Einen fernerer Beweis der zweibasischen Natur der Alloxansäure hätte ich gerne noch durch die Darstellung ihrer Doppelsalze geliefert, wenn mir die Kostbarkeit der Säure nicht Schranken gesetzt hätte; übrigens genügen die angeführten Thatsachen hinlänglich, die Constitution der Alloxansäure festzustellen.

(Schluß folgt im nächsten Heft.)

Ueber den Zusammenhang zwischen Senföl und Knoblauchöl; von *Theodor Wertheim*.

In einer kleineren Mittheilung über das flüchtige Oel der *Alliaria officinalis* (siehe Seite 52 des LII. Bandes der Annalen) sprach ich vor einiger Zeit die Vermuthung aus, daß das Senföl als die Schwefelcyanverbindung des Allyls betrachtet werden könne. In einer ausführlichen, sehr interessanten Arbeit, die zu gleicher Zeit erschien, suchte Will diese meine Ansicht über die Constitution des Senföls von seinem Standpunkte aus zu begründen. Nach manchem vergeblichen Versuche in dieser Richtung ist es mir endlich neuerlichst gelungen, die directesten Beweise für die Richtigkeit derselben herzustellen; sie sind in den Versuchen enthalten, zu deren Auseinandersetzung ich jetzt schreiten will.

1) Setzt man Senföl in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre bei ungefähr 120° längere Zeit hindurch der Einwirkung von Natronkalk aus, so bemerkt man beim Oeffnen keine Spur mehr von dem intensiv scharfen Geruch desselben; ein

aromatisch lauchartiger ist an seine Stelle getreten. Modificirt man diesen Versuch dergestalt, daß man die Glasröhre vor dem Zuschmelzen knieförmig biegt und bringt nun den Apparat im Oelbade vorerst in senkrechte Lage, wobei das etwa unverändert übergehende Senföl immer wieder in das Gemische des Natronkalkes zurückfließen muß, und erst dann, wenn man die Reaction für beendet hält, in horizontale Lage, um das übergehende Destillat in dem leeren Schenkel der Glasröhre aufzufangen, so sammelt sich bei fortgesetzter Erwärmung in demselben allmählig eine vollkommen farblose ölartige Flüssigkeit in ziemlicher Menge an. Hat man etwa 50 — 60 Tropfen Senföl zu dem Versuche angewendet, so kann man nach beiläufig zwölfstündiger Erwärmung in senkrechter Lage die Destillation beginnen. Das erhaltene Destillat besitzt den Geruch und die übrigen Eigenschaften des Allyloxydes, sowie dieses durch Zersetzung des salpetersauren Silberoxyd-Allyloxydes mittelst Alkali erhalten wird. Ich bin an dieser Stelle genöthigt, mir selbst vorzugreifen, indem ich den chemischen Charakter des Allyloxydes einigermassen erörtere, ohne dessen Kenntnissnahme das Verständniß dieser Versuche unmöglich wäre. Das ausführliche Studium dieses merkwürdigen Körpers und seiner Verbindungen wird den Gegenstand einer größeren Abhandlung bilden, die ich später zu veröffentlichen gedenke. Das Allyloxyd im freien Zustande ist außerordentlich geneigt, sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft höher zu oxydiren. Dieser Umstand setzt der Reindarstellung dieses Körpers zum Behuf der Analyse große Schwierigkeiten entgegen, und besonders bei verhältnißmäßig kleinen Quantitäten desselben ist die Zeit, die zur Einbringung der Substanz in die Kügelchen verwendet wird, schon hinreichend eine weit fortgeschrittene Oxydation zu veranlassen. Deshalb ging ich auch an die Analyse des Körpers nur in der Absicht, das Allylverhältniß des Kohlenstoffs zum Wasserstoffe darin nachzuweisen, indem begreiflicher Weise die Thatsache eines

solchen Verhältnisses allein schon genügen konnte, den ganzen Hergang zu erklären. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde in dem ursprünglichen Destillationsapparate entwässert, indem in dem leeren Schenkel desselben eine Einschnürung angebracht und vor dem Zuschmelzen ein Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums eingetragen wurde. Die Einschnürung hatte den Zweck, zu verhindern, daß das eingebrachte Chlorcalcium während der senkrechten Lage des Apparates in den vollen Schenkel desselben fiele.

- I. 0,1861 Grm. der so dargestellten Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,4545 Grm. Kohlensäure und 0,1557 Grm. Wasser.
- II. 0,1820 Grm. von einer späteren Bereitung gaben 0,4350 Grm. Kohlensäure und 0,1498 Grm. Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen :

	gefunden	
	I.	II.
Kohlenstoff	67,17	65,71
Wasserstoff	9,30	9,14.

Berechnet man nun die Mengen des Wasserstoffs, die zu den erhaltenen Mengen des Kohlenstoffs im Allylverhältnisse stehen, so ergeben sich folgende Zahlen :

	I.	II.
Kohlenstoff	67,17	65,71
Wasserstoff	9,21	9,01.

In beiden Versuchen fällt der gefundene mit dem in diesem Sinne berechneten Wasserstoff fast vollständig zusammen, so daß das Resultat der Analyse im vollsten Einklange steht mit der Voraussetzung, daß die analysirte Substanz das Radikal Allyl enthalte.

Untersucht man nach beendeter Operation den Rückstand im gefüllten Schenkel des Apparates, so zeigen die einfachsten

Versuche, daß er Schwefelcyannatrium in bedeutender Menge enthält. Man braucht z. B. nur dem Gemenge einige Tropfen Eisenchloridlösung zuzusetzen und dasselbe mit Salzsäure zu neutralisiren, um sogleich eine intensiv-blutrothe Färbung zu erhalten. Manchmal ist jedoch ein größerer Zusatz von Eisenchloridlösung nöthig, weil durch einen secundären Zersetzungsprocess in Folge der Einwirkung des überschüssigen Alkalis auf das entstandene Schwefelcyannatrium kleinere, oder größere Mengen von Schwefelnatrium erzeugt werden, wodurch die ersten Antheile von Eisenoxydsalz, in dem Maafse, als man sie hinzusetzt, immer wieder sogleich zu Oxydulsalz reducirt werden. Diese Störung wird vollkommen beseitigt, wenn man die mit Salzsäure neutralisirte Lösung heifs mit salpetersaurem Bleioxyd fällt, die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage rasch abfiltrirt und nun erst zum Filtrate eine Spur von Eisenchloridlösung zusetzt. Es entsteht jetzt augenblicklich eine so intensive Reaction, daß die Flüssigkeit auch nach großer Verdünnung mit Wasser noch ganz undurchsichtig blutroth gefärbt ist.

Wendet man sich mit der Kenntniß der angeführten That-
sachen zur Betrachtung des hier Statt findenden Vorganges, so
ergiebt sich sogleich die einfachste Erklärung desselben, sobald
man das Senföl als Schwefelcyanallyl ansieht. Es entsteht nämlich
hierbei unter dem Einflusse doppelter Wahlverwandtschaft aus :

Es schien mir jedoch wünschenswerth, die Beweise für ein
so interessantes Verhalten zu vervielfältigen; die Gelegenheit
bot sich mir in der Eigenschaft des Allyloxydes beim Zusammenbringen mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, jene schöne krystallisirte Verbindung zu bilden, deren Eigenschaften und Verhalten ich in meiner Abhandlung über das Knoblauchöl Seite 309 des LI. Bandes dieser Annalen ausführlich beschrieben habe.

Beim Vermischen des Destillates mit einer weingeistigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wurde in der That diese Verbindung in reichlicher Menge erzeugt, und obschon das charakteristische Aussehen derselben jeden Zweifel über ihre Identität zu verbannen schien, unternahm ich gleichwohl zur größten Sicherheit noch die Analyse derselben.

0,4733 Grm. Substanz hinterließen beim Glühen 0,2348 Grm. metallisches Silber.

0,4815 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,2832 Grm. Kohlensäure und 0,0992 Grm. Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen :

		berechnet	gefunden
6 At. Kohlenstoff	455,07	16,57	16,17
5 „ Wasserstoff	62,40	2,27	2,29
1 „ Silber	1351,61	49,22	49,61
1 „ Stickstoff	177,04	6,45	—
7 „ Sauerstoff	700,00	25,49	—
	2746,12		100,00.

Diese Berechnung entspricht der Formel :

das ist salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd.

2) Bringt man genau unter denselben Bedingungen, die ich so eben für die Behandlung mit Natronkalk angeführt, Senföl mit einfach Schwefelkalium zusammen, so wie letzteres durch Weißglühen von neutralem schwefelsaurem Kali mit Kohle erhalten wird, so ergeben sich entsprechende Veränderungen. Das Destillat besitzt den Geruch und die Eigenschaften des Knoblauchöls; der Rückstand in dem gefüllten Schenkel enthält eine bedeutende Menge Schwefelcyankalium. Man braucht nur eine kleine Quantität desselben mit einer heißen Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd zu versetzen und die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage rasch abzufiltriren, so bewirkt eine Spur zuge-

setzten Eisenchlorids in derselben die intensivste blutrothe Färbung. Die Metamorphose geht leicht von Statten; die Temperatur braucht kaum über 100° gesteigert zu werden. Das Destillat mit einer alkoholischen Auflösung von Platinchlorid vermischt, giebt den schön gelben Niederschlag des Doppelsulfochlorids.

dessen Eigenschaften und Verhalten S. 298 des LI. Bandes dieser Annalen ausführlich angegeben wurden. Ich habe zum Ueberflusse mit einer kleinen Menge so gewonnenen Niederschlages eine Atomgewichtsbestimmung vorgenommen. Das Resultat des Versuches ergab in 100 Theilen 48,45 Platin; die Berechnung erheischt 48,64.

Wendet man bei dieser Operation statt Einfachschwefelkalium eine höhere Schwefelungsstufe an, so zeigt sich in dem leeren Schenkel der Glasröhre nach längerem Erwärmen ein ziemlich reichlicher Anflug von Krystallnadeln, die den intensivsten Geruch nach *Asa foetida* besitzen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Krystalle ein höheres Sulfid des Allylsind. Ich bin gesonnen, ihre Untersuchung gelegentlich wieder aufzunehmen. Sonderbarer Weise kommt dem höheren Sulfide des Kakodyls, welches Bunsen in einem Abschnitte seiner großen Arbeit über dieses Radical ausführlich beschreibt, derselbe eigenthümliche Geruch zu. Die Erklärung der Reaction des Einfachschwefelkaliums ist eben so einfach, als jene der Einwirkung des Natronkalkes; durch doppelte Wahlverwandschaft entsteht aus :

3) Nun blieb nur noch übrig zu versuchen, ob nicht auch umgekehrt durch Behandlung irgend einer passenden Allylverbindung mit Schwefelcyankalium eine Zersetzung herbeigeführt werden könnte, bei der Senföl entstünde? Auch dieß gelang vollkommen. Seite 303 des LI. Bandes der Annalen habe ich eine Verbindung beschrieben, die durch Vermischen alkoholischer

Auflösungen von Knoblauchöl und Quecksilberchlorid entsteht, und deren Zusammensetzung durch die Formel :

ausgedrückt wird. Mengt man dieselbe mit einem Ueberschusse von Schwefelcyankalium und erwärmt das Gemenge in einem kleinen Destillationsapparate auf 120 — 130^d, wobei das Schwefelcyankalium schmilzt, so tritt alsbald eine Schwärzung der Masse ein; man nimmt den intensiv scharfen Geruch des Senföls wahr, und in der Vorlage sammeln sich Tröpfchen davon an; versetzt man das Destillat mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse und dampft diese hierauf bei gelinder Wärme ein, so erhält man Krystalle, deren Verhalten und äufere Eigenschaften sie auf das Unverkennbarste als Senfölammoniak charakterisiren. Ich hielt es für unnöthig, eine Analyse derselben vorzunehmen.

Noch ist zu bemerken, dafs diesen Krystallen, bevor sie zu wiederholten Malen mit Weingeist abgespült worden sind, so wie der Mutterlauge, aus der sie anschiefen, ein deutlicher Geruch nach Knoblauchöl anhaftet, der besonders hervortritt, wenn man das überschüssige Ammoniak durch Zusatz einer kleinen Menge von Säure neutralisirt. Analysirt man den Procefs, der hierbei Statt findet, so lassen sich alle angeführten Erscheinungen mit Leichtigkeit aus demselben entwickeln. Indem nämlich das Doppelsulfochlorid :

in Wechselwirkung tritt mit einem Ueberschusse von Schwefelcyankalium, findet das Spiel der doppelten Wahlverwandschaften zwischen der Gruppe 2 (Hg Cl) + All Cl einerseits, und 3 Aeq. $\text{S}_2 \text{C}_2 \text{N} + \text{K}$ andererseits Statt; es entstehen 3 Aeq. Chlorkalium, 2 Aeq. Schwefelcyanquecksilber und 1 Aeq. Schwefelcyanallyl, d. i. Senföl; dadurch wird aber zugleich der Zusammenhang der Glieder der anderen Gruppe aufgehoben, welche sofort in 2 Aeq. Schwefelquecksilber und 1 Aeq. Schwefelallyl

zerfällt, das mit dem Senföl zugleich in die Vorlage übergeht. Die Schwärzung des Rückstandes rührt von dem ausgeschiedenen Schwefelquecksilber her; der Geruch des Knoblauchöls macht sich geltend, sobald der penetrantere Geruch des Senföls durch Zusatz von Ammoniak weggenommen wurde.

Ich besitze eine nicht unbeträchtliche Quantität von Senföl, das ich auf dem angegebenen Wege gewonnen habe. Die hier mitgetheilten Thatsachen stehen, wie man sieht, im vollsten Einklange mit der Ansicht, die ich zu Anfange dieser Zeilen ausgesprochen habe; der innige Zusammenhang zwischen Senföl und Knoblauchöl, als verschiedenen Verbindungen eines und desselben Radicals, wird durch dieselben in das hellste Licht gesetzt. In ihrer Gesamtheit aufgefaßt, geben sie ferner der Hoffnung Raum, daß die fortgesetzte Beschäftigung mit der Alkylreihe noch manches andere interessante Verhältniß ergeben dürfte. Ich bemerke schließlic, daß ich diese Versuche in dem Laboratorium meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Redtenbacher, ausgeführt habe.

Ueber die Wirkung des Jods auf xanthogensaures Kali;

von Prof. *W. C. Zeise* in Kopenhagen.

(Aus dem Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Afhandl. 1845.)

In meiner letzten Abhandlung über die Xanthogensäure *) habe ich bemerkt, daß Kupferoxydsalze mit xanthogensaurem

*) Kongl. Danske Vidensk. Selskabs naturvidensk. og mathem. Afhandl. Thl. 6.