

Indem ich hiermit meine Arbeit beschliesse, mache ich darauf aufmerksam, dass bei Benutzung dieser Methode man sein Hauptaugenmerk auf den Punkt zu richten hat, wo man die Verdunstung im Luftstrome unterbricht, ferner ist es von grosser Wichtigkeit sich zu merken, dass man gute Resultate nur von einem bei nicht über 40° C. rectificirten Petroleumäther, erwarten kann.

Ueber Rhodanallyl und künstliches Senföl.

Von G. Gerlich, Apotheker, z. Z. stud. chem. in Leipzig.

Nach einigen älteren, theils unvollständigen, theils nicht in allen Punkten bestätigten Untersuchungen über das ätherische Senföl von Dumas & Pelouze, Robiquet & Bussy, Simon und Anderen war es zuerst Will, der durch seine schönen Arbeiten 1844 Zusammensetzung, chemisches Verhalten und physikalische Eigenschaften genauer studirte. Etwa zehn Jahre später stellten Zinin, sowie Berthelot & de Luca gleichzeitig die Verbindung durch Destillation aus Rhodankalium und Jodallyl synthetisch dar, Versuche, die von Hofmann, Tollens u. s. w. wiederholt und bestätigt wurden. Cahours erhielt durch Destillation von äthylschwefelsaurem Baryum und Rhodankalium einen Körper, der dem Senföl ähnlich zusammengesetzt war, insofern statt der Allyl- die Aethylgruppe darin vorhanden war: $\text{CNS}(\text{C}^2\text{H}^5)$, der jedoch keineswegs einen dem bekannten Allylsenföl ähnlichen Geruch besass. Endlich publicirte im Jahre 1867 A. W. Hofmann seine interessanten Versuche über die Darstellung von Senfölen der fetten und aromatischen Reihe und stellte damit die Existenz zweier Reihen metamerer Verbindungen fest, welche die Zusammensetzung der Schwefelcyanwasserstoffverbindungen besitzen, und die bis dahin unter dem gemeinschaftlichen Namen Sulfocyanate zusammengefasst wurden. Den Rhodanaten gab er ihren Umsetzungsweisen nach die Formel $\text{NCS}\bar{\text{R}}'$, den Senfölen $\text{SCN}\bar{\text{R}}'$, wobei $\bar{\text{R}}$ ein beliebiges Radical bedeutet. Am Schlusse seiner ersten Abhandlung

führte derselbe an, dass in der Methyl-, Aethyl-, und Amylgruppe die Glieder beider Reihen bereits bekannt, in der Allyl- und Phenylgruppe jedoch nur die Senföle nachgewiesen seien, man könne jedoch nicht bezweifeln, dass fernere Versuche auch die Körper kennen lehren würden, welche in den letztgenannten Gruppen den gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffäthern entsprechen.

Zunächst war es nun wohl wünschenswerth, das dem allbekannten Allylsenföl isomere Rhodanallyl darzustellen. Die Veranlassung zu meinen Versuchen, die ich im Sommer vorigen Jahres unternahm, war folgende. Bei der Darstellung einer grösseren Quantität Senföl aus Jodallyl und Rhodankalium war ausser jenem specifisch schwereren, noch ein leichteres auf dem Wasser schwimmendes Liquidum von eigenthümlich ätherischem Geruche erhalten worden. Da das Jodallyl nach der älteren Methode aus Jodphosphor und Glycerin dargestellt war, und man so oft mehr oder weniger Isopropyljodür beigemengt erhält, das bei der geringen Siedepunktsdifferenz nur schwierig durch oft wiederholte fractionirte Destillation abzuscheiden ist, so konnte die fragliche Flüssigkeit Isopropylrhodanür sein. Andererseits durfte wohl der Vermuthung Raum gegeben werden, dass es der dem Senföl isomere, bis dahin noch nicht dargestellte Sulfocyansäureallyläther sein möchte, da es ja nicht selten vorkommt, dass sich bei demselben Processe isomere Körper gleichzeitig neben einander bilden. Die Analysen und das chemische Verhalten der fraglichen Flüssigkeit bewiesen unzweifelhaft, dass Isopropylrhodanür vorlag. Es mag hier nur kurz erwähnt sein, dass diese ätherisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit bei $152 - 153^{\circ}$ siedet und ein spec. Gewicht von 0,989 bei 0° , 0,974 bei 15° besitzt.

Behufs genauerer Versuche, ob bei dieser oder jener Darstellungsmethode nicht doch beide isomere Verbindungen gleichzeitig auftreten möchten, stellte ich zunächst nach der bewährten Methode von Tollens & Henninger Allylalkohol und daraus reines Jod- und Bromallyl dar, womit die Gegenwart einer Isopropylverbindung von vornherein ausgeschlossen

war. Einer der angestellten Versuche bestärkte mich in der ausgesprochenen Vermuthung. Wenn bei früheren Versuchen durch Einwirkung von Jodallyl auf Rhodankalium man nur Senföl erhalten zu haben meint, so hat eben noch Niemand untersucht, ob dieses nicht auch von dem ohne Zweifel präexistirenden Rhodanallyl beigemischt enthalte. Setzte ich zu einer kalten alkoholischen Lösung von Rhodankalium Bromallyl, so trübte sich die klare Flüssigkeit nach einiger Zeit und nach längerem Stehen hatte sich der grösste Theil des entstandenen Bromkaliums ausgeschieden. Dabei hatte die Flüssigkeit den Geruch des Bromallyls verloren und einen anderen eigenthümlichen angenommen, der mit dem stechenden Senfölgeruche keine Aehnlichkeit besass, dagegen sehr wohl an den einer Rhodanverbindung erinnerte. Versetzte ich jedoch eine kochende Lösung von Rhodankalium mit Jodallyl, so trat sofort der stechende Senfölgeruch auf. Wie ich zu operiren hatte, konnte hiernach nicht mehr fraglich sein. Am besten stellt man den neuen Körper nach meiner Erfahrung aus Bromallyl und Rhodanammonium dar bei 0 Grad Temp. Die Arbeit eignet sich besser für den Winter. Bei hinreichend niedriger Temperatur, im Sommer im Eiskeller, bleibt das Rhodanallyl unverändert, heisse Sommertemperatur und Wassergegenwart bewirken langsame Umsetzung. Dieselbe tritt noch schneller ein beim Versuche, die Flüssigkeit überzudestilliren. Erhitzt man am aufrecht stehenden Kühler, so steigt das Quecksilber auf 161°, sinkt dann aber langsam, bis eine Temperatur von 148 — 149° die Vollendung der Umwandlung in Senföl anzeigt. Durch Analysen und Prüfung des chemischen Verhaltens wurde das Rhodanallyl seiner Zusammensetzung und chemischen Natur nach als solches zweifellos constatirt.

Dasselbe ist eine farblose, am Lichte allmählig gelb werdende, ölige, stark lichtbrechende, in Wasser wenig, in Weingeist leicht lösliche, mit Aether in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von lauchartigem, gleichzeitig etwas an Blausäure erinnerndem Geruche. Bei längerem Arbeiten damit stellt sich Migräne, Uebelkeit und nervöse Aufregung ein. Das spec. Gewicht fand ich zu 1,071 bei 0° und 1,056 bei 15°.

In einer stark ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat bringt reines Rhodanallyl keinen Niederschlag hervor, erst nach einiger Zeit zeigt eine Opalescenz den Beginn einer Wechselersetzung an. Senföl dagegen giebt einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung giebt mit Rhodanallyl erst nach einiger Zeit eine graue, Senföl sofort eine weisse Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul zeigt den beiden isomeren Verbindungen gegenüber analoges Verhalten mit dem Unterschiede, dass der graue Niederschlag durch Rhodanallyl jedoch erst nach einiger Zeit entsteht.

Erwärmt man Rhodanallyl mit alkoholischer Kalilauge, so giebt die Flüssigkeit nach dem Ansäuern intensive Rhodanreaction auf Zusatz von Eisenchlorid.

Starke Ammoniaklösung wirkt auf Rhodanallyl nicht ein. Das abweichende Verhalten des Senföls ist hinlänglich bekannt.

Ein halbes Jahr später erfuhr meine kleine Arbeit eine Bestätigung. Im Anfange dieses Jahres stellte nämlich H. Billeter im Laboratorium des H. Prof. Weith in Zürich das Rhodanallyl ebenfalls und zwar analog einer früher von Cloëz für die Isocyanursäureäther angegebenen Reactionsformel dar, durch Einwirkung von Chlorcyan auf Bleiallylmercaptid:



Was nun die Darstellung von künstlichem Senföle anlangt, so waren nach dem Bekanntwerden der Synthese die Rohmaterialien zu theuer, das Verfahren zu umständlich und mangelhaft, um dem natürlichen Oele Concurrenz zu bieten. Die ältere Methode der Darstellung des Jodallyls aus Jodphosphor und Glycerin ist eine sehr unsichere. Man erhält zu viel Nebenproducte, besonders Isopropyljodür, wie Erlenmeyer und Andere durch ausführliche Untersuchungen darthaten. Das daraus resultirende Isopropylrhodanür lässt sich durch Erhitzen nicht, wie das Allylrhodanür, in das entsprechende Senföl umwandeln. Es besitzt lange nicht die reizende Wirkung auf die Haut und erscheint demnach eine Beimischung davon

im Senföl für therapeutische Zwecke unzulässig. Das jetzt im Handel vorkommende künstliche Product enthält kein Isopropylrhodanür, da dasselbe aus Allylalkohol dargestellt wird.

Es wirft sich nun unwillkürlich die Frage auf, ob das natürliche Oel vom künstlichen sich unterscheiden lasse, ob beide für die Heilpraxis gleich zu achten oder welches den Vorzug vor dem anderen verdiene. In Bezug hierauf mag Nachstehendes Erwähnung finden.

Zunächst fällt es auf, dass die von verschiedenen Forschern vorliegenden Angaben über das spec. Gewicht fast alle differiren. Der Grund ist meist in dem variirenden Gehalte von Cyanallyl zu finden, daher die Zahlen zu niedrig. Der Vollständigkeit halber habe auch ich Bestimmungen vorgenommen und lasse nachstehende Zusammenstellung folgen, die für event. Untersuchungen von Senföl nicht unerwünscht und in manchen Fällen für die Beurtheilung einen Anhaltspunkt zu gewähren im Stande sein dürfte:

	Isopropylrho- danür.	Allylrho- danür.	Senföl.	Allylcya- nür.
Siedepunkt	152 — 153°	161°	148 — 149°	118 — 119°
Spec. { 0°	0,989	1,071	1,036	0,849
Gew. { 15°	0,974	1,056	1,021	0,835
	0,015	0,015	0,015	0,014.

Hager sagt in seinem Commentar, das spec. Gewicht schwanke zwischen 1,01—1,03. Will fand das spec. Gewicht eines nach seiner eigenen Angabe cyanallylhaltigen Oeles zu 1,009—1,010 bei 15°. Kopp untersuchte ein Präparat, das er aus einem alten, nach längerem Aufbewahren gelblich gewordenen Oele abdestillirt hatte und fand 1,0173 bei 10,1° und berechnet 1,0282 für 0°. Robiquet & Bussy erhielten 1,015 für den bis 155° übergehenden Theil des rohen Oels. Sie fügen keine Temperaturangabe bei. Dumas & Pelouze geben 1,015 für 20° an. Berücksichtigt man, dass, wie meine obige Zusammenstellung zeigt, das spec. Gewicht für eine Temperaturerhöhung von 0°—15° um 0,015 sich verringert, und dass jene Differenz mit Kopp's Wahr-

nehmung insofern in naher Uebereinstimmung steht, als einem Temperaturunterschiede von $10,1^{\circ}$ eine Differenz der spec. Gewichte von 0,0109 entspricht, so würde man auf ein ungefähres spec. Gewicht von 1,036 minus 0,020 gleich 1,019 für 20° schliessen können. Man bemerkt leicht die nahe Uebereinstimmung mit der Angabe von Dumas & Pelouze (1,036 für 20°), die vermuthlich das reinste Oel zur Bestimmung verwandten.

Will constatirte bekanntlich, dass bei der Gährung des myronsauren Kalis eine Ausscheidung von Schwefel zu beobachten sei und wies nach, dass letztere mit der Bildung von Cyanallyl in Zusammenhang stehe. Der Einfluss kupferner Blasen bei der Destillation ist nicht so bedeutend, als man früher vermuthete, dagegen bewirkt die Gegenwart von Wasser, zumal bei wiederholter Rectification eine Umsetzung in Schwefel und Cyanallyl. Demnach enthält wohl jedes aus Senfsaamen hergestellte Oel diese Beimischung, welche unter scheinbar gleichen Bedingungen in wechselnder, bald grösserer bald kleinerer Menge auftritt. Ausser durch genaue Ermittlung des spec. Gewichtes lässt sich ganz oberflächlich eine Prüfung auf Cyanallylgehalt durch Schütteln mit Wasser anstellen, wobei eine event. namenswerthe Quantität an jenem auf dem Wasser schwimmen bleibt, während Senföl sich zu Boden setzt. Oder man destillirt das fragliche Senföl aus einem Fractionirkölbchen mit eingesenktem Thermometer, oder aber behandelt mit Ammoniak. Neben dem gebildeten Thiosinamin bleibt das etwa vorhandene Cyanallyl unangegriffen und lässt sich nach Zusatz von etwas Schwefelsäure abdestilliren. Durch das beim Kochen von alkoholischer Kalilauge mit Cyanallyl auftretende Ammoniak, kann man sich über letzteres leicht vergewissern. Cyanallyl zieht keine Blasen und wirkt nur äusserst schwach reizend auf die Haut. Eine geringe Beimengung im natürlichen Handelsproduct ist für die nur äusserliche Anwendung von keinem Belange und wird auch ferner von keinem vernünftigen Apothekenrevisor beanstandet werden. Einem natürlichen Senföle jedoch, das eine erhebliche Quantität davon enthält, wie dies zuweilen

vorkommt, dürfte das aus Allyalkohol dargestellte, sofern es aus sachkundiger Hand kommt und nicht etwa inzwischen absichtlich verfälscht wurde, bei seiner grösseren Wohlfeilheit und Reinheit vorzuziehen sein.

Zur Bildung des Kermes.

Von Hermann Weppen in Markoldendorf.

Vor einem Jahre etwa veröffentlichte Terreil eine Reihe von Versuchen über die Bildung des Kermes, deren Resultate mir höchst auffallend waren, da sie mit älteren Angaben sowie mit eigenen Erfahrungen, die ich in der pharmaceutischen Praxis zu sammeln Gelegenheit hatte, in directem Widerspruche stehen. Terreil behauptet auf Grund seiner Versuche,*) dass zur Kermesbereitung auf nassem Wege nur Natriumcarbonat, nicht auch Kaliumcarbonat angewendet werden könne, da letzteres auf Schwefelantimon gar nicht einwirke. In allen Fällen, in welchen durch Anwendung von Kaliumcarbonat dennoch mehr oder weniger grosse Mengen von Kermes erhalten wurden, soll dies nach ihm einem entsprechenden Gehalt des Kaliumcarbonats an Natriumcarbonat zuzuschreiben sein. Wandte Terreil ganz reines Kaliumcarbonat an, — aus dem Sulfat mit Barythydrat und nachfolgender Behandlung mit Kohlensäure bereitet — so erhielt er keine Spur von Kermes. Die ältere Vorschrift von La Ligerie und Simon fordert aber zur Bereitung des Kermes auf nassem Wege ausdrücklich Kaliumcarbonat. Nach Terreils Versuchen müsste demnach das von ihnen und nach ihnen von vielen Anderen verwandte Kaliumcarbonat ganz beträchtliche Mengen von Soda enthalten haben.

Nicht nur dass es an und für sich von Interesse wäre, ein durchaus verschiedenes Verhalten der beiden Carbonate

*) Journal de Pharmacie et de Chimie 1874 pag. 131. — Nur das hier sich findende Referat ist mir zugänglich gewesen, leider nicht auch die Originalabhandlung im Bulletin de la société chimique de Paris, (Nr. 5) 1874.