdünntem wässerigem Ammoniak verwandelte sich indessen das noch beigemengte Schwefelcyanallyl in Thiosinnamin, während die abgegossene Flüssigkeit, zuerst für sich, dann unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure destillirt, ein farbloses (nahezu das *halbe Gewicht* des ursprünglichen Präparats betragendes) Oel lieferte, welches alle Eigenschaften des Cyanallyls besitzt. Auch aus dem schwereren Oel wurde in gleicher Weise etwas Cyanallyl erhalten.

Die so gewonnene Verbindung zeigte den constanten Siedepunkt von 116° (corrigirt 118°3). Sie verhält sich, wie auch das Schwefelcyanallyl, optisch unwirksam.

0,2791 Grm. gaben 0,7326 Kohlensäure und 0,1906 Wasser.

Es entspricht dies in 100 Th.

	gefunden	berechnet
		C_4H_5N
Kohlenstoff	71,58	71,64
Wasserstoff	7,58	7,46.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs das Senföl des Handels neben Schwefelcyanallyl auch Cyanallyl enthält, welches letztere indessen unter scheinbar gleichen Bedin-

gungen in wechselnder, bald gröfserer bald kleinerer Menge auftritt. Ich habe schliesslich noch eine Beobachtung gemacht, welche in einem gewissen Zusammenhang steht mit dem oben beschriebenen Verhalten des myronsauren Kali's gegen Wasser bei 100° und welche vielleicht geeignet ist, die Thatsache einigermafsen zu erklären, dafs die Menge des sich bildenden Cyanallyls eine sehr verschiedene ist, unter scheinbar gleichen Bedingungen. Läfst man reines, farbloses, in Wasser untersinkendes, also ganz oder vorzugsweise aus Schwefelcyanallyl bestehendes Senföl einige Zeit in Berührung mit Wasser stehen, so trübt sich das Wasser mehr und mehr. Destillirt man das Wasser sammt dem Oel, so bleibt in dem Kolben reiner, an der Glaswand haftender Schwefel zurück und bei jeder folgenden Destillation wird das dann auf dem Wasser schwimmende Oel milder an Geruch. Das Schwefelcyanallyl setzt sich also in Berührung mit Wasser in Cyanallyl und in Schwefel um. Die bei der Gährung des myronsauren Kali's an und für sich neben Schwefelcyanallyl entstehende, wahrscheinlich je nach den Bedingungen ebenfalls wechselnde Menge von Cyanallyl kann demnach durch den Destillationsprocefs sich vergröfsern, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs bei einer kupfernen Blase das Metall ebenfalls Antheil an der Bildung des Cyanallyls nimmt.

Giefsen, im December 1862.

Will.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Tyrosin; von *E. von Gorup-Besanez.*

Brom wirkt auf Tyrosin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Bringt man in eine geräumige Glasdose, welche