darin, daß die synthetisch aus den gebromten Buttersäuren erhaltenen Korksäuren nicht identisch mit der gewöhnlichen sind *).

Ferner fand kürzlich Tönnies, daß man aus Furfurol und normalem Buttersäureanhydrid eine Azelaänsäure erhält, welche unzweifelhaft das wahre Homologe der α -Pimelinsäure ist, aber ganz verschieden von der gewöhnlichen Azelaänsäure **). Wir werden versuchen, die Constitution der letzteren festzustellen, was indessen wohl keine leichte Aufgabe ist, da der Theorie nach zwölf Azelaänsäuren existiren können, welche bei der Destillation mit Aetzbaryt normales Heptan liefern sollten. Die Anzahl der Sebacinsäuren, welche durch Abspaltung von Kohlendioxyd normales Octan geben müssen, ist natürlich noch größer.

Ueber das Glucosid des weissen Senfsamens; von *H. Will* und *A. Laubenheimer*.

(Eingelaufen den 27. August 1879.)

Die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen über die Bestandtheile des Samens des weissen Senfes (*Sinapis alba*) sind weit davon entfernt, die längst bekannte Thatsache genügend zu erklären, daß durch Befeuchten von weissem Senfmehl mit Wasser ein Körper gebildet wird, der wie das Senföl aus

*) Hell, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 28;
Hell und Wittekind, daselbst 7, 319.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 13, 1200.

schwarzem Senf scharf schmeckt und auf der Haut Blasen zieht.

Henry und Garot *) zeigten zuerst, daß sich aus dem weissen Senf durch Behandlung mit Weingeist ein krystallisirbarer, Schwefel und Stickstoff enthaltender Körper, das „Sulfosinapisin“, erhalten lasse, dessen wahre Natur erst festgestellt wurde durch die Untersuchung von v. Babo und Hirschbrunn **), welche es als sulfocyansaures Sinapin $C_{16}H_{22}NO_6$, HSCN erkannten. Bei einer Wiederholung der Versuche von Henry und Garot fand indessen schon Robiquet und Boutron Charlard ***), daß aus dem durch Auspressen von fettem Oel befreiten weissen Senf durch Auskochen mit starkem Alkohol ein krystallisirbarer Körper erhalten werden könne, der von dem sulfocyansauren Sinapin sich namentlich dadurch unterscheidet, daß er mit Eisenchlorid keine Rothfärbung giebt. Seiner Darstellung und seinem Verhalten gegen Eisenchlorid nach ist er identisch mit dem im Folgenden unter dem Namen *Sinalbin* beschriebenen Glucosid, über dessen Verhalten der Eine von uns schon früher †) eine vorläufige Mittheilung gemacht hat.

Zur Darstellung des Sinalbins wird der gemahlene, durch Auspressen vom größten Theil des fetten Oels befreite Samen des weissen Senfs zunächst mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung der letzten Reste des fetten Oels extrahirt und hierauf an der Luft getrocknet. Dieser entölte trockene Senfsamen wird mit 3 Th. Alkohol von etwa 85 pC. im Wasserbade unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde lang

*) J. chem. med. 1, 439 und 467; Berzel. Jahresber. 6, 242; J. pharm. 17, 1; Berzel. Jahresber. 12, 263.

**) Diese Annalen 84, 10.

***) J. pharm. 17, 279; Berzel. Jahresber. 12, 266.

†) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 61, 178.

gekocht und hierauf die Masse noch heiß abgepresst. Aus der alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen in der Kälte das Sinalbin allmählig in kleinen büschelförmig gruppirten Krystallen an den Wänden des Gefäßes aus. Das Rohproduct kann zwar durch Abwaschen mit Schwefelkohlenstoff und öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden, leichter aber gelingt die Reindarstellung, indem man die mit Schwefelkohlenstoff gewaschene Krystallmasse in wenig warmem Wasser löst, die trübe Flüssigkeit nach Zusatz von Thierkohle durch ein genäßtes Filter filtrirt, die klare wässrige Lösung mit starkem Alkohol fällt und die ausgeschiedene Masse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt circa 1,5 pC. des angewandten Senfmehls an Rohmaterial; zweimaliges Auskochen des Senfsamens lohnt nicht der Mühe.

In den Mutterlaugen von der Darstellung des Sinalbins findet sich sulfocyansaures Sinapin, das sich nach dem Abdestilliren des Alkohols aus der hinterbleibenden syrupösen Flüssigkeit nach längerem Stehen in kugeligen Krystallaggregaten ausscheidet.

Das Sinalbin besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz von verschiedener Darstellung ergab folgende Resultate :

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen :

1.	0,4510 Grm.	gaben 0,7959 CO_2 und 0,2545 H_2O .
2.	0,5437 " "	0,9547 " " 0,3106 "
3.	0,6192 " "	1,0884 " " 0,3582 "
4.	0,2338 " "	0,4130 " " 0,1244 "
5.	0,2415 " "	0,4278 " " 0,1338 "
6.	0,2986 " "	0,5255 " " 0,1517 "
7.	0,2422 " "	0,4217 " " 0,1288 "

Die Analysen 1 bis 3 sind durch Verbrennung mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei, die Analysen 4 bis 7 durch Verbrennung mit Platin und Sauerstoff ausgeführt.

Stickstoffbestimmung :

8.	0,3182 Grm.	lieferten 0,0784 Platin.
----	-------------	--------------------------

Schwefelbestimmung :

9. 0,2381 Grm. gaben nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,1456 BaSO₄.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C	48,18	47,89	47,72	48,80	48,25	47,99	47,47	—	—
H	6,27	6,31	6,42	5,92	6,15	5,65	5,90	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	3,49	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	8,40.

	Berechnet		Gefunden im Mittel
C ₈₀	360	47,87	47,96
H ₄₄	44	5,85	6,09
N ₂	28	3,72	3,49
S ₈	64	8,51	8,40
O ₁₆	256	34,65	34,06
	752	100,00	100,00.

Aus Alkohol krystallisirt das Sinalbin in kleinen glasglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln, welche in reinem Zustande nur sehr schwach gelblich gefärbt sind. In kaltem Weingeist ist das Sinalbin sehr schwer löslich, von siedendem 85 procentigem Alkohol bedarf es etwa 3,3 Th. zur Lösung. In Wasser löst es sich leicht, fast nicht in kaltem absolutem Alkohol und ist in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Seine Lösungen reagiren neutral. Es schmilzt beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung widerlich riechender Dämpfe. Wie die Sinapinverbindungen wird es durch die kleinste Spur eines Alkali's, schon durch Brunnenwasser, intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend blutroth gefärbt. Die wässrige Lösung des Sinalbins wird durch Eisenchlorid nicht roth gefärbt, durch Chlorbaryumlösung nicht gefällt, giebt aber mit salpetersaurem Silber und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Das Sinalbin reducirt alkalische Kupferlösung unter Abscheidung eines durch beigemengtes Schwefelkupfer milsfarbig erscheinenden Niederschlags. Kocht man

Sinalbin mit Natronlauge, so entsteht schwefelsaures Natrium und Sulfocyanatnatrium; die nachher mit Salzsäure übersättigte Flüssigkeit giebt mit Chlorbaryum einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum und wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Wie eine quantitative Bestimmung zeigte, geht hierbei die eine Hälfte des im Sinalbin enthaltenen Schwefels in schwefelsaures Natrium, die andere in Sulfocyanatnatrium über.

1,5610 Grm Sinalbin gaben nach dem Kochen mit Natronlauge auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum 0,4503 BaSO₄, wonach sich die Menge des im Sinalbin in der Schwefelsäureform enthaltenen Schwefels zu 3,96 pC. berechnet, während die Hälfte der Gesamtmenge des Schwefels im Sinalbin 4,25 pC. beträgt.

I. Verhalten des Sinalbins gegen salpetersaures Silber.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Sinalbin vollkommene Analogie mit dem myronsauren Kalium C₁₀H₁₈NS₂O₁₀K, dem Glucosid des schwarzen Senfs *). Letzteres enthält als nähere Bestandtheile:

C₃H₅-NCS Allylsenföl,

KHSO₄ saures schwefelsaures Kalium,

C₆H₁₂O₆ Traubenzucker,

während sich das Sinalbin C₃₀H₄₄N₂S₂O₁₆ zusammensetzt aus:

C₇H₇O-NCS Sinalbinsenföl,

(C₁₅H₂₄NO₄)HSO₄ saurem schwefelsauren Sinapin,

C₆H₁₂O₆ Traubenzucker.

Diese Analogie mit myronsaurem Kalium tritt besonders in dem Verhalten des Sinalbins gegen salpetersaures Silber hervor. Das myronsaure Kalium liefert, wenn man seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, einen Niederschlag von der Zusammensetzung C₄H₅NAg₂S₂O₄:

Wird die Silberverbindung, welche die Elemente des Senföls und des schwefelsauren Silbers enthält (C₃H₅-NCS + Ag₂SO₄),

*) Diese Annalen 135, 257.

in Wasser aufgeschlämmt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel Allylcyanid :

Versetzt man die wässerige Lösung des Sinalbins mit salpetersaurem Silber, so bleibt im ersten Moment die Flüssigkeit klar, trübt sich aber nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines weissen Niederschlags und nimmt dabei eine intensiv saure Reaction an. Da der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist, so ist ein solcher zu vermeiden. Günstige Resultate erhält man durch Lösen von 1 Th. Sinalbin in 10 Th. Wasser, Versetzen mit einer Lösung von 0,367 Th. salpetersaurem Silber und Sammeln des Niederschlags nach 12 stündigem Stehen. Wie sich aus dem Folgenden ergibt, ist dieser Niederschlag, welcher nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurde, ein Gemenge von zwei Verbindungen; er enthält in Form von Silberverbindungen Sinalbinsenöl und Sinapin. Behandelt man den Niederschlag mit Salzsäure, filtrirt und versetzt die Flüssigkeit darauf mit Eisenchlorid, so zeigt sich keine Reaction auf Sulfocyanwasserstoff, wohl aber, wenn man den Silberniederschlag vor der Zersetzung mit Salzsäure auf 100° erhitzt hatte. Löst man den Silberniederschlag in Ammoniak, versetzt die intensiv gelbe Lösung mit Salzsäure, filtrirt und fügt Eisenchlorid hinzu, so erhält man eine intensive Reaction auf Sulfocyanwasserstoff. Die Sulfocyangruppe ist also in dem Silberniederschlag nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst beim Erwärmen oder unter dem Einflusse einer starken Base, wie Ammoniak.

Behandelt man den in Wasser aufgeschlämmten Silberniederschlag mit Schwefelwasserstoff, so resultirt ein Gemenge von Schwefel und Schwefelsilber, während saures schwefelsaures Sinapin und eine Verbindung von der Zusammensetzung

C_8H_7NO in Lösung gehen. Zur Isolirung dieser Körper schüttelt man die vom Schwefelsilber und Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether, welcher die Verbindung C_8H_7NO löst, während das saure schwefelsaure Sinapin darin unlöslich ist. Letzteres wird durch Einengen der wässerigen Flüssigkeit in schwach gelblich gefärbten platten Nadeln erhalten. Die Analyse derselben ergab mit der Formel $C_{16}H_{28}NO_5$, $H_2SO_4 + 2H_2O$ übereinstimmende Zahlen :

0,2983 Grm. gaben 0,4792 CO_2 und 0,1721 H_2O .

0,5541 " " 0,2911 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	43,34	43,81
H_{28}	29	6,54	6,41
N	14	3,16	—
S	32	7,22	7,21
O_{11}	176	39,74	—
	443	100,00.	

Der in dem Aether lösliche Körper C_8H_7NO bleibt beim Abdestilliren des Aethers als gelblich gefärbtes Oel zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man reinigt denselben am besten, indem man in heißem Benzol löst, etwas erkalten läßt und von dem zuerst sich abscheidenden dunkler gefärbten Oel die meist noch schwach gelblich gefärbte Lösung abgießt, aus der sich bei weiterem Erkalten die Substanz fast völlig abscheidet. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurden farblose blätterige Krystalle erhalten, deren Analyse folgende Zahlen ergab :

1. 0,2475 Grm. gaben 0,6558 CO_2 und 0,1125 H_2O .

2. 0,2797 " " 0,7397 " " 0,1371 "

3. 0,3486 " lieferten 0,2590 Platin.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_8	96	72,18	72,26	72,13	—
H_7	7	5,26	5,05	5,43	—
N	14	10,53	—	—	10,54
O	16	12,03	—	—	—
	133	100,00.			

Diese Verbindung krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen oder Tafeln, aus der ätherischen Lösung bei langsamer Verdunstung in bis zu 2 CM. breiten, gut ausgebildeten Tafeln. Herr Dr. C. Bodewig hatte die Güte die Krystallform derselben zu bestimmen :

„Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 0,88728 : 1 : 0,79806.$

$\beta = 86^{\circ}12'.$

Formen : $o = 0P(001), m = \infty P(110),$
 $o = -P(111), d = -P\infty(101), r = +P\infty(\bar{1}01),$
 $p = \infty P_2(120), b = \infty P\infty(010).$ Die

Krystalle sind tafelförmig nach c.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (001) : (111)$	$*52^{\circ}23'$	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$*53\ 19$	—
$m : o = (110) : (111)$	$*34\ 29\frac{1}{2}$	—
$p : p = (120) : (1\bar{2}0)$	$107\ 30\frac{1}{2}$	$107^{\circ}48'$
$p : o = (120) : (111)$	$39\ 37$	$39\ 38$
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$68\ 53\frac{1}{2}$	$68\ 53$
$m : p = (110) : (120)$	$19\ 15$	$19\ 27\frac{1}{2}$
$m : r = (110) : (10\bar{1})$	$52\ 28\frac{1}{2}$	$52\ 35$
$m : d = (110) : (101)$	$50\ 22\frac{1}{2}$	$50\ 20$
$m : o = (110) : (001)$	$86\ 55\frac{1}{2}$	$86\ 52\frac{1}{2}$
$p : o = (120) : (001)$	$87\ 40\frac{1}{2}$	$87\ 45$
$o : d = (111) : (101)$	$26\ 41\frac{1}{2}$	$26\ 39\frac{1}{2}$
$d : r = (101) : (10\bar{1})$	$81\ 45\frac{1}{2}$	$81\ 49$
$p : d = (120) : (101)$	$62\ 54$	$62\ 52$
$c : d = (001) : (101)$	$47\ 2$	$46\ 45$

Die Krystalle spalten unvollkommen nach $o = -P(111)$. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty P\infty(010).$ ⁴

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 69° . In Aether und in Alkohol löst er sich sehr leicht. Von Wasser oder Benzol wird er in der Wärme leicht gelöst, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur darin schwer löslich. Er ist, wie ein Phenol, eine schwache Säure, löst sich in Alkalien und wird aus der farblosen, nicht zu verdünnten alkalischen Lösung durch

Säuren in Oeltröpfchen gefällt, welche bald krystallinisch erstarren. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung liefert er einen schönen Silberspiegel. Durch sein Verhalten beim Kochen mit Kalilauge charakterisirt er sich als das Cyanid des Radicales C_7H_7O (Oxybenzyl $C_6H_4\begin{smallmatrix} CH_2- \\ OH \end{smallmatrix}$?), insofern bei dieser Reaction unter Entwicklung von Ammoniak das Kaliumsalz einer einbasischen Säure $C_8H_7O_3$ entsteht :

Zur Gewinnung der Säure kocht man die Lösung der Cyanverbindung in Kalilauge, so lange sich noch Ammoniak entwickelt und übersättigt dann mit Salzsäure, worauf beim Erkalten der Lösung die Säure sich in langen dünnen Prismen ausscheidet, welche meist etwas gefärbt sind. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man sie völlig farblos. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure wurden folgende Zahlen erhalten :

0,2560 Grm. gaben 0,5985 CO_2 und 0,1199 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_7O_3$	Gefunden
C	68,16	68,28
H	5,26	5,20.

Aus der wässerigen Lösung krystallisirt die Säure in glänzenden langen Prismen, mitunter aber auch in dicht aneinanderengelagerten flachen Nadeln. Sie schmilzt bei $144,5^\circ$, löst sich in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und in Aether und wird der wässerigen Lösung durch Aether entzogen. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung der Säure zuerst gelblich, dann gelbbraun und schliesslich schwarz gefärbt.

Das *Calciumsalz*, $(C_8H_7O_3)_2Ca + 4 H_2O$, wurde durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in langen abgeplatteten glänzenden Prismen und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel

leichter löslich. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber im Exsiccator.

0,5887 Grm. verloren bei 140 bis 150° 0,1021 an Gewicht und hinterließen beim Glühen 0,0806 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}O_8Ca + 4H_2O$	
Ca	9,66	9,78
H ₂ O	17,89	17,34.

Das *Baryumsalz*, welches durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt wurde, schied sich aus der concentrirten Lösung zunächst in traubigen Gebilden aus. Als dieses Salz jedoch wieder in warmem Wasser gelöst wurde, krystallisirten beim Stehen der Lösung grofse dicke, sehr gut ausgebildete luftbeständige Prismen von der Zusammensetzung $(C_8H_7O_3)_2Ba + H_2O$ aus, welche nach Beobachtungen von Herrn Dr. Bodewig dem triklinen System angehören. Die Krystalle sind in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem dagegen leicht löslich. Die Analyse ergab:

0,7925 Grm. verloren bei 140 bis 150° 0,0822 an Gewicht und hinterließen beim Glühen 0,3421 BaCO₃.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}O_8Ba + H_2O$	
Ba	29,98	30,02
H ₂ O	8,94	4,06.

Das *Silbersalz*, $C_8H_7O_3 \cdot Ag$, ist ein in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Schwärzung zersetzt.

0,1626 Grm. gaben 0,0895 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7O_3Ag$	
Ag	41,70	41,43.

Beim Erhitzen des Calciumsalzes dieser Säure mit Kalk destillirte ein gelbes, entschieden nach Kresol riechendes Oel, das seiner geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden konnte. Es wurde in Natronlauge gelöst, die Lösung zur

Trockne verdampft und der Rückstand mit Aetznatron bis zum Aufhören der eintretenden Wasserstoffentwicklung geschmolzen. Aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung der Schmelze zog Aether eine Säure aus, deren wässrige Lösung genau wie eine Salicylsäurelösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wurde. Diese Versuche weisen darauf hin, daß die untersuchte Säure Orthooxyphenylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

ist. Von Säuren $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$, deren die Theorie 21 andeutet :

10 Oxytoluylsäuren,

3 Oxymethylphenylameisensäuren,

8 Methyloxybenzoësäuren,

3 Oxyphenylessigsäuren ;

sind bis jetzt 13 bekannt. Nur einer von diesen, der jüngst von H. Salkowski *) beschriebenen Paraoxyphenylessigsäure, steht die Säure aus dem Sinalbin in ihren Eigenschaften nahe. Die Paraoxyphenylessigsäure schmilzt bei 148° und giebt wie die Säure aus dem Sinalbin ein mit 4 Mol. H_2O krystallisirendes Kalksalz.

Der aus dem Sinalbin durch Versetzen seiner wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber entstehende Niederschlag enthält nicht die Gesamtmenge des im Sinalbin vorhandenen Sinapins. Versetzt man die vom Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zunächst mit Salzsäure, filtrirt vom gefällten Chlorsilber ab und fügt dann Quecksilberchloridlösung zu, so erhält man in reichlicher Menge einen weissen Niederschlag von salzsaurem Sinapinquicksilberchlorid $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl} + \text{HgCl}_2$. Dieses Quecksilbersalz läßt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren und scheidet sich beim Erkalten der heifs ge-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18, 1438.

sättigten Lösung in lebhaft glänzenden dünnen durchsichtigen Prismen aus, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die Analyse ergab :

1. 0,8464 Grm. gaben 0,3207 HgS.
2. 0,9315 " " 0,3484 "
3. 0,5580 " " 0,3852 AgCl.
4. 0,7489 " " 0,5153 "

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
Hg	82,44	82,74	82,24	—	—
Cl	17,27	—	—	17,08	17,02.

Das Filtrat von diesem Quecksilberniederschlag enthält noch Traubenzucker, welchen man durch Ausfällen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff, Absättigen der freien Säuren mit Baryumcarbonat, Verdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol erhalten kann. Zur weiteren Reinigung wird der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt und die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit, worauf beim Verdampfen ein bräunlich gefärbter Syrup hinterbleibt, aus welchem sich der Zucker allmählig in Krystallwarzen ausscheidet. Die wässerige Lösung desselben dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts

II. Verhalten des Sinalbins gegen Quecksilberchlorid.

Wird eine wässerige Sinalbinlösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so entsteht nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von einem schwefelsauren und einem salzsauren Quecksilberdoppelsalz besteht. Beide Verbindungen sind in Wasser schwer löslich, können aber durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, wenn auch nicht ganz leicht, von einander getrennt werden. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung des Quecksilberniederschlages in Wasser krystallisirt

zunächst das schwefelsaure Salz in feinen Nadelchen aus, während das salzsaure Salz größtentheils in der Mutterlauge verbleibt und beim Verdunsten derselben sich in größeren Nadeln ausscheidet, von denen das schwefelsaure Salz abgeschlämmt werden kann. Das salzsaure Salz ist die schon oben erwähnte Verbindung $C_{16}H_{23}NO_5, HCl + HgCl_2$; die Analyse ergab:

0,5704 Grm. gaben 0,2094 HgS und 0,3909 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17,27	16,96
Hg	32,44	31,65.

Das schwefelsaure Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,5899 Grm. gaben 0,1040 HgS und 0,1870 BaSO₄.

H ₂ SO ₄	13,34
Hg	15,30.

Danach enthält es auf 1 At. Quecksilber 2 Mol. Schwefelsäure, ist aber nicht etwa ein Doppelsalz von schwefelsaurem Sinapin mit schwefelsaurem Quecksilber $(C_{16}H_{23}NO_5)_2, H_2SO_4 + HgSO_4$, da sich für dieses 19,78 pC. Hg und 19,41 pC. H₂SO₄ berechnen. Es enthält noch die Elemente der Sinalbinschärfe, da es bei Behandlung mit Natronlauge Schwefelcyanatrium liefert und bei Zersetzung des in Wasser aufgeschlammten Quecksilberniederschlags mit Schwefelwasserstoff neben Schwefelquecksilber und saurem schwefelsauren Sinapin (gefunden 21,98 pC. H₂SO₄, berechnet 22,12 pC.) auch Schwefel und die oben beschriebene Cyanverbindung C_7H_7O-CN gebildet wird.

Die vom Quecksilberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Zucker, welchen man durch Fällen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff, Neutralisiren der Salzsäure mit Baryumcarbonat, Verdampfen und Ausziehen des Verdampfungsrückstandes mit Alkohol gewinnen kann.

III. *Verhalten des Sinalbins gegen Myrosin.*

Versetzt man Pulver von weißem Senf mit Wasser und filtrirt nach einiger Zeit ab, so erhält man eine gelbliche, sauer

reagirende Flüssigkeit, welche fade schmeckt, die Schärfe des weissen Senfes also nicht enthält. Es findet sich in dieser Flüssigkeit neben saurem schwefelsauren Sinapin, Sulfocyan-sinapin und Zucker hauptsächlich Myrosin, ein eiweisartiger Körper.

Zur Isolirung des Myrosins versetzt man mit Alkohol und wäscht den Niederschlag so lange mit Alkohol, bis das Filtrat nicht mehr durch Eisenchlorid geröthet, nicht mehr durch Chlorbaryum (nach Zusatz von Wasser) gefällt und nicht mehr durch Ammoniak gelb gefärbt wird. Dieser Niederschlag löst sich nach dieser Behandlung nur noch zum Theil in Wasser und erhält man durch Abfiltriren vom Ungelösten eine farblose, beim Erhitzen oder auf Zusatz von Säuren coagulirende Flüssigkeit.

Man weiß, daß Myrosin mit myronsaurem Kalium zusammengebracht einen Zerfall desselben in Allylsenöl, saures schwefelsaures Kalium und Zucker veranlaßt :

In ganz analoger Weise spaltet sich das Sinalbin unter dem Einfluß des Myrosins :

Versetzt man die Lösung von Sinalbin in Wasser mit einer Lösung von Myrosin, so erhält man einen grösstentheils aus albuminartigen Körpern bestehenden flockigen Niederschlag, welchem die Sinalbinschärfe beigemengt ist. Den scharfen Stoff gewinnt man daraus durch Abfiltriren, Ausziehen des Filtrirrückstandes mit Alkohol, Vermischen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether. Dieser hinterläßt beim Verdunsten ein gelbgefärbtes Oel, das aufserordentlich scharf schmeckt und auf der Haut Blasen zieht, aber lange nicht so energisch wie das Allylsenföl.

In Wasser ist es so gut wie unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht geröthet, erwärmt man aber mit Natronlauge oder Ammoniak und versetzt dann mit Salzsäure und Eisenchlorid, so erhält man eine intensive Rhodanreaction. Da die Eigenschaften des Oeles eine weitere Reinigung nicht gestatteten, so blieb nichts anderes übrig, als das Rohproduct direct der Analyse zu unterwerfen.

Die Lösung von 0,2684 Grm. desselben in gelinde erwärmtem alkoholischen Ammoniak wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und darauf mit salpetersaurem Silber versetzt. Aus dem (durch ausgeschiedenes Silber?) dunkel gefärbten Niederschlag wurde das Schwefelcyansilber durch concentrirtes Ammoniak ausgezogen, aus dieser Lösung wieder durch Salpetersäure gefällt, darauf bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten 0,2106 Grm. AgCNS , was 27,42 pC. Schwefelcyan entspricht, während die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{NCS}$ 35,10 pC. liefern würde. Vermuthlich enthielt das Oel aufer dem Sinalbinsenöl auch von der Cyanverbindung $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{CN}$. Es erscheint dieß deshalb wahrscheinlich, weil auch bei dem durch Myrosin bewirkten Zerfall des myronsauren Kaliums an Stelle von Allylsenöl stets eine gewisse Menge von Allylcyanid und Schwefel gebildet wird.

Gießen, Universitätslaboratorium.