Vergleichende Untersuchungen über die Wertbestimmung von Semen Sinapis, Spiritus Sinapis, Oleum Sinapis und Charta sinapisata nach den verschiedenen dafür angegebenen Methoden.

(Preisauflage der Hagen-Buchholz'schen Stiftung des Deutschen Apotheker-Vereins für das Jahr 1912/13.)

Nach Untersuchungen von Fr. Wehrmann, K. Wegener,
Fr. H. Braunwarth und K. Meyer.

(Eingegangen den 30. III. 1915.)

Die Arbeiten von Wehrmann und Wegener enthalten eine große Zahl praktischer Versuche, die aber nur die bekanntesten Methoden berücksichtigen. Meyer berücksichtigt ebenfalls nur die bekanntesten Methoden; die Zahl der praktischen Versuche ist aber eine geringe. Braunwarth faßte die Arbeit mehr literarisch als praktisch auf, er berücksichtigte 25 Grundmethoden der Senfölbestimmung mit deren Abänderungen; diese Arbeit stellt eine sorgfältige Zusammenstellung der vorhandenen Literatur dar.

Im nachstehenden wird der Inhalt der Arbeit von Wehrmann unter Weglassung alles Ueberflüssigen vollständig wiedergegeben, derjenige der Arbeiten der anderen drei Autoren nur, soweit er allgemeines Interesse bietet und die Arbeit von Wehrmann ergänzt.

Die quantitative Bestimmung des Allylsenföls verlangt das Arzneibuch bei Oleum Sinapis, Spiritus Sinapis, Semen Sinapis und Charta sinapisata. Wehrmann beschränkte sich auf die Lösung folgender zwei Fragen: 1. Welches Verfahren und welche Hilfsmittel sind zu verwenden, um aus Senfsamen und deren Präparaten (Sem. Sinapis pulv., Charta sinapisata) die höchste Ausbeute an Senföl zu erhalten, und 2. welche Methode ist die praktischste zur quantitativen Bestimmung des aus den Senfsamen isolierten oder bereits rein oder in alkoholischer Lösung vorhandenen Senföls?

W e h r m a n n beschäftigte sich zunächst mit der Lösung der zweiten Frage, um dann mit der auf diese Weise gefundenen besten Methode möglichst einwandfrei die zur Lösung der ersten Frage nötigen Versuche ausführen zu können. Zu seinen Versuchen verwendete er einen mit reinem Senföl nach dem Deutschen Arzneibuch 5 hergestellten Senfspiritus und bei einzelnen Versuchen dasselbe Senföl rein.

I. Verfahren der 2. und 3. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches.

Nach diesem Verfahren soll das Allylsenföl durch Ammoniak in Thiosinamin (Allylthioharnstoff) übergeführt und dieses auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Bei Verwendung von 3 g Senföl soll man 3,25—3,5 g Thiosinamin erhalten. W e h r m a n n erhielt bei zwei Versuchen 3,52 g bzw. 3,38 g Thiosinamin. Theoretisch ergeben 3 g Senföl 3,51 g Thiosinamin. Die Methode ist demnach leidlich genau, kann aber für die Praxis kaum mehr in Betracht kommen einerseits wegen des verhältnismäßig großen Materialverbrauches, andererseits aber auch, weil sie fast nur zur Bestimmung des reinen Senföls anwendbar ist und nicht für die Senfsamenpräparate.

Die auch für geringe Mengen Senföl anwendbaren Methoden beruhen darauf, Bestandteile des Senföls zu isolieren resp. anderweitig zu binden und das neue Produkt quantitativ zu bestimmen, sei es gravimetrisch oder maßanalytisch.

Zur Isolierung kommen an Bestandteilen des Senföls Stickstoff und Schwefel in Betracht. Will man das Senföl durch seinen Schwefelgehalt bestimmen, so stehen folgende Methoden zur Verfügung.

II. Verfahren von Förster¹⁾.

Das Senföl wird durch Ammoniak in Thiosinamin übergeführt, der Schwefel mit gelbem Quecksilberoxyd als Schwefelquecksilber ausgefällt und das überschüssige Quecksilberoxyd und das durch Einwirkung des überschüssigen Ammoniaks gebildete Oxydihydrargyriammoniumhydroxyd durch Cyankalilösung vor dem völligen Erkalten der mit Quecksilberoxyd versetzten Thiosinaminlösung herausgelöst. Das zurückbleibende Schwefelquecksilber wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° gewogen. F ö r s t e r

¹⁾ Landw. Versuchs-Stat. 1888. 35, 209; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 235.

hält es für empfehlenswert, zum Reinigen des Schwefelquecksilbers statt Cyankalilösung Salpetersäure zu verwenden. 1 Teil Schwefelquecksilber entspricht 0,4271 Teilen Senföl.

Wehrmann wendete bei seinen Versuchen frisch gefälltes noch in Wasser suspendiertes gelbes Quecksilberoxyd an, da er mit getrocknetem Quecksilberoxyd ziemliche Schwierigkeiten erhielt, indem sowohl die Umsetzung als auch die Lösung des Quecksilberoxyd-Ueberschusses viel schwerer erfolgte.

Die Ergebnisse, welche Wehrmann nach dieser Methode erzielte waren sehr wenig befriedigend. Bei Anwendung von je 5 ccm Senfspiritus erhielt er folgende Werte:

a) Cyankali als Lösungsmittel.

1. 0,165 g HgS = 1,41 g Senföl in 100 ccm = 1,69 Gew.-pCt.
2. 0,189 g HgS = 1,61 g Senföl in 100 ccm = 1,93 Gew.-pCt.
3. 0,169 g HgS = 1,44 g Senföl in 100 ccm = 1,72 Gew.-pCt.
4. 0,157 g HgS = 1,34 g Senföl in 100 ccm = 1,60 Gew.-pCt.

b) Salpetersäure als Lösungsmittel.

1. 0,298 g HgS = 2,54 g Senföl in 100 ccm = 3,05 Gew.-pCt.
2. 0,277 g HgS = 2,38 g Senföl in 100 ccm = 2,85 Gew.-pCt.
3. 0,176 g HgS = 1,50 g Senföl in 100 ccm = 1,80 Gew.-pCt.
4. 0,260 g HgS = 2,23 g Senföl in 100 ccm = 2,67 Gew.-pCt.

Ob die Mißerfolge in Gruppe a) auf ungenügende Umsetzung des Quecksilberoxyds oder irgendwelche zu weitgehende Einwirkung des Cyankalis zurückzuführen sind (das letztere ist unwahrscheinlich), konnte Wehrmann nicht genau feststellen. Die Beobachtungen Wehrmann's decken sich mit denen von Haselhoff¹⁾, der ebenfalls teilweise zuviel, teilweise aber auch viel zu wenig Schwefelquecksilber fand.

Bei der Anwendung von Salpetersäure als Lösungsmittel bietet die Konzentration der zu verwendenden Säure Schwierigkeiten. Verwendet man eine verdünnte Säure, so ist die Lösung unvollständig, insbesondere scheint das Oxydihydrargyriammoniumhydroxyd schwer gelöst zu werden; das Ergebnis wird zu hoch. Verwendet man dagegen starke Säure oder erwärmt man zwecks vollständiger Umsetzung ein wenig, so greift die Salpetersäure den Alkohol des Senfspiritus an und, bei der dadurch auftretenden Reaktionswärme scheint das Schwefelquecksilber nicht unverändert zu bleiben; das Resultat ist ein zu niedriges. Die Förster'sche Methode ist also keine zuverlässige.

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 235.

III. Verfahren von K. Dieterich.

E. Dieterich¹⁾ gab ein Verfahren an, nach welchem man das aus Senföl, Ammoniak und Silbernitratlösung erhaltene Schwefelsilber nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wägen soll. Durch Multiplikation des erhaltenen Schwefelsilbers mit dem Faktor 0,4301 erhält man die Menge des vorhandenen Senföls, wobei angenommen ist, daß das Senföl Allylcyanid enthält. Theoretisch entspricht 1 Teil Schwefelsilber 0,3992 g Senföl. Nach Angaben der Literatur lassen sich nach diesem Verfahren sichere Ergebnisse nicht erzielen. Wehrmann stellte aus diesem Grunde keine praktischen Versuche mit dieser Methode an, er unterzog vielmehr die Modifikation von K. Dieterich²⁾ einer Nachprüfung.

Nach diesem Verfahren wird das auf obige Weise entstandene Schwefelsilber nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether bei nur 80° getrocknet und dann gewogen. Es hatte sich nämlich herausgestellt, daß beim Trocknen des nassen Schwefelsilbers Schwefelwasserstoff entweicht.

Zwecks vollständiger Umsetzung soll die mit Silbernitrat versetzte Mischung 12 Stunden stehen gelassen oder 1 Stunde im Wasserbade erhitzt werden. Beim Erhitzen im Wasserbade ist das Kölbchen mit einem Trichter zu bedecken oder besser noch ein ca. 1 m langes Steigrohr als Luftkühler aufzusetzen, um besonders im Anfang etwa noch nicht genügend umgesetztes Senföl nicht entweichen zu lassen.

Wehrmann erhielt folgende Ergebnisse bei Anwendung von je 10 ccm Senfspiritus.

a) 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

1. 0,3798 g Ag_2S = 1,519 g Senföl in 100 ccm = 1,83 Gew.-pCt.
2. 0,3834 g Ag_2S = 1,533 g Senföl in 100 ccm = 1,85 Gew.-pCt.
3. 0,3890 g Ag_2S = 1,555 g Senföl in 100 ccm = 1,87 Gew.-pCt.

b) Im Wasserbade erwärmt.

1. 0,3622 g Ag_2S = 1,45 g Senföl in 100 ccm = 1,80 Gew.-pCt.
2. 0,3830 g Ag_2S = 1,53 g Senföl in 100 ccm = 1,85 Gew.-pCt.
3. 0,4114 g Ag_2S = 1,64 g Senföl in 100 ccm = 1,97 Gew.-pCt.
4. 0,4058 g Ag_2S = 1,62 g Senföl in 100 ccm = 1,94 Gew.-pCt.
5. 0,4124 g Ag_2S = 1,65 g Senföl in 100 ccm = 1,98 Gew.-pCt.
6. 0,4208 g Ag_2S = 1,68 g Senföl in 100 ccm = 2,01 Gew.-pCt.
7. 0,4342 g Ag_2S = 1,73 g Senföl in 100 ccm = 2,10 Gew.-pCt.

¹⁾ Helfenberger Annalen 1886, 59.

²⁾ Pharm. Ztg. 1900, 767.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß es auf das Endresultat ohne sehr wesentlichen Einfluß ist, ob man die Mischung kalt stehen läßt oder erwärmt. Das Erwärmen scheint allerdings teilweise etwas bessere Ergebnisse zu liefern, auch ist es im Interesse der Schnelligkeit vorzuziehen.

Auffallend ist, daß nach dieser Methode zum Teil zu hohe Resultate gefunden werden, wie die Versuche unter b), No. 5—7 zeigen. M. Kuntze¹⁾, der auch solche Differenzen bemerkte, konnte feststellen, daß diese Differenzen im wesentlichen auf einen Gehalt des Senfspiritus an Allylthiourethan zurückzuführen sind, das namentlich in älteren Präparaten vorkommt. Bei den Versuchen 5—7 gelangte ein wesentlich älterer Senfspiritus zur Verwendung, als bei den übrigen Versuchen. Das Allylthiourethan, welches aus Senföl und Alkohol entsteht, tritt mit Silbersalzen zu einer Silberverbindung der tautomeren Formel:

zusammen. Ein Schwefelatom erfordert hierbei 1 Atom Silber, während bei der Umsetzung von Thiosinamin mit Silberoxyd auf ein Schwefelatom 2 Atome Silber gebraucht werden. Während also beim Urethansilber auf ein Grammatom Schwefel 252 g Silber, im Schwefelsilber aber nur 248 g Silber zur Wägung kommen, so erklären sich dadurch die höheren Resultate.

Die Bildung von Thiourethan im Verlaufe der Bestimmung wird nach Kuntze vermieden, wenn man die Mischung sofort nach dem Zusatz von Ammoniak und Silbernitrat 1 Stunde lang am Steigrohr erhitzt.

Die Dieterich'sche Methode ist also sehr einfach und führt zu sehr guten Ergebnissen.

Nach Gadamers²⁾ ist es unzweckmäßig, wie es bei der Dieterich'schen Methode geschieht, erst Ammoniak und dann Silbernitrat zuzusetzen, weil bis zur Bildung des Thiosinamins Senföl verdunsten kann. Setzt man dagegen sogleich eine Mischung von starkem Ammoniak mit der nötigen Menge Silbernitrat zu, bezw. benutzt man eine solche Mischung als Vorlage, so findet die Umsetzung in Schwefelsilber rascher und sicherer statt.³⁾ Nach der Beendigung der Reaktion soll die Mischung 12 Stunden lang stehen bleiben zum Absetzen des Schwefelsilbers.

¹⁾ Dieses Archiv 1908, 246, 58.

²⁾ ibidem 1897, 235, 58.

Bei Anwendung von 10 ccm Senfspiritus erhielt Wehrmann nach dieser Arbeitsweise folgende Ergebnisse:

1. 0,3976 g Ag_2S = 1,590 g Senföl in 100 ccm = 1,90 Gew.-pCt.
2. 0,4020 g Ag_2S = 1,600 g Senföl in 100 ccm = 1,92 Gew.-pCt.
3. 0,3920 g Ag_2S = 1,570 g Senföl in 100 ccm = 1,88 Gew.-pCt.
4. 0,3995 g Ag_2S = 1,597 g Senföl in 100 ccm = 1,91 Gew.-pCt.
5. 0,3944 g Ag_2S = 1,577 g Senföl in 100 ccm = 1,89 Gew.-pCt.
6. 0,4070 g Ag_2S = 1,600 g Senföl in 100 ccm = 1,92 Gew.-pCt.

Die Ergebnisse dieses Verfahrens sind also auch sehr gut, die Genauigkeit entspricht ungefähr der des Dieterich'schen Verfahrens. Letzteres hat aber, wenigstens bei Anwendung von Wärme den Vorzug größerer Schnelligkeit.

IV. Methoden des Deutschen Arzneibuches 4. und 5. Ausgabe.

Das gewichtsanalytische Verfahren von Dieterich gestaltete Gadamers¹⁾ in eine maßanalytische um, indem er nach der Umsetzung des Silbernitrats mit dem Senföl bei Gegenwart von Ammoniak durch 12 stündiges Stehenlassen die Mischung auf ein bestimmtes Volumen auffüllte und durch ein trockenes Filter filtrierte. Vom Filtrat versetzte er einen aliquoten Teil mit Salpetersäure und Eisenammonalaunlösung und titrierte mit $\frac{1}{10}$ -N.-Rhodanlösung den Silberüberschuß zurück. Bei weiteren Versuchen kam Gadamers²⁾ zu dem Ergebnis, daß zur vollständigen Umsetzung des Senföls mit dem Silbernitrat ein genügender Ueberschuß an $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung vorliegen muß. Er empfahl, auf 5 ccm Senfspiritus bezw. ca. 0,084 g Senföl 50 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung anzuwenden.

Diese Methoden liegen den Verfahren des Deutschen Arzneibuches 4. und 5. Ausgabe zugrunde. Wehrmann hat nur das Verfahren des Deutschen Arzneibuches V nachgeprüft. Der Unterschied des Verfahrens des Deutschen Arzneibuches IV und V besteht im wesentlichen nur darin, daß die Mischung des Thiosinamins mit $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung nach dem Deutschen Arzneibuch IV 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, nach dem Deutschen Arzneibuch V aber einem Vorschlage von W. Kuntze³⁾ entsprechend, 1 Stunde im Wasserbade erwärmt werden soll. Wehrmann hat bei dem Dieterich'schen Verfahren (siehe oben) bereits nachgewiesen, daß die Umsetzung des Silbernitrats

¹⁾ Dieses Archiv 1897, 235, 58.

²⁾ ibidem 1899, 237, 372.

³⁾ ibidem 1908, 246, 67.

mit dem Thiosinamin beim Erhitzen etwas vollständiger verläuft, somit erübrigte sich eine Nachprüfung des Verfahrens des Deutschen Arzneibuches IV.

Bei Anwendung von 5 cem Senfspiritus erhielt We h r m a n n folgende Werte:

1. Verbraucht 8,4 cem $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃-Lösung = 1,665 g Senföl in 100 cem = 1,99 Gew.-pCt.
2. Verbraucht 8,6 cem $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃-Lösung = 1,700 g Senföl in 100 cem = 2,03 Gew.-pCt.
3. Verbraucht 8,3 cem $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃-Lösung = 1,640 g Senföl in 100 cem = 1,96 Gew.-pCt.
4. Verbraucht 8,4 cem $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃-Lösung = 1,665 g Senföl in 100 cem = 1,99 Gew.-pCt.
5. Verbraucht 8,5 cem $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃-Lösung = 1,680 g Senföl in 100 cem = 2,00 Gew.-pCt.

Das Verfahren des Deutschen Arzneibuches V zeichnet sich also durch große Genauigkeit und Sicherheit aus und ist, da die $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung vollkommen titerbeständig ist, sehr einfach in der Ausführung.

Das Verfahren des Deutschen Arzneibuches kann man nach Angaben von G a d a m e r¹⁾ modifizieren, indem man das Senföl direkt in die Mischung von Ammoniak und $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung hineindestilliert. Für die Ausführung der Bestimmung bei Senfmehl und Senfpapier empfahl G a d a m e r einen besonderen Destillationsapparat. We h r m a n n hat infolge Zeitmangels dieses Verfahren nicht nachprüfen können, er ist aber der Ansicht daß es ausgezeichnete Ergebnisse liefern muß.

V. Verfahren von Roeser.

R o e s e r²⁾ besprach ein Verfahren, welches im ersten Teil der Ausführung dem Verfahren des Deutschen Arzneibuches entspricht. Die Titration des überschüssigen Silbernitrats wird aber nach D e n i g è s ausgeführt. Das Senföl des Senfspiritus wird mit Ammoniak in Thiosinamin übergeführt. Darauf wird nach Zusatz von überschüssiger $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung die Mischung 1 Stunde im Wasserbade erhitzt und auf 100 cem aufgefüllt. 50 cem des Filtrats versetzt man mit einer überschüssigen Menge $\frac{1}{10}$ -N.-Cyankalilösung und einigen Tropfen schwach ammoniakalischer Jodkalilösung als Indikator und titriert mit $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitrat-

¹⁾ Dieses Archiv 1897, 235, 58.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. 1902, 361.

lösung bis zum Auftreten einer opalisierenden oder milchigen bleibenden Trübung.

W e h r m a n n versetzte 5 ccm Senfspiritus mit 10 ccm Ammoniak und 50 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung und erhitze die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm versetzte er 50 ccm des Filtrats mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Cyankalilösung und etwas Jodkaliumlösung und titrierte mit $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung bis zur gelblichen Trübung. Statt 50 ccm Filtrat nahm er auch einige Male nur 20 ccm und versetzte diese mit nur 10 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Cyankalilösung. Er hält diese Arbeitsweise insofern für vorteilhafter, als dann das Filtrat für zwei Titrationen nebeneinander ausreicht.

Die Ergebnisse waren folgende:

1. 50 ccm Filtrat + 25 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-KCN, zurücktitriert 8,30 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃ = 1,64 g Senföl in 100 ccm = 1,97 Gew.-pCt.
2. 50 ccm Filtrat + 25 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-KCN, zurücktitriert 8,20 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃ = 1,62 g Senföl in 100 ccm = 1,94 Gew.-pCt.
3. 20 ccm Filtrat + 10 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-KCN, zurücktitriert 3,15 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃ = 1,56 g Senföl in 100 ccm = 1,89 Gew.-pCt.
4. 20 ccm Filtrat + 10 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-KCN, zurücktitriert 3,25 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-AgNO₃ = 1,61 g Senföl in 100 ccm = 1,93 Gew.-pCt.

Diese Methode liefert also recht gute Ergebnisse und ist auch einfach in der Handhabung. W e h r m a n n möchte sie aber wegen der beschränkten Haltbarkeit der $\frac{1}{10}$ -N.-Cyankalilösung der Methode des Deutschen Arzneibuches V nicht vorziehen.

W e h r m a n n unterzog außer den im vorstehenden beschriebenen Methoden zwei Verfahren, welche darauf beruhen, daß der Schwefel des Senföles oxydiert und als Baryumsulfat zur Wägung gebracht wird, einer Nachprüfung.

VI. Verfahren von Direks¹⁾ bezw. dessen gebräuchliche Modifikation von Schlicht²⁾.

Das Senföl wird mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung versetzt, beziehungsweise, wenn frisch destilliert, in einer Vorlage mit solcher Lösung aufgefangen. Das überschüssige Kaliumpermanganat zerstört man durch Alkohol und bestimmt im Filtrat die entstandene Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Jodjodkalilösung bis zur schwachen Gelbfärbung

¹⁾ Landw. Versuchs-Stat. 1883, 28, 179.

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 1891, 80, 661.

in üblicher Weise durch Fällung mit Chlorbaryum. 1 Teil Baryumsulfat entspricht 0,42466 Teilen Senföl.

Zur Oxydation verwandte *H a s e l h o f f*¹⁾ neben Kaliumpermanganat auch Bromwasser und erzielte damit bessere Resultate, erklärte aber selbst dieses Verfahren als noch nicht einwandfrei bewiesen.

W e h r m a n n fand bei der Nachprüfung dieses Verfahrens sehr verschiedene Resultate. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung fand er bei Anwendung von 10 ccm Senfspiritus folgende Werte:

1. 0,4532 g BaSO_4 = 1,924 g Senföl in 100 ccm = 2,30 Gew.-pCt.
2. 0,4528 g BaSO_4 = 1,923 g Senföl in 100 ccm = 2,30 Gew.-pCt.
3. 0,2012 g BaSO_4 = 0,850 g Senföl in 100 ccm = 1,02 Gew.-pCt.
4. 0,1160 g BaSO_4 = 0,490 g Senföl in 100 ccm = 0,60 Gew.-pCt.
5. 0,0780 g BaSO_4 = 0,330 g Senföl in 100 ccm = 0,40 Gew.-pCt.
6. 0,1280 g BaSO_4 = 0,540 g Senföl in 100 ccm = 0,65 Gew.-pCt.

Offenbar verläuft die Oxydation des Schwefels nicht immer quantitativ. Worauf diese Erscheinung sowie andererseits die teilweise viel zu hohen Ergebnisse zurückzuführen sind, konnte *W e h r m a n n* nicht genauer ergründen.

Bei der Anwendung von Bromwasser als Oxydationsmittel erhielt *W e h r m a n n* keine genügenden Ergebnisse, da Brom das Senföl nicht quantitativ oxydiert, sondern teilweise anderweitig umsetzt. Es scheiden sich ölige Tropfen von Dibromsenföl, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{NCS}$, ab. *W e h r m a n n* fand bei seinen Versuchen, daß die Umsetzung verschieden weit ging, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht so erheblich, als beim Erhitzen der Mischung.

Das Dibromsenföl geht, da es mit Wasserdämpfen flüchtig ist, die Baryumsulfatfällung aber in der Siedehitze vorgenommen werden muß, für die Analyse verloren, und *W e h r m a n n* fand daher zu wenig Senföl.

Bei Anwendung von 5 ccm Senfspiritus erhielt *W e h r m a n n* folgende Resultate:

a) Mit Brom k a l t behandelt:

1. 0,1480 g BaSO_4 = 1,26 g Senföl in 100 ccm = 1,51 Gew.-pCt.
2. 0,1498 g BaSO_4 = 1,27 g Senföl in 100 ccm = 1,52 Gew.-pCt.
3. 0,1588 g BaSO_4 = 1,35 g Senföl in 100 ccm = 1,62 Gew.-pCt.

b) Mit Brom h e i ß behandelt:

4. 0,0750 g BaSO_4 = 0,63 g Senföl in 100 ccm = 0,76 Gew.-pCt.
5. 0,1280 g BaSO_4 = 1,09 g Senföl in 100 ccm = 1,31 Gew.-pCt.

¹⁾ *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1898, 235.

VII. Verfahren von Grützner¹⁾.

Nach diesem Verfahren wird das Senföl nicht direkt oxydiert, sondern erst mit Ammoniak in Thiosinamin übergeführt. Dieses wird dann mit Natriumsuperoxyd oxydiert. Wehrmann ließ das Natriumsuperoxyd erst in der Kälte einwirken und erwärmte dann die Mischung. Auf 1 g Senföl wendete er 5 g Natriumsuperoxyd an. Grützner empfiehlt, das Thiosinamin erst 12 Stunden stehen zu lassen und vor der Oxydation mit Natriumsuperoxyd den Alkohol durch Verdampfen zu entfernen. Wehrmann fand, daß letzteres nicht unbedingt nötig ist, wenn man den Alkohol nicht beseitigt, braucht man jedoch mehr an Oxydationsmittel.

Bei Anwendung von 10 ccm Senfspiritus erhielt Wehrmann nach dieser Methode folgende Werte:

1. 0,406 g BaSO_4 = 1,72 g Senföl in 100 ccm = 2,00 Gew.-pCt.
2. 0,393 g BaSO_4 = 1,64 g Senföl in 100 ccm = 1,96 Gew.-pCt.
3. 0,389 g BaSO_4 = 1,64 g Senföl in 100 ccm = 1,96 Gew.-pCt.
4. 0,382 g BaSO_4 = 1,62 g Senföl in 100 ccm = 1,94 Gew.-pCt.
5. 0,371 g BaSO_4 = 1,59 g Senföl in 100 ccm = 1,91 Gew.-pCt.
6. 0,384 g BaSO_4 = 1,63 g Senföl in 100 ccm = 1,94 Gew.-pCt.

Diese Methode liefert also sehr gute Ergebnisse und ist in der Ausführung sehr einfach.

Während bei den letzten beiden Bestimmungsmethoden die Ermittlung des Schwefelgehalts berücksichtigt wurde, beruhen die folgenden Methoden auf der Ermittlung des Stickstoffgehaltes.

VIII. Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Senföl nach Kjeldahl.

Wehrmann wog reines Senföl in kleinen Ampullen ab, die er durch Aufblasen und Ausziehen aus einem Glasrohr herstellte und nach dem Einfüllen des Senföls zuschmolz. In einem Kjeldahl'schen Zerstörungskolben zertrümmerte er die Ampulle unter der erforderlichen Schwefelsäure, zerstörte in üblicher Weise das Senföl und ermittelte das entstandene Ammoniak. Die aus dem Ammoniak ermittelte Stickstoffmenge rechnete er auf Senföl um.

1. 0,8652 g Senföl ergaben 0,8514 g = 99,67%.
2. 0,3774 g Senföl ergaben 0,3740 g = 99,20%.

Die gefundenen Werte waren also recht gute. Das Verfahren ist aber recht umständlich und eignet sich nur für reines Senföl und nicht für die Senfölbestimmung in Senfsamen usw.

¹⁾ Dieses Archiv 1899, 237, 185.

IX. Verfahren von Passon.

Passon¹⁾ fand, daß man das Senföl aus Futterkuchen, Senfmehl oder Senfpapier in Eisessig überdestillieren und in dieser essigsäuren Lösung den Stickstoff des Senföls nach Kjeldahl ermitteln kann. Dem vorgelegten Eisessig setzt man etwas Zink- oder Eisenpulver zu zwecks teilweiser Reduktion des Senföls zu Amin. Um Verluste an Senföl bei der Destillation zu vermeiden, bringt man hinter dem Gefäß mit dem Eisessig noch ein Gefäß mit etwas konzentrierter Schwefelsäure an. In einem Kjeldahl-Zerstörungskolben vereinigt man dann die Senföl-Eisessiglösung und die vorgelegte konzentrierte Schwefelsäure und ermittelt in üblicher Weise den Stickstoffgehalt.

Wehrmann prüfte diese Methode an einer Lösung von Senföl in Alkohol nach und fand bei zwei Versuchen 98 bzw. 99,6% der angewendeten Senfölmenge wieder. Das Verfahren liefert also gute Ergebnisse, es ist aber sehr umständlich und zeitraubend und erfordert gute Übung.

Wegener prüfte dieses Verfahren an Senfmehl nach und fand bei zwei Versuchen 1,2187 und 1,2091% Senföl in einem Senfsamen, der nach der Methode des Deutschen Arzneibuches V 1,23—1,24% Senföl ergab.

Meyer hält das Verfahren für ungenau, da auch das Cyanallyl mitbestimmt wird.

Das von Jørgensen²⁾ empfohlene Verfahren, nach welchem nicht das Senföl, sondern das mit Ammoniak daraus erhaltene Thiosinamin nach Kjeldahl bestimmt wird, hat Wehrmann nicht nachgeprüft. Wegener fand bei zwei Versuchen nach dieser Methode 96,98 und 97,8% der angewendeten Senfölmenge.

Aus den erhaltenen Untersuchungsergebnissen folgert Wehrmann, daß von den auf der Oxydation des Schwefels beruhenden Methoden das Grützner'sche Verfahren das brauchbarste ist. Von den Methoden, nach welchen der Schwefel als Metallsulfid ermittelt wird, gibt das Dieterich'sche Verfahren, und von den maßanalytischen Bestimmungsmethoden das Verfahren des Deutschen Arzneibuches V die besten Resultate. In seinen weiteren Versuchen, die nötig waren zur Lösung der anderen Frage: Welches Verfahren und welche Hilfsmittel sind anzuwenden, um aus Senfsamen und Senfpapier die höchste Ausbeute an Senföl zu gewinnen? zu entscheiden, wendete Wehrmann das Grützner'sche

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1896, 422.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1898, II., 927.

Verfahren bei der Ermittlung des Senföls an. (Einen solchen Vorzug verdient das Grützner'sche Verfahren vor dem Verfahren des Deutschen Arzneibuches V jedoch nach den Resultaten, die Wehrmann erhielt, nicht. Berechnet man die von Wehrmann gefundene Menge Senföl in Prozenten auf die angewendete Menge, so ergab die Methode des Deutschen Arzneibuches V: 99,5, 101,5, 98, 99,5 und 100%, die Grützner'sche Methode jedoch 100, 98, 98, 97, 95,5 und 97%, also größere Differenzen als das erstere Verfahren. Frerichs.)

Nunmehr seien zunächst die Ergebnisse angeführt, welche Wegener bei der Nachprüfung der bisher beschriebenen Verfahren erhielt, soweit sie nicht schon bei einzelnen Methoden angegeben sind.

Nach dem Verfahren von Förster (s. u. II.) fand Wegener bei drei Versuchen 94,1, 95,98 und 94,87% der angewendeten Senfölmenge. Wegener kam demnach ebenso wie Wehrmann zu dem Resultate, daß diese Methode ungenügende Werte liefert.

Nach dem Verfahren von K. Dieterich (s. u. III.) fand Wegener bei Anwendung von synthetischem Senföl (frei von Allylcyanid!) bei drei Versuchen unter Benutzung des Faktors 0,3992: 99,12, 99,67 und 99,7% der angewendeten Senfölmenge. K. Dieterich benutzt bei Senföl aus Senfsamen den Faktor 0,4311, da solches Senföl bis zu 18% Allylcyanid enthalten kann. Roeser und Vuillemin empfehlen den Faktor 0,4301, der sich bei einem mittleren Gehalt von 7% Allylcyanid ergibt. Unter Zugrundelegung des Faktors 0,4311 hätten die Versuche Wegener's 107,06, 107,61 und 107,65% ergeben, die Resultate wären also erheblich zu hoch ausgefallen. Wegener reduzierte das erhaltene Schwefelsilber durch Glühen an der Luft und im Wasserstoffstrom und berechnete aus der erhaltenen Menge metallischen Silbers die Menge des Senföls. Auf diese Weise fand er 100,2, 99,92 und 100,5%.

Nach dem Verfahren des Deutschen Arzneibuches V (s. u. IV.) fand Wegener bei drei Versuchen, wobei er die Mischung von Senföl, Ammoniak und Silbernitratlösung nicht im Wasserbade, sondern auf dem Wasserbade erhitzte: 99,63, 99,16 und 99,92% der angewendeten Senfölmenge.

Wegener hält es nicht für erforderlich, die Mischung im Wasserbade zu erhitzen, da beim Erhitzen auf dem Wasserbade die Mischung bereits ins Sieden gerät. Beim Erhitzen im Wasserbade genügt es nicht, einen Trichter auf den Kolben zu setzen, wie es das Deutsche Arzneibuch V vorschreibt, man muß dann

unbedingt ein Steigrohr benutzen, wie es Kuntze empfiehlt. Nach der Vorschrift von Kuntze¹⁾ fand Wegener bei sechs Versuchen 99,64 99,55, 100, 99,72 99,82 und 99,98% der angewendeten Senfölmenge.

Nach dem Verfahren von Roeser (s. u. V.) fand Wegener abweichend von Wehrmann erheblich zu niedrige Werte. Bei drei Versuchen fand er 84,17, 84,7 und 86,29% der angewendeten Senfölmenge.

Die Verfahren von Dircks und Schlicht (s. u. VI.) wurden ebenfalls von Wegener einer Nachprüfung unterzogen, auch stellte er einige Versuche an, das Senföl nach dem Vorschlage von Haselhoff durch Brom zu oxydieren. Nach der Methode von Dircks fand Wegener bei drei Versuchen 93,76, 91,4 und 94,87% der angewendeten Senfölmenge, nach Schlicht 97,92, 98,08 und 97,27% und nach Haselhoff 98,22, 99,27 und 99,67%.

Entgegen den Befunden von Wehrmann fand Wegener demnach nach den Methoden von Schlicht und Haselhoff unter sich, und auch mit der angewendeten Menge Senföl ziemlich gut übereinstimmende Werte. Die Methoden dürften aber, da das Verfahren des Deutschen Arzneibuches 5. Ausgabe, wie aus den Versuchen von Wehrmann, Wegener und auch Meyer hervorgeht, sehr gute Resultate liefert, keine praktische Bedeutung haben, zumal sie in ihrer Ausführung erhebliche Schwierigkeiten aufweisen.

Das Verfahren von Grützner (s. u. VII.) liefert nach den Versuchen von Wegener nicht so günstige Resultate, wie Wehrmann erhielt. Wegener fand bei drei Versuchen nur 95,2, 93,91 und 95,37% der angewendeten Senfölmenge, also niedrigere Resultate als Wehrmann bei seinen Versuchen fand. Wegener nimmt an, daß beim Erwärmen der Thiosinaminlösung vor der Oxydation mit Natriumsuperoxyd etwas Senföl sich verflüchtigt. Auch Meyer fand nach der Methode von Grützner zu niedrige Werte. Seine Bemühungen, das Grützner'sche Verfahren durch Modifizierung zu verbessern, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Vier Versuche ergaben 93,13, 93,13, 93,21 und 93,68% der angewendeten Senfölmenge, also noch niedrigere Resultate, als Wegener erhielt.

Weiter seien hier noch einige Methoden erwähnt, welche Wegener nachprüfte, Wehrmann jedoch nicht in den Bereich seiner Untersuchungen zog.

¹⁾ Dieses Archiv 1908, 246, 58.

C. Pleijel¹⁾ empfiehlt eine Abänderung des Gadamerschen Verfahrens, welche darin besteht, daß die Mischung von 5 ccm einer Auflösung von 1 g Senföl zu 50 ccm Alkohol mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung und 2 ccm Ammoniak in einem gut verschlossenen Meßkolben von 100 ccm Inhalt 3 Stunden einer Temperatur von 45—50° ausgesetzt wird, wobei man sie jede halbe Stunde $\frac{1}{2}$ Minute lang schüttelt. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ccm Salpetersäure, 1 ccm Eisenalaunlösung und Wasser bis zur Marke hinzu. Den Silbernitratüberschuß titriert man mit Rhodanlösung nach Gadamers zurück. Wegener fand nach dieser Arbeitsweise 98,21, 97,82 und 98,6% der angewendeten Senfölmenge.

Nach dem Kommentar zum Deutschen Arzneibuche von Fischer und Hartwich wird die Vorschrift von Gadamers mit der Abänderung befolgt, daß man die Mischung von Destillat, Ammoniak und $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung nach dem 24 stündigen Stehen noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80° erwärmen soll. Wegener fand hiernach bei drei Versuchen 98,27, 98,56 und 97,98% der angewendeten Senfölmenge.

Holz²⁾ empfahl die Methode des Deutschen Arzneibuches IV mit der Abänderung, das Gemisch von Destillat, Ammoniak und Silbernitratlösung nach tüchtigem Umschütteln und Auffüllen auf die Marke sofort zu filtrieren und im Filtrat den Silberüberschuß nach dem Deutschen Arzneibuch IV zu ermitteln. Wegener fand nach dieser Methode nur 82,73, 85,62 und 84,37% der angewendeten Senfölmenge.

Penau³⁾ empfahl, das überschüssige Silber nicht durch Rhodanlösung titrimetrisch, sondern als Chlorsilber gewichtsanalytisch zu ermitteln. Wegener fand hiernach bei vier Versuchen 99,87, 98,95, 99,98 und 100,03% der angewendeten Senfölmenge.

Nach der Vorschrift der schwedischen Pharmakopöe, 9. Ausgabe, fand Wegener bei drei Versuchen 99,74, 100 und 99,54% der angewendeten Senfölmenge, während er nach den Vorschriften der amerikanischen Pharmakopöe, 8. Ausgabe, belgischen Pharmakopöe und russischen Pharmakopöe, 6. Ausgabe, erheblich zu niedrige Werte fand.

Die Lösung der Frage: „Welches Verfahren und welche Hilfsmittel sind zu verwenden, um aus

¹⁾ Pharm. Revy 1907, 204.

²⁾ Veröffentl. a. d. Gebiete d. Militär-Sanitätswes. 1895, Heft 29.

³⁾ Journ. Pharm. Chim. 1912, 520.

Senfsamen und den daraus hergestellten Präparaten die höchste Ausbeute an Senföl zu erhalten?“ konnte Wehrmann infolge Zeitmangel nicht mit einer genügenden Anzahl von Versuchen belegen. Wehrmann berücksichtigte bei seinen Versuchen die Angaben des Deutschen Arzneibuches V, sowie die Arbeiten von Schlicht¹⁾, Gadamers²⁾, Boutron³⁾ u. a.

Alle Verfahren kommen in der Hauptsache darauf hinaus, daß das Senfmehl mit Wasser angeschüttelt und nach längerem Stehen das entwickelte Senföl abdestilliert und in einer mit Ammoniak beschickten Vorlage aufgefangen wird. Die Unterschiede bestehen:

1. in der Dauer der Einwirkung des Wassers auf das Senfmehl;
2. in der Verwendung von Zusätzen zur Beschleunigung der Einwirkung oder zur Vermeidung schädlicher Einflüsse während der Entwicklung;
3. im Zusatz von Alkohol vor der Destillation;
4. im Zusatz von Olivenöl oder flüssigem Paraffin während der Destillation;
5. in der Art der Destillation (Erhitzung und Kühlung).

5 g Senfmehl werden im Erlenmeyerkolben von ca. 250 ccm Fassungsvermögen mit 100 g Wasser angeschüttelt und fest verschlossen unter zeitweiligem Umschwenken stehengelassen. Das Deutsche Arzneibuch schreibt vor, diese Mischung 2 Stunden lang stehen zu lassen. Nach Schlicht⁴⁾ reicht diese Zeit zur vollständigen Senfösentwicklung nicht aus, so daß ein längeres Stehenlassen, wie es auch von anderen Verfassern empfohlen wird, vorteilhafter sein soll. Nach Gadamers⁵⁾ verläuft die Entwicklung aber in der Hauptsache in der ersten Stunde, und Wehrmann konnte auch nicht feststellen, daß bei längerer Einwirkung als 2 Stunden das Ergebnis merklich besser wurde. Wehrmann vermutet, daß bei Verwendung größerer Mengen Untersuchungsmaterial, besonders bei der den Schlicht'schen Feststellungen vielfach zugrunde liegenden Untersuchung von Futterkuchen eine längere Einwirkung erforderlich ist. Bei Verwendung von 5 g Senfmehl und 100 g Wasser reicht die Zeit von 2 Stunden vollständig aus.
(Schluß folgt.)

¹⁾ Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 37.

²⁾ Dieses Archiv 1897, 235, 55.

³⁾ Bull. d. scienc. pharmacol. 1912, No. 7; Pharm. Ztg. 1912, 634.

⁴⁾ Ztschr. f. öffentl. Chemie 1903, 37.

⁵⁾ Dieses Archiv 1897, 235, 55.

Nach den Angaben verschiedener Lehrbücher soll die im Senfsamen natürlich vorkommende Myrosinmenge nicht immer ausreichend sein zur Zersetzung des Sinigrins. Greenish und Bartlett¹⁾ wiesen jedoch nach, daß immer genügend Myrosin vorhanden ist. In sämtlichen Proben, die sie untersuchten, fanden sie die genügende Menge Myrosin, in einigen sogar weit mehr als nötig war. Nach Gadamer²⁾ ist der Wirkungswert des Myrosins relativ größer, wenn es in geringerer Menge, also gewissermaßen in verdünnterer Lösung, vorliegt. Schlicht³⁾ empfiehlt trotzdem den Zusatz von Myrosinlösung (besonders bei der Untersuchung von Futterkuchen) oder von etwas Weinsäure (auf 25 g Untersuchungsmaterial 0,5 g). Ersterer Zusatz ist bei Senfmehl nach obigem ohne weiteres überflüssig; aber auch der Zusatz von Weinsäure, die wie das Myrosin katalytisch wirken soll, ist nach den Beobachtungen von Wehrmann durchaus nicht nötig, scheint aber auch nicht zu schaden.

Die Umsetzung des Sinigrins erfolgt nicht ganz glatt, es bilden sich vielmehr Nebenprodukte, über deren Entstehung die Autoren nicht gleicher Meinung sind. Freier Schwefel und Allylcyamid entstehen sicher durch den Einfluß des Wassers auf das Senföl⁴⁾, da man durch wiederholte Destillation reinen Senföles mit Wasser eine Anreicherung von Allylcyamid und im Rückstand freien Schwefel nachweisen kann. Auch ist die Bildung von Schwefelkohlenstoff nach Gadamer auf eine Zersetzung des Senföles durch Wasser zurückzuführen. Wehrmann stellte durch Versuche fest, daß die Destillation des Senföles aus dem Wasserbade oder aus einem Glycerinbade von 120° vorgenommen, im wesentlichen zu den gleichen Resultaten führt, bei der Anwendung des Glycerinbades war die Destillation in wesentlich kürzerer Zeit beendet.

Nach Gadamer⁵⁾ soll das aus dem Sinigrin neben Allylsenföl entstehende Kaliumbisulfat eine schädliche Wirkung auf die Senfölbildung haben. Gadamer empfahl, der Mischung von Senfmehl und Wasser Calciumkarbonat zur Neutralisation des Kaliumbisulfats zuzusetzen. Wehrmann hält diesen Zusatz nicht für erforderlich, bei seinen Versuchen führte das zugesetzte Calciumkarbonat zum Ueberschäumen der Mischung bei der Destillation.

1) Pharm. Journ. 1912, 203; Apoth.-Ztg. 1912, 593.

2) Dieses Archiv 1897, 285, 55.

3) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1903, 37.

4) Dieses Archiv 1897, 285, 52.

5) Dieses Archiv 1897, 285, 55.

Den vom Deutschen Arzneibuche vorgeschriebenen Zusatz von 20 ccm Alkohol hält Wehrmann für unbedingt erforderlich. Die Destillation geht zwar auch ohne Alkoholzusatz gut von statten, aber das Senföl kommt, wenn es mit Wasserdämpfen übergeht, tropfenweise in die Vorlage und nur durch anhaltendes Schütteln kann man bewirken, daß sich diese Tröpfchen zerteilen und sich mit dem Ammoniak binden. Außerdem bleiben anscheinend solche Tröpfchen auch im Kühlrohr hängen. Um solches zu vermeiden, soll man nach Boudron¹⁾ die Destillation ohne Kühlung vornehmen. Wehrmann befürchtet, daß alsdann Verluste eintreten und gibt der Anwendung eines Liebig'schen Kühlers bei der Destillation den Vorzug.

Der vom Deutschen Arzneibuch angeordnete Zusatz von Olivenöl, der das Schäumen der Destillationsflüssigkeit verhindern soll, wird von Boudron für überflüssig erklärt, von anderen Autoren sogar für schädlich, da das Oel, ebenso wie das von anderer Seite empfohlene Paraffin, geringe Mengen von Senföl löst, die durch die Wasserdämpfe nicht daraus entfernt werden. Wehrmann fand bei seinen Versuchen, daß ein Verlust durch den Zusatz des Oeles oder Paraffins nicht eintrat. Bei reinen Senfmehlen ist ein solcher Zusatz nicht nötig, da die Destillationsflüssigkeit nur wenig schäumt. Enthält das Senfmehl fremde Substanzen, z. B. Leinmehl, so tritt bei der Destillation starkes Schäumen ein, welches durch den Oelzusatz stark gemildert wird. Dasselbe ist der Fall bei Senfpapier, bei welchem wahrscheinlich durch Bestandteile des Papiers oft ein starkes Schäumen hervorgerufen wird.

Bei Versuchen, die Wehrmann mit je 5 g Senfmehl und 100 g Wasser ausführte, erhielt er die in nachstehender Tabelle aufgeführten Werte. Die angegebenen Zahlen sind Durchschnittszahlen von je zwei bis drei Versuchen der einzelnen Ausführungsarten:

Dauer der Entwicklung Stunden	Zusätze	Alkohol ccm	Oel ccm	Art der Erhitzung	Kühlung	Gefundene Menge Senföl %
2	—	20	2	Wasserbad	mit	0,71
2	—	20	—	„	„	0,71
24	—	20	—	Glycerinbad	„	0,705
24	—	20	—	„	ohne	0,68
24	—	—	—	„	„	0,63
24	—	—	—	„	mit	0,65
16	0,2 g Weinsäure	20	—	„	„	0,70
16	„	20	—	„	ohne	0,68

¹⁾ Bull. d. scienc. pharmacol. 1912, No. 7.

Das Ergebnis seiner Untersuchungen über die Frage: „Auf welche Weise erhält man aus den Senfsamen und den Senfsamenpräparaten die größte Ausbeute an Senföl?“ faßt Wehrmann dahin zusammen, daß man bei größter Ausbeute die Untersuchung am schnellsten und am sichersten auf folgende Weise erledigt: 5 g Senfmehl läßt man mit 100 g Wasser 2 Stunden stehen, setzt 20 ccm Alkohol zu und wenn nötig, 2 ccm Olivenöl. Darauf destilliert man unter Anwendung eines Liebig'schen Kühlers aus dem Wasserbade, oder besser aus einem Glycerinbad von 120°, bis in die mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit beschickte Vorlage etwa 50 ccm Destillat übergegangen sind. Diese Arbeitsweise deckt sich fast vollständig mit derjenigen des Deutschen Arzneibuches.

Bei der Bestimmung des Senfölgehaltes im Senfsamen prüfte Wegener die Verfahren von K. Dieterich¹⁾, Hartwich und Vuillemin²⁾, O. Förster³⁾, des Deutschen Arzneibuches 4. Ausgabe, des Deutschen Arzneibuches 5. Ausgabe, von Roeser⁴⁾, von Schlicht⁵⁾, von Penau⁶⁾, von Raquet⁷⁾ und von Brioux⁸⁾ nach, wobei er die in folgender Tabelle enthaltenen Werte erhielt:

nach K. Dieterich	1,3175%
	1,3854%
	1,3106%
nach Hartwich und Vuillemin . .	1,2090%
	1,2100%
	1,1998%
nach Förster	1,2201%
	1,2401%
	1,2396%
nach dem Deutschen Arzneibuch IV . . .	1,1676%
	1,1352%
nach dem Deutschen Arzneibuch V . . .	1,2324%
	1,2250%
	1,2401%

¹⁾ Pharm. Ztg. 1900, 767.

²⁾ Apoth.-Ztg. 1905, 201.

³⁾ Landw. Versuchs-Stat. 85, 290.

⁴⁾ Journ. Pharm. Chim. 1902, 361.

⁵⁾ Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 37.

⁶⁾ Journ. Pharm. Chim. 1912, 160; Chem. Zentralbl. 1912, II., S. 1493.

⁷⁾ Ann. Chim. anal. appl. 17, 174; Chem. Zentralbl. 1912, II., 457.

⁸⁾ Ann. Chim. anal. appl. 1912, 17, 3; Chem. Zentralbl. 1912, I., S. 1254.

nach Roeser	1,1950%
	1,1892%
nach Schlicht, $\frac{1}{2}$ Std. mazeriert . . .	1,1327%
	1,1409%
6 Std. mazeriert . . .	1,1876%
	1,1979%
nach Penau	1,2301%
	1,2207%
	1,2091%
nach Brioux	1,2040%
	1,2200%
nach Raquet, 1 Std. mazeriert	1,1982%
	1,1899%
6 Std. mazeriert	1,2301%
	1,2291%

Bei der Bestimmung des Senföls im Senfsamen ist es nach Wegener wichtig, daß das Senfmehl mit dem Wasser nicht länger mazeriert wird als unbedingt nötig ist. Dauert die Mazeration länger als 2 Stunden, so muß man den Kolben mit der Vorlage in Verbindung bringen, um Verluste an Senföl zu vermeiden. Nach den Angaben Flückiger's (Pharmakognosie des Pflanzenreiches) nimmt die Ausbeute an Senföl nach 6 Stunden ab, eine längere Dauer der Mazeration ist auch bei keinem Verfahren vorgeschrieben.

Die Verfahren von K. Dieterich und von Hartwich und Vuillemin unterscheiden sich in der Dauer der Mazeration. Hartwich und Vuillemin empfehlen einstündige, Dieterich zweistündige Mazeration. Wegener stellte Versuche an über die zweckmäßigste Mazurationsdauer, wobei er folgende Werte fand.

Dauer der Mazeration	Bestimmung des Senföls		
	titrimetrisch	nach K. Dieterich berechnet mit dem Faktor 0,4311	berechnet mit dem Faktor 0,3992
sofort destilliert .	1,1205%	1,1865%	1,1256%
	1,1153%	1,1988%	1,1098%
$\frac{1}{2}$ Stunde . . .	1,1804%	1,2732%	1,1792%
	1,1784%		
1 Stunde	1,1676%	1,2464%	1,1544%
	1,1726%		
2 Stunden	1,2324%	1,3175%	1,2199%
	1,2164%		
6 Stunden	1,2145%	1,3164%	1,2194%
	1,2201%		

Aus den erhaltenen Werten folgt Wegener, daß eine zweistündige Mazeration die vollständige Spaltung des Sinigrins bewirkt.

Raquet hat durch Versuche gezeigt, daß die wässerige Mazeration zweckmäßig durch eine alkoholische zu ersetzen ist. Wegener fand bei vergleichenden Untersuchungen, daß die alkoholische Mazeration niedrigere Werte gibt als die wässerige.

Mazerationsdauer	alkoholische Mazeration	wässerige Mazeration
sofort destilliert	0,8608%	—
nach ½ Stunde	0,9294%	0,9498%
nach 1 Stunde	0,9084%	0,9370%
nach 2 Stunden	0,9510%	0,9683%

Meyer fand bei der alkoholischen Mazeration bei zwei Versuchen je 0,83%, während die wässerige Mazeration 0,83 bzw. 0,85% Senföl ergab.

(Die Annahme Wegener's, daß die alkoholische Mazeration niedrigere Resultate liefert als die wässerige, wird durch seine Versuche nur unvollkommen bewiesen; die gefundenen Differenzen sind nur unerheblich, sie liegen fast innerhalb der Fehlergrenzen. Frerichs.)

Einen Zusatz von Weinsäure bei der Mazeration hält Wegener ebenso wie Wehrmann für nicht nötig, aber auch nicht für nachteilig. Bei wässriger Mazeration unter Zusatz von Weinsäure fand Wegener 1,2298 und 1,2300% Senföl (ohne Weinsäure 1,2324 und 1,2164%).

Wegener machte noch darauf aufmerksam, daß Senfmehl beim Liegen an feuchter Luft erhebliche Mengen an Feuchtigkeit aufnimmt. Eine Probe, welche 7,12% Feuchtigkeit enthielt, besaß nach 6 Wochen langer Aufbewahrung an feuchter Luft 20,34% Feuchtigkeit, der Gehalt an Senföl war auf 0,03357% gesunken. Eine andere Probe enthielt nach 4 Wochen 14,27% Feuchtigkeit und statt 1,2214% Senföl alsdann nur 1,0832%. Senfmehl muß demnach trocken aufbewahrt werden.

Bei der Ermittlung des Senfölgehaltes im Senfspiritus fand Wegener die Beobachtung Kuntze's¹⁾, daß der Senfölgelt bei längerer Aufbewahrung des Senfspiritus abnimmt, bestätigt. Der Alkohol wirkt, wie Kuntze feststellte,

¹⁾ Dieses Archiv 1908, 246, 58.

auf das Senföl ein unter Bildung von Allyloxythiocarbaminsäureäthylester. **W e g e n e r** fand bei einem frisch hergestellten Senfspiritus folgende Mengen an Senföl:

am Tage nach der Herstellung . . .	1,9944%
nach 14 Tagen	1,9805%
nach 4 Wochen	1,9588%
nach 13 Wochen	1,8236%
nach 17 Wochen	1,7672%

W e g e n e r folgert aus diesen Ergebnissen, daß die Bildung des Allylisothiocarbaminsäureäthylesters allmählich immer schneller verläuft. **M e y e r** prüfte ebenfalls die Abnahme des Senfölgelhaltes im Senfspiritus während der Aufbewahrung nach. Bei einem vom 30. April bis zum 10. Juni aufbewahrten Senfspiritus fand er einen Rückgang des Senfölgelhaltes um 36,05%. **M e y e r** hält es für erforderlich, den Senfspiritus ex tempore herzustellen.

Aus den Untersuchungen von **W e h r m a n n** und **W e g e n e r** geht hervor, daß die Methode des Deutschen Arzneibuches V zur Bestimmung des Senföles in Senfmehl, Senföl, Senfspiritus und Senfpapier bei leichter Ausführbarkeit sehr gute Resultate liefert. Auch **M e y e r** hält diese Methode für die beste und zuverlässigste.

B r a u n w a r t h stellte alle in der Literatur empfohlenen Methoden zur Bestimmung von Senföl zusammen und unterzog sie einer Kritik auf Grund einer geringen Anzahl eigener Versuche. Außer den im vorstehenden bereits aufgeführten Methoden erwähnte **B r a u n w a r t h** noch folgende:

P. C a r l e s¹⁾ empfiehlt, das Senfmehl mit Wasser zu verreiben und die Stärke des Geruchs der Mischung mit demjenigen eines auf gleiche Weise behandelten Standardpräparates zu vergleichen.

M a n s i e r²⁾ empfiehlt eine kalorimetrische Wertbestimmung des Senfmehles. Aus der durch die Fermentwirkung bei dem Vermischen von Senfmehl mit Wasser bedingten Temperaturerhöhung ergibt sich der Wert des Senfmehles.

C. M a n n³⁾ empfiehlt, das nach der Methode von **D i e t e r i c h** erhaltene Schwefelsilber im **R o s e**'schen Tiegel bis zur Gewichtskonstanz zu glühen und das gefundene metallische Silber mit dem Faktor 0,4938 zu multiplizieren.

¹⁾ Repert. d. Pharm. 1913, 6.

²⁾ Apoth.-Ztg. 1906, 526.

³⁾ Dieses Archiv 240, 149.

G. Moßler¹⁾ empfiehlt die Bestimmung des Senföles durch die Ermittlung der Jod- bzw. Bromzahl vorzunehmen.

Kremel²⁾ empfiehlt, das Senföl mit einer bekannten Menge Ammoniak zu versetzen und das zur Bildung von Thiosinamin nicht verbrauchte Ammoniak mit $\frac{1}{2}$ -N.-Salzsäure zurückzutitrieren.

H. Frerichs.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Straßburg i. E.

Zur Kenntnis des Salzbildungsvermögens natürlicher Chrysazin-Derivate.

Von O. A. Oesterle und E. R. Haugseth.

(Eingegangen den 9. VI. 1915.)

Bei der Verwendung von Pyridin zum Umkrystallisieren von Rhein ist dieses nur äußerst schwer vom Lösungsmittel zu befreien. Das Pyridin haftet so fest, daß es auch durch Auswaschen mit säurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether nicht völlig entfernt werden kann. Auf diese Weise behandeltes Rhein gibt, wie Oesterle und Tisza³⁾ fanden, bei der Sublimation im Vakuum noch Pyridin ab.

Vor kurzem hat nun P. Pfeiffer⁴⁾ gezeigt, daß Karbonsäuren befähigt sind mit Pyridin beständige Pyridinsalze zu bilden. Wir haben daher versucht, festzustellen, ob beim Umkrystallisieren des Rheins aus Pyridin ebenfalls ein Salz gebildet wird. Da ferner Pfeiffer⁵⁾ nachgewiesen hat, daß auch gewisse Oxyanthrachinone imstande sind mit Pyridin zu Pyridinsalzen zusammenzutreten, haben wir Chrysazin und seine natürlichen Derivate auf das Verhalten gegen Pyridin geprüft. Dabei haben wir uns der von Pfeiffer eingehaltenen Arbeitsweise bedient.

Die Untersuchung hat ergeben, daß Rhein in der Tat mit Pyridin ein Salz zu bilden vermag, das nach der Formel $R-COOH \cdot Py$

¹⁾ Südd. Apoth.-Ztg. 1907, 461.

²⁾ Pharm. Post 1888, 828.

³⁾ Schweiz. Wehschr. f. Chemie u. Pharmazie 1908, No. 44.

⁴⁾ Ber. d. d. Gesellsch. 47 (1914), 1570.

⁵⁾ Annalen d. Chemie 398 (1913), 148.