Gallussäure.

Rubichlorsäure.

Man sieht, dass die Kaffeesäure, die Katechusäure und Gallussäure homolog sind, eben so Rhodeoretinol und Saligenin.

Das Chinaroth ist wahrscheinlich den andern rothen Substanzen, welche Gallussäure, Moringersäure etc. geben, ähnlich.

XXIV.

Ueber die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen.

Von

N. Zinin.

(*Bullet. de St. Petersbourg.*)

In allen künstlich dargestellten flüchtigen organischen Basen hat sich, was das chemische Verhalten zu verschiedenen Körpern anbetrifft, eine überraschende Analogie mit dem Ammoniak herausgestellt; — sie bilden nämlich Verbindungen, welche den Amidn und dem Harnstoffe entsprechen. Nicht ohne Interesse schien es mir, das Verhalten der organischen Basen, im Allgemeinen, zu dem ätherischen Senföl zu untersuchen, da bekanntlich Ammoniak mit demselben eine basische Verbindung einzugehen vermag. Bei diesen Vrsuchen hat sich ergeben, dass die vorerwähnte Analogie der flüchtigen künst-

und schwarzen Stoffe, wie der gewöhnliche Gerbstoff giebt, ist es daher wahrscheinlich, dass sie auch Zucker enthält.

*) Ihre Zersetzung in der Hitze und durch Salpetersäure und Schwefelsäure, in Phensäure und Oxyphensäure, erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass diese Gerbsäure eine Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$, der Gallussäure homolog, enthält.

**) Die Umwandlung wurde noch nicht beobachtet; aber man erhält aus derselben Lösung Aspertannsäure, Rubichlorsäure und Zucker.

lichen Basen mit Ammoniak fortbesteht, mit dem Unterschiede jedoch, dass die entstehenden Verbindungen entweder niemals oder sehr selten basischer Natur zu sein scheinen; wenigstens sind sie neutral von den meisten Basen, welche ich bis jetzt der Einwirkung des ätherischen Senföls unterworfen habe. Im Nachstehenden gebe ich die vorläufige Beschreibung der Verbindungen mit Naphtalidin und Anilin.

Hat man zu einer weingeistigen Auflösung des Naphtalidin Senföls gegossen, so beobachtet man nach einiger Zeit auf der Oberfläche und dem Boden des Gemisches die Bildung weisser, kleiner, nadelförmiger, strahlförmig zu Halbkugeln vereinigter Krystalle, die bald eine starke Kruste in der Flüssigkeit erzeugen.

Nimmt man ungefähr 8 Theile 90 p. C. Weingeist auf einen Theil Naphtalidin, so ist in dieser Kruste der grösste Theil der Verbindung ausgeschieden. Aus 43 Th. Naphtalidin und 30 Th. Senföls hatten sich bei der ersten Krystallisation 51 Th., beim Einkochen der rückständigen Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volumens, noch 18 Th. der Verbindung auskrystallisirt. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löst sich in geringer Menge in kaltem, in grösserer Menge aber in kochendem, starken Weingeiste auf; in Aether ist sie schwer löslich; beim Erhitzen auf 130° C. schmilzt sie zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer weissen, körnig-krystallinischen Masse gesteht. Bei vorsichtiger Destillation geht ein grosser Theil des Körpers, ohne merkliche Zersetzung, in Form einer ölartigen, farblosen, oder leicht gelblichen Flüssigkeit über, die beim Abkühlen nur nach langem Stehen, in Folge der Bildung von körnigen Krystallen, erstarrt. Behandlung mit Bleioxydhydrat entzieht diesem Körper seinen Schwefel. Das dabei erhaltene neue Product löst sich leicht in Weingeist auf; aus der heissen, spirituösen Auflösung krystallisirt feinkörnig ein weisser, seidenglänzender Körper, aus der rückständigen Lösung schlägt Wasser eine geringe Quantität einer weichen, salbenartigen, mit den körnigen Krystallen noch vermischten Substanz aus, welche jedoch in Weingeist bedeutend löslicher ist, als die körnigen Krystalle.

Die Elementaranalysen der Verbindung des Naphtalidin-Senföls gaben folgende Zahlen:

1) 69,72 p. C. C.; 6,00 p. C. H.;

2) 69,60 p. C. C.; 5,90 p. C. H.;

3) 12,98 p. C. S.;

4) 13,02 p. C. S.;

welche der Formel $C_{28}H_{14}N_3S_2 = C_{20}H_9N + C_8H_5NS_2$ entsprechen. Die Verbindung scheint mit Säuren sich nicht zu vereinigen: aus weingeistigen salz- oder schwefelsäurehaltigen Lösungen krystallisirt sie ohne Veränderung; in wässriger, concentrirter Salzsäure löst sie sich sogar in der Hitze nicht mehr als in reinem Wasser auf. In Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) löst sie sich bei behutsamem Erhitzen farblos auf, bald aber fängt die Reaction unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe an, wobei die Flüssigkeit gelb wird und beim Zugiessen von Wasser scheidet sich aus derselben ein harziger, gelber Körper aus. Kocht man aber die saure Auflösung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe, so giebt sie auf Zusatz von Wasser ein orangegelbes Pulver, welches sich in Weingeist und Salpetersäure leicht, in kochendem Wasser schwerer löst, beim Erhitzen auf Platinblech zu einer bräunlichrothen Flüssigkeit schmilzt, mit Verpuffung verbrennt und viel Kohle hinterlässt.

Giesst man zu einer Lösung von 1 Th. Anilin in ungefähr 4 Th. 90 p. C. Weingeist eine dem Anilin beinahe äquivalente Quantität ätherischen Senföls, so beginnt bald die Verbindung; die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, der Geruch des Oels wird kaum bemerkbar und es bildet sich während der Abkühlung eine Masse von feinen, blättrigen Krystallen. Nimmt man aber eine weniger concentrirte Lösung von Anilin, so werden die Krystalle, welche vier- und sechsseitige Tafeln sind, bis 4 Millim. lang und $\frac{1}{2}$ Millim. dick. Diese sind vollkommen geschmack-, geruch- und farblos, durchsichtig, in Wasser unlöslich, leicht löslich sogar in kaltem Weingeist und in Aether; sie schmelzen bei 95° C. zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Erhöht man aber die Temperatur bis zum Kochen der Flüssigkeit, so entwickelt sich ein dem Lauche auffallend ähnlicher Geruch und die Flüssigkeit bleibt darauf beim Abkühlen lange zähe ohne zu erstarren; bei der Destillation derselben bekommt man eine ölige Flüssigkeit von demselben knoblauchartigen Geruch, welche aber auf keine Weise zum Erstarren zu bringen ist. Durch Einwirkung des Bleioxydhydrats wird der Verbindung des Anilins mit Senföl ihr Schwefel entzogen; es entsteht dabei eine

in Weingeist sehr leicht lösliche Verbindung, so dass die spirituöse von dem Schwefelblei abgegossene Flüssigkeit erst auf Zusatz von Wasser — bis eine bemerkbare Trübung sogar beim Kochen bleibt — beim Abkühlen, lange, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle giebt, die auch in kochendem Wasser sich ein wenig lösen und beim Abkühlen desselben ausgeschieden werden. Wasser schlägt aus der von den nadelförmigen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit eine kleine Quantität eines harzigen, zähen, in Weingeist leicht löslichen, nicht krystallisirbaren und in Wasser fast unlöslichen Körpers nieder.

Die Elementaranalysen des Anilin-Senföls ergaben folgende Zahlen:

- 1) 62,80 p. C. C.; 6,50 p. C. H.;
- 2) 62,83 p. C. C.; 6,42 p. C. H.;
- 3) 16,02 p. C. S.;
- 4) 16,30 p. C. S.;

welche der Formel $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_7O + C_8H_5NS_2$ entsprechen. Dieser Körper scheint sich mit Säuren auch nicht zu verbinden, löst sich jedoch in concentrirter wässriger Salzsäure leicht beim Erhitzen auf; von Wasser aber wird er aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Aus spirituösen, salz- oder schwefelsäurehaltigen Lösungen krystallisirt er ebenfalls unverändert. Von kalter Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wird er nicht angegriffen; beim vorsichtigen Erhitzen löst er sich darin auf, wobei aber nach kurzer Zeit eine heftige Einwirkung unter Entwicklung von rothen Dämpfen erfolgt; die Flüssigkeit wird gelb und giebt beim Vermischen mit Wasser einen gelben harzigen Niederschlag.

In einer Reihe von Aufsätzen hoffe ich die Eigenschaften, Zusammensetzungen und die bemerkenswerthen Zersetzungsproducte der Verbindungen des Senföls mit verschiedenen Classen organischer Basen mittheilen zu können; hier bemerke ich nur, dass mit Harnstoffen und mit natürlichen nicht flüchtigen organischen Alkaloiden, wie Chinin, Cinchonin, Morphin und Narkotin, bis jetzt keine Verbindungen mit dem Senföl durch Zusammengiessen alkoholischer Lösungen und Erwärmen, zu Stande gebracht wurden; Schwefelkohlenstoff scheint ebenfalls auf diese Basen nicht einwirken zu wollen.

Schliesslich sei es mir vergönnt, noch einige auf meine früheren Arbeiten Bezug habende Worte hinzuzufügen.

Azobenzid verwandelt sich leicht in Benzidin, wenn man seine weingeistige Lösung mit schwefliger Säure behandelt; es schlägt sich dabei sogleich das fast unlösliche schwefelsaure Salz der Base nieder.

Das Azoxybenzid verwandelt sich leicht in Benzidin bei der Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit reducirenden Mitteln.

Es ist mir gelungen, das Seminaphtalidin vollständig farblos darzustellen, und zwar durch wiederholte abwechselnde Krystallisation aus Weingeist und Wasser. Die langen nadelförmigen Krystalle sind sehr glänzend, wenn sie aus Weingeist ausscheiden. Das schwefelsaure Salz dieser Base ist schwer löslicher in Wasser, als die Base selbst; es krystallisirt in kleinen schuppigen Krystallen von weisser Farbe. Bei der Analyse gab es 38,20 p. C. Schwefelsäure; die Formel

verlangt 38,28 p. C. Die kupferrothe Färbung der Base rührte von einer geringen Beimischung eines andern bräunlich-rothen Körpers her, der in Weingeist viel leichter löslich ist als das Seminaphtalidin. Aus wässriger Lösung krystallisirt dieser färbende Stoff in ganz feinen matten Nadeln, welche beim Erhitzen in einem Glasröhrchen erst zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, und dann unter theilweiser Zersetzung destilliren, aber nicht verpuffen.