

## III.

*Ueber das flüchtige Oel des schwarzen Senfes,*

von

L. A. ASCHOFF,  
zu Bielefeld.

Die Veranlassung zu nachstehenden Versuchen über das flüchtige Senföl gab der Herr Regierungs - Medicinal - Rath Meyer zu Minden. Dieser forderte mich auf, einige Versuche anzustellen über das Verhalten des Senföls gegen solche Körper, mit denen es häufig gemischt als Heilmittel gebraucht werden möchte, und welche irgend eine Veränderung hervorbringen könnten. Bevor ich das mir bei diesen Versuchen Neuerscheinende mittheile, will ich einige Worte über die Darstellung des Senföls vorausschicken.

Ich bereitete mir dasselbe, indem ich gröblich zerstoßenen Senfsamen mit 5 bis 6 Theilen Wasser der Destillation unterwarf, nachdem er jedoch vorher mit diesem einige Zeit lang macerirt hatte. Es ist wegen der leichten Auflöslichkeit des Oels darauf zu achten, dass nicht zu viel Wasser überdestillirt, und dass es wegen seiner Flüchtigkeit in verschlossenen Gefässen aufgefangen werde. Das so erhaltene Senföl besass eine gelbliche Farbe, und den ihm eigenthümlichen durchdringenden Geruch und Geschmack. Aus 15 Pfund schwarzen holländischen Senfsamens erhielt ich zehn und eine halbe Drachma dieses Oels, welches durch nochmalige Rectification mit gleichen Theilen Wasser, wasserhell werden konnte, sich aber nicht wesentlich von dem nicht rectificirten unterschied. Im Wasser aufgelöst gab es mit folgenden Reagentien die bekannten Reactionen.

Lackmuspapier wurde nicht geröthet.

Salpetersaures Silberoxyd gab einen braunschwarzen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul wurde erst weiss gefällt, welcher Niederschlag später grau wurde.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, so wie auch Quecksilberchlorid, gaben weisse Niederschläge.

Goldchlorid bewirkte erst eine Trübung, später entstand ein gelbbrauner Niederschlag.

Von Eisenchlorür und Eisenchlorid wurde es nicht verändert.

In eine kleine Tubulat - Retorte, welche etwas Senföl enthielt, brachte ich kleine Stückchen Kalium, es erzeugten sich sogleich viele Gasbläschen, das Ganze nahm eine braune Farbe an, und nach sehr gelinder Erwärmung entstand eine Explosion unter Feuererscheinung, wobei die Retorte mit schwarzem Dampf angefüllt wurde, welcher sich später an den Wänden derselben anlegte. Stellte ich diesen Versuch in offenen Gefässen an; so konnte ich, wenigstens bei zweimaliger Wiederholung, keine Explosion wahrnehmen. Das sich hierbei entwickelnde Gas trübte die Sublimatlösung, in welche es hinein geleitet wurde; es bräunte Curcumapapier, war also Ammoniak. Wurde der Retorteninhalt stärker erhitzt, so entwickelte sich ein Gas, welches angezündet mit rother Flamme brannte. Die Menge des hierbei sich entwickelnden Gases war zu klein, um eine Prüfung damit anstellen zu können. Nach den bekannten Bestandtheilen des Senföls, so wie aus der rothen Flamme des brennenden Gases glaube ich schliessen zu dürfen, dass dieses Gas Cyan und Schwefelkohlenstoff sei, wenigstens erzeugen sich diese Körper beim Erhitzen von Schwefelcyanmetallen.

Ein Theil des in der Retorte befindlichen Rückstandes entwickelt mit Phosphorsäure übergossen, und erwärmt ein Gas, welches das essigsäure Blei, anfänglich weiss, dann braunschwarz fällt. Der andere Theil des Rückstandes wurde mit Wasser übergossen und von der kohligen Masse abfiltrirt, diese Flüssigkeit reagirte alkalisch und gab nach der Sättigung durch Chlorwasserstoffsäure mit dem Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche auf Zusatz von wenig Oxalsäure verschwand, durch Eisenchlorid aber wieder hervorgebracht werden konnte. Wurde die rothe Flüssigkeit durch Salpetersäure entfärbt, so konnte durch Eisenchlorid die rothe Farbe nicht wieder hervorgebracht werden. Bei dieser Zersetzung durch Kalium war also sowohl Schwefelblausäure wie auch Schwefelkalium, gebildet worden, was sich nach der Analyse des Senföls allerdings vermuthen liess.

Sauerstoffgas durch das Oel geleitet veränderte dessen Verhalten zu den früher angeführten Reagentien nicht. Ich wünschte zu erfahren, welche Veränderung das Senföl durch

ein längeres Beisammensein mit Sauerstoff erleiden würde, und brachte daher einige Tropfen des Oels in einen kleinen, Sauerstoff enthaltenden Cylindcr, welcher durch Quecksilber von der äussern Luft abgesperrt war. In ganz kurzer Zeit wurde das Quecksilber bei der Berührung mit dem Senföl mit einer schwarzen Haut überzogen und beim Zusammenschütteln wurde das Oel ganz schwarz von dem Schwefelquecksilber, welches sich hierbei gebildet hatte. Das Oel selbst war nach längerer Zeit etwas dickflüssiger geworden und röthete angefeuchtetes Lackmuspapier.

Jod wird ruhig vom Senföl aufgelöst und bildet damit eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit.

Brom zersetzt das Oel unter starkem Aufschäumen und Erhitzung, bildet damit eine braune harzähnliche Masse, welche in kaltem Wasser unauflöslich ist, von kochendem Wasser aber, bis auf Spuren einer harzigen Masse, aufgelöst wird. Die filtrirte Flüssigkeit röthete das Lackmuspapier, gab durch salpetersaure Silberoxydauflösung einen weissen in Ammoniak auflöslichen, in verdünnter Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, so wie Chlorbaryum gaben ebenfalls einen weissen Niederschlag, wovon der letzte sich in Salpetersäure unauflöslich zeigte. Es war also durch diese Behandlung des Senföls mit Brom, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure gebildet worden.

Wurden kleine Antheile des Oels mit reiner Kalilauge in verschlossenen Gefässen erwärmt, so entwickelte sich hierbei Ammoniak; nach mehreren Wochen sonderte sich eine krystallinische, dem Stearopten ähnliche Masse ab, welche im Wasser unauflöslich, leicht auflöslich aber im Alkohol war.

Dumas und Pelouze \*) erhielten eine eigenthümliche krystallinische Masse durch Digestion des Senföls mit wässrigem Ammoniak. In mehrfacher Hinsicht zog diese krystallinische Verbindung meine Aufmerksamkeit auf sich. Um die Versuche der genannten Chemiker wiederholen zu können, stellte ich mir dieselbe dar durch Digestion von 1 Theil Senföl mit 4 Theilen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gewicht. Beide wurden in einem wohlverstopften Gefässe unter öfterm

\*) Buchener's Repertor. f. d. Pharmac. Bd. 47 S. 81.

Umschütteln bei mittler Temperatur einige Zeit in Wechselwirkung gelassen. Die Flüssigkeit nahm nach und nach eine gelbliche Farbe an, das Oel theilte sich in zwei Schichten, wovon die untere dickflüssiger zu sein schien; am zweiten Tage bildeten sich am Boden des Gefässes gelbliche Krystalle und am dritten Tage war der grösste Theil der Flüssigkeit mit Krystallen durchzogen; aus der abgesonderten Flüssigkeit konnte, bei gelinder Wärme abgedampft, noch eine nicht unbedeutende Menge dieser Krystalle gewonnen werden. Es scheint mir wesentlich, dass bei der Darstellung dieses Salzes wenigstens die obige Menge der Ammoniakflüssigkeit sogleich angewandt werde, denn brachte ich kleine Verhältnismengen Ammoniakflüssigkeit zu wiederholten Malen zu dem Senföle, so erzeugte sich, besonders beim öftern Erwärmen, wenig von dieser krystallinischen Verbindung; dagegen blieb ein Oel zurück, welches nicht mehr den charakteristischen Geruch des Senföls, sondern einen eigenthümlichen, dem Schwefel ähnlichen, besass. —

Die rückständige, bei der Bereitung dieses Salzes erhaltene Flüssigkeit, welche noch alkalisch reagirte, gab nach vorhergegangener Neutralisation durch Chlorwasserstoffsäure, mit dem Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche auf Zusatz von Oxalsäure verschwand, durch Eisenchloridlösung wieder hervorgebracht werden konnte.

Mit salpetersaurem Silberoxyd entstand ein weisslicher, gleich braun schwarz werdender Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure so wie in Ammoniak unauflöslich war, auf Zusatz von Ammoniak aber schwarz wurde.

Essigsäures Kupferoxyd bewirkte einen bräunlichen Niederschlag, der durch Chlorwasserstoffsäure weiss wurde; in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist dieser Niederschlag in der Kälte unauflöslich; in der Wärme löst er sich vollkommen auf, scheidet sich aber in der Kälte wieder ab.

Jod wird von der rückständigen Flüssigkeit aufgelöst, die Flüssigkeit erscheint gelblich und reagirt schwach sauer von der sich dabei bildenden Jodwasserstoffsäure.

Wurde die Flüssigkeit mit Phosphorsäure einer Destillation unterworfen, so ging eine schwach sauer reagierende, wasserhelle, wenig weisse Flocken (Schwefel) enthaltende Flüssig-

keit über, die ebenfalls alle Eigenschaften der Schwefelblausäure zeigte.

Die erhaltenen gelblichen Krystalle, in welchen Reagentien einen bedeutenden Gehalt an Schwefelblausäure zeigten, wurden so oft in kochendem destillirtem Wasser aufgelöst und mit gereinigter thierischer Kohle behandelt, bis sie keine Reaction auf Schwefelblausäure mehr zeigten. In diesem gereinigten Zustande fand ich die meisten Eigenschaften, welche Dumas und Pelouze angegeben haben, an den Krystallen wieder; sie waren nämlich blendend weiss, besaßen einen bitteren Geschmack, wurden sowohl von kaltem wie von warmem Wasser aufgelöst, eben so von Aether und Alkohol; die Auflösungen waren neutral. Bei  $+ 70^{\circ}$  C. schmelzen die Krystalle ohne sich zu zersetzen, erstarren beim Erkalten zu einer weissen emailartigen Masse, welche nach meinen Versuchen schwerer in Wasser löslich war, als obige Krystalle selbst. Diesen obigen Eigenschaften will ich noch Einiges über das Verhalten dieser Krystalle gegen Reagentien beifügen; ich fand nämlich, dass, wenn diese Krystalle in einer Glasröhre stärker als  $+ 70^{\circ}$  C. erhitzt wurden, eine völlige Zersetzung erfolgte, es entstand ein weisser Dampf von stark stechendem Geruch, welcher alkalisch reagirte; an den Wänden der Röhre setzten sich kleine Tropfen an, die mit Wasser zusammengespült, dasselbe mit Oelstreifen überzogen; das Wasser reagirte stark auf Schwefelblausäure, im Rückstande blieb eine kohlige Masse.

Wurden die Krystalle mit Kalium in Berührung gebracht und gelinde erwärmt, so blähte sich dasselbe in dem zerflossenen Salze auf und wurde braun; bei anhaltender Erwärmung entstand eine schwache Explosion, begleitet von einem schwarzen Dampfe. Versuche überzeugten mich, dass sich hierbei Schwefelblausäure so wie Schwefelkalium gebildet hatte; übrigens traten fast dieselben Erscheinungen dabei ein, wie bei der Zersetzung des Oels mittelst Kalium.

Unterwarf ich die Krystalle mit Phosphorsäure einer Destillation, so ging anfänglich eine wasserhelle gegen Reagentien sich indifferent verhaltende Flüssigkeit über; bei einer bis zum Dickwerden der Phosphorsäure fortgesetzten Destillation wurden die Krystalle zersetzt, die Vorlage enthielt etwas Schwefelblausäure.

In einer concentrirten, wässrigen Auflösung dieser Kry-

stalle erzeugte Chlorwasser schnell eine starke Trübung, wobei der Geruch nach Chlor augenblicklich verschwand; die Flüssigkeit hellte sich später wieder auf, wurde aber von neuem durch Chlor getrübt, welche Trübung sich ebenfalls nach einiger Zeit verlor; sie röthete stark das Lackmuspapier und die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, welche sich hierbei gebildet hatten, wurde durch die bekannten Reagentien dargethan. Die Eisenchloridlösung wurde nicht verändert.

Kleine Quantitäten von Jod wurden von der concentrirten wässrigen Lösung der Krystalle ohne Färbung aufgelöst; grössere Mengen von Jod färbten aber die Flüssigkeit gelblich, und auf dem Boden des Gefässes sonderte sich eine rothbräunliche Flüssigkeit ab. Die Lösung reagierte sauer, filtrirt und bis zum Kochen erwärmt schied sich ein weisses Pulver ab, welches, getrocknet, beim starken Erhitzen gelblich rothe Dämpfe verbreitete und wahrscheinlich eine Verbindung des Jods mit Schwefel war. Aehnlich wie das Chlor und Jod zersetzte auch das Brom eine concentrirte Auflösung dieser Krystalle. Es entsteht ebenfalls auf Zusatz von wenig Brom ein weisser Niederschlag, der sogleich wieder verschwindet, durch eine neue Quantität Brom aber wieder hervorgebracht werden kann, wobei der Geruch nach Brom jedesmal verschwindet. Ist die Flüssigkeit bis zum Gelblichwerden mit Brom versetzt, so sondert sich am Boden des Gefässes eine röthlich braune ölige Masse ab, die mit Wasser erwärmt das Brom fahren lässt; sobald das Brom entwichen ist, bleibt eine trübe Flüssigkeit zurück, aus welcher beim Erkalten einige kleine Oeltropfen sich abscheiden, die jedoch nicht den eigenthümlichen Geruch des Senföls besitzen. Es wird hierbei sowohl Bromwasserstoffsäure wie auch Schwefelsäure gebildet.

Dumas und Pelouze führen an, dass die Lösung dieser Krystalle durch kein Reagens getrübt wird; nach meinen Versuchen gilt diese Angabe nur von sehr verdünnten Lösungen einiger Reagentien; aber schon das salpetersaure Quecksilberoxydul macht hiervon eine Ausnahme, denn auch eine sehr verdünnte Lösung dieses Salzes wurde durch eine ebenfalls sehr verdünnte Lösung der Krystalle in Wasser stark getrübt, und in Kurzem sonderte sich ein reichlicher grauer Niederschlag ab.

Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugte ebenfalls nach einiger Zeit einen weisslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid bewirkte einen geringen weissen Niederschlag. Goldchlorid wird gelblich braun niedergeschlagen.

Essigsäures Kupferoxyd bewirkte einen schwachen, grünlich weissen Niederschlag, der mit der Zeit braun wird. Wird zu der mit Kupferoxyd versetzten Flüssigkeit etwas Eisencharurlösung gebracht, so entsteht ein starker, voluminöser weisser Niederschlag, der unauflöslich im Wasser, auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit sah röthlich aus.

Salpetersaures Silberoxyd muss in concentrirter Lösung angewandt werden; setzt man zu einer concentrirten wässrigen Auflösung der Krystalle einige Tropfen einer concentrirten salpetersauren Silberoxydlösung, so entsteht sogleich ein starker weisser Niederschlag, der in einem Ueberschuss der Krystalllösung bald verschwindet, durch eine neue Quantität der Silberoxydlösung aber wieder hervorgebracht werden kann; er verschwindet aber wieder, sobald die salpetersaure Silberlösung in Ueberschuss zugesetzt wird. Dieser Niederschlag ist also sowohl in der Lösung der Krystalle, als in der des Silbersalzes auflöslich. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so bräunt sie sich allmählig, und es setzt sich später ein geringer schwarzer Niederschlag ab, welcher eben so gut an einem dunklen Orte, als in einem von zerstreutem Tageslichte erhellten Zimmer erhalten wurde. Der geschwärzte Niederschlag wurde nur durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure aufgelöst. Durch Temperatur-Erniedrigung kann man die Entstehung obigen Niederschlags beschleunigen, oder er entsteht auch, besonders wenn sogleich ein kleiner Antheil Salpetersäure zugesetzt wurde. Der aus der concentrirten Auflösung erhaltene Niederschlag bildete ein krystallinisches Coagulum, welches sich selbst beim Ausschluss des Lichts bräunte. In sehr vielem Wasser ist der frische Niederschlag auflöslich, eben so in verdünnter Salpetersäure, wenn er damit erwärmt wird, scheidet sich aber nach dem Erkalten wieder aus, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt oder zu lange erwärmt war.

Ueberraschend war für mich das Verhalten des trockenen Silber-Niederschlags in der Wärme; beim Erwärmen in einer

kleinen Retorte entstand nämlich eine Verglimmung des ganzen Silberniederschlags, wobei sich Cyan reichlich entwickelte und der Geruch nach Senföl nicht zu verkennen war. Der schwarze Rückstand in der Retorte war selbst bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure fast unlöslich; theils hierdurch, theils durch die Bestandtheile des Niederschlags wird es wahrscheinlich, dass dieser Rückstand Schwefelsilber sei.

Offenbar erzeugt sich der Niederschlag durch gegenseitige Zersetzung der angewandten Reagentien, wobei sich also die Oxyde der angewandten Metallsalze mit dem in jenen Krystallen, vielleicht die Rolle einer Säure spielenden Senföle verbunden haben, und das Ammoniak der Krystalle mit der Säure der Metallösungen. — Ich wünschte zu erfahren, ob dem so sei, und welche Veränderungen wohl das Senföl, theils durch die Einwirkung des Ammoniaks, andertheils durch die Metalloxyde erlitten haben könnte. Ich stellte mir daher den Niederschlag aus der concentrirten Auflösung der Krystalle durch salpetersaures Silberoxyd dar, wusch ihn zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser aus, und presste ihn jedesmal zwischen Fliesspapier. Indess bemerkte ich, dass selbst beim oft wiederholten Auswaschen dieses Niederschlages er nicht frei von Salpetersäure erhalten werden konnte, dass also wahrscheinlich ein Antheil Salpetersäure zu seinen Bestandtheilen zu rechnen ist, durch allzu öfteres Auswaschen schwindet er immer mehr und mehr, und es bleibt endlich nur ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich Schwefelsilber, zurück, wenn wir anders nicht annehmen wollen, dass hierbei eine Desoxydation des Silberoxydes durch das darin vermuthete Senföl Statt gefunden hätte. Indess scheint der Seite 320 angeführte Versuch für die erstere und gegen die letztere Ansicht zu sprechen, denn wäre an der Schwärzung eine Desoxydation Schuld, so müsste das hierbei erhaltene, höchst fein vertheilte Silber schon in der Kälte durch verdünnte Salpetersäure aufgelöst werden, was aber nur geschah durch Kochen mit einer concentrirten Salpetersäure.

Das Auswaschen wurde daher, auch weil sich der Niederschlag selbst beim Ausschluss des Lichts so leicht zersetzt, nur 4 bis 5 mal wiederholt, dann zwischen Fliesspapier getrocknet, zerrieben und in eine kleine tubulirte Glasretorte geschüttet, welche mit einer Vorlage in Verbindung stand. Es wurde



nur so lange gereinigtes Schwefelwasserstoffgas langsam hinübergeleitet, bis alles zersetzt war, wobei die ganze Masse eine schmierige Consistenz angenommen hatte. Bei Wiederholung dieses Versuches wurde das Schwefelwasserstoffgas sehr rasch über die Verbindung geleitet, wodurch unter starkem Erwärmen plötzlich eine so starke Entwicklung von salpetriger Säure entstand, dass sowohl die Vorlage, als auch die übrigen Gefässe, damit angefüllt wurden. Es muss also das Schwefelwasserstoffgas langsam darüber geleitet werden, wenn der Versuch gelingen soll. Die in der Retorte befindliche Masse wurde mit sehr wenig Wasser vermischt und bei sehr gelinder Wärme einer Destillation unterworfen. Es ging hierbei eine sauer reagierende Flüssigkeit und ein hellgelbes Oel über, welches den charakteristischen Geruch des Senföls besass, sich in Wasser sehr leicht auflöste, daher mit der übergegangenen Flüssigkeit bei einigem Schütteln sich leicht vermischte.

Wäre ich geübter in der Zerlegung organischer Körper, so würde ich das hierbei erhaltene Oel analysirt, und seine Bestandtheile mit denen des schwarzen Senföls verglichen haben. Um indess doch einigermaassen zu erfahren, ob es in seinem charakteristischen Verhalten bedeutende Veränderungen erlitten habe, so prüfte ich sein Verhalten gegen Reagentien, und fand hierbei, dass das erhaltene Destillat dieselben Reactionen zeigte, wie die Senfölammoniak-Verbindung. Aber auch die Reactionen der Senfölammoniak-Verbindung sind grösstentheils übereinstimmend mit denen des reinen Senföls, unterscheiden sich jedoch wie folgt: Das ätherische Oel des schwarzen Senfs schwärzt eine salpetersaure Silberoxydlösung; die Senfölammoniak-Verbindung giebt damit einen weissen gelatinösen Niederschlag, der sowohl in salpetersaurem Silberoxyd als auch in der Senfölammoniakverbindung auflöslich ist. Da nun die Senfölammoniak-Verbindung in ihrem Verhalten gegen Reagentien so viel Uebereinstimmendes hat mit dem schwefelblausauren Ammoniak, und so leicht in Schwefelblausäure umgewandelt werden kann, so stellte ich einige vergleichende Versuche mit beiden Körpern an, und fand hierbei folgende unterscheidende Merkmale: Die gereinigten Senfölammoniakkrystalle gaben *nicht* mit der Eisenchloridlösung die bekannten Reactionen der schwefelblausauren Salze; beide Verbindungen gaben mit dem salpetersauren Silberoxyd

einen weissen gelatinösen Niederschlag; der durch schwefelblausaures Ammoniak erzeugte war weder im Fällungsmittel, noch in schwefelblausaurem Ammoniak, noch in Salpetersäure löslich, was der Fall ist beim Silber-Niederschlage, welcher in einer concentrirten Lösung der Senfölammaniak-Krystalle durch salpetersaure Silberlösung sich erzeugte.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der Senfölammoniak-Verbindung mit dem Verhalten desjenigen Körpers, welchen Henry d. S. und Garrot unter dem Namen *Sulphosinapisine* in dem Neu. Jahrb. der Chemie und Physik 1831 B. II. S. 161. beschrieben haben, so findet man auch hier die auffallendste Aehnlichkeit; nur scheint diesem Stoffe noch eine organische Verbindung anzuhängen, wodurch die Reactionen um ein wenig verändert werden. Da nun beim Uebergiessen des Senfpulvers mit Wasser Ammoniak sich erzeugt, eben so auch das ätherische Oel im Senfsamen, nach Annahme Einiger, sich nicht fertig im Senfsamen vorfindet, sondern sich erst bildet unter Einfluss des Wassers und der Wärme, so könnte es wohl sein, dass das *Sulphosinapisine*, sobald wir es als obige Verbindung betrachten, ebenfalls als ein Product der Behandlung des gelben Senfsamens mit Wasser, Alkohol u. s. w. zu betrachten ist.

---