



Beiträge
zur
Chemie der Sinapis juncea
und des ätherischen Senföls.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität
zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Paul Birkenwald.

Ordentliche Opponenten:

Privatdoc. Dr. F. Krüger. — Doc. Mag. E. Masing. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1888.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Referent: Professor Dr. G. Dragendorff.

Dorpat, den 7. Mai 1888.

No. 156.

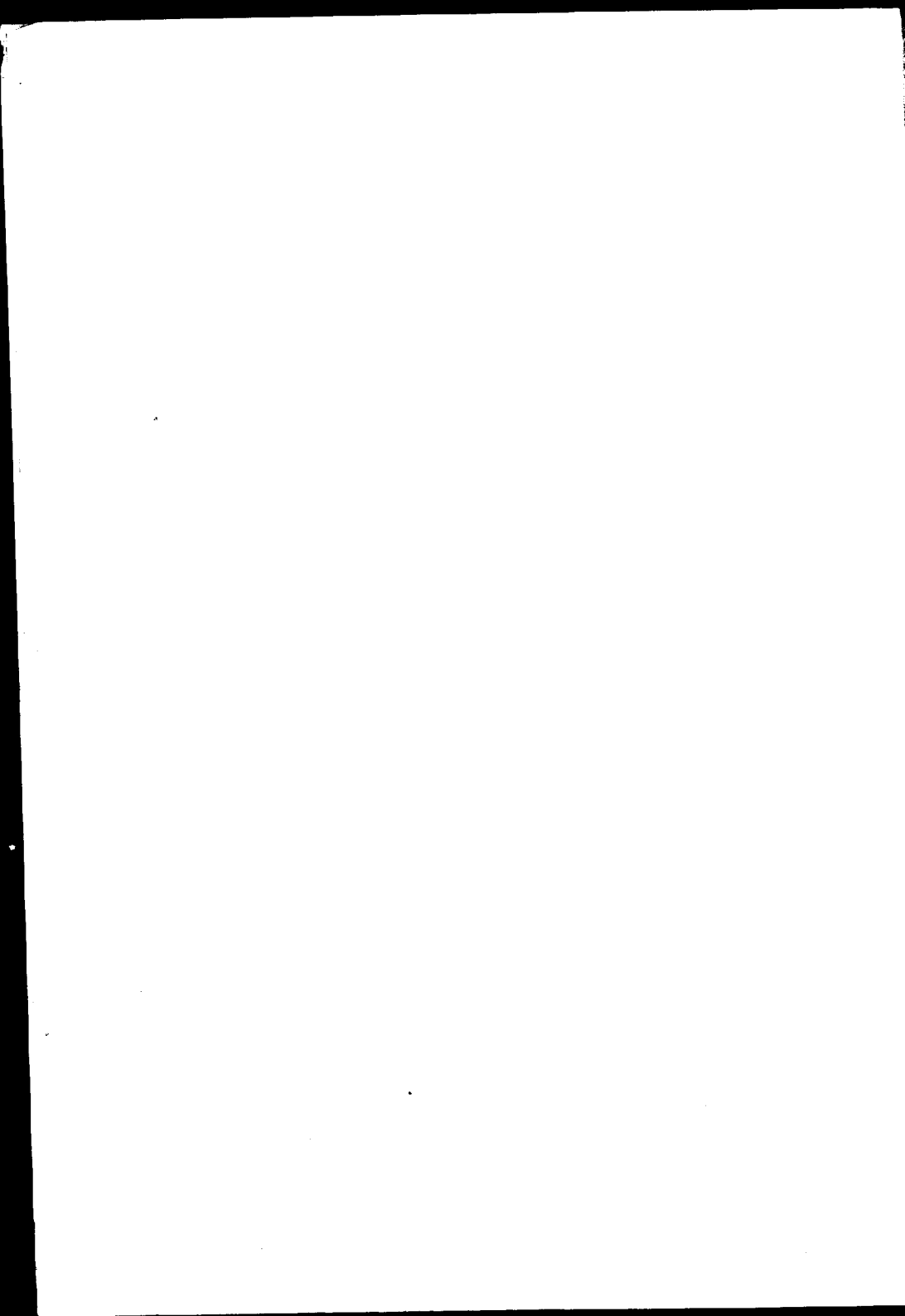
Prodecan: **Dragendorff.**

HERRN

PROF. DR. G. DRAGENDORFF,

MEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER UND CHEF,

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.



Einleitung.

Die Benutzung des Senfs als Medicament und Gewürz ist uralt, schon lange vor Christo gechieht seiner Erwähnung.

Selbstverständlich, dass einer so wichtigen, durch ihre scharfen und reizenden Eigenschaften ausgezeichneten Droque, schon frühzeitig seitens der Aerzte und Chemiker Aufmerksamkeit gewidmet wurde, und sie es nicht unterliessen, dem scharfen Princip in ihr nachzuforschen, obgleich das Auffinden des letzteren verhältnissmässig erst spät gelang.

Die erste Erwähnung des ätherischen Senföls scheint sich im Anfang des 17. Jahrhunderts zu finden, doch Genaueres erfahren wir erst hundert Jahre später durch den seiner Zeit berühmten Boerhave, der es darstellte und beschrieb. Dennoch war man sich über die Entstehung des Senföls noch lange Zeit recht

unklar, und finden wir in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts noch mancherlei sich recht widersprechende Angaben über seine Darstellung. Während es den Einen schon längst bekannt war, dass das Senfmehl vor seiner Destillation der Gährung überlassen werden muss, fanden sich noch immer Andere, welche aus den zerstoßenen Samen direkt, ohne vorherige Einwirkung des Wassers, das Oel destilliren wollten. Versuche und praktische Rathschläge aller Art finden sich reichlich in den Fachblättern jener Zeit.

Das myronsaure Kali, dessen Spaltungsprodukt das Senföl bekanntlich ist, wurde erst in unserem Jahrhundert von Bussy entdeckt und darauf von Will und Körner näher studirt und ausführlich beschrieben. Den letzteren verdanken wir wol ausschliesslich die Kenntniss von der Bildung des ätherischen Senföls.

Ausser den bereits genannten hat sich schon früher und ebenfalls später eine ganze Anzahl von Chemikern mit dem Senf und seinen Bestandtheilen beschäftigt, und auch namentlich das Senföl studirt und die chemischen Eigenschaften, Zersetzungsprodukte und Reactionen desselben beschrieben.

Nächst den Arbeiten über das Senföl und das myronsaure Kali sind denn auch, wie eben schon er-

wähnt, eine Reihe von Analysen über den Senf selbst veröffentlicht worden, doch erstreckten sich alle Untersuchungen ausschliesslich auf den schwarzen (*Brassica nigra*) und weissen Senf (*Sinapis alba*). Der Analyse des im südlichen Russland cultivirten sog. Sareptasenfes (*Sinapis juncea*) scheint bisher noch Niemand seine Aufmerksamkeit zugewandt zu haben.

Ohne weiter in die Vergangenheit zu greifen oder uns bei der Geschichte des Senfs und seiner Produkte aufzuhalten, da jedes gute Lehrbuch darüber Aufschluss giebt, und ohne mich weiter über die Entstehung, Darstellung und Chemie des Senföls, des wichtigsten Senfprodukts auszulassen, welche ja auch genugsam bekannt sein dürfte, will ich nur in Kürze die Motive berühren die mich zu vorliegender Arbeit veranlassten.

Wenn auch nicht directe Veranlassung, so doch immerhin Anregung zu diesem Thema — die Untersuchung von *Sinapis juncea* — bot ein interessanter Streit zwischen einem Leipziger Handelshause und einem russischen Senfölsproduzenten über angeblich mit Schwefelkohlenstoff verfälschtes Senföl. Das Oel enthielt thatsächlich Schwefelkohlenstoff, es handelte sich hier also um Entscheidung der Frage, ob der Schwefelkohlenstoffgehalt einer betrügerischen Beimischung

oder einer normalen Bildung seine Anwesenheit verdankte. Der Lieferant behauptete letzteres, während der Abnehmer erstere Ansicht vertrat. Zur näheren Charakteristik des betreffenden Objectes diene Folgendes:

Das fragliche Senföl schleuderte bei Abnahme des Verbandes der Flasche den Stöpsel heftig heraus, zeigte ein höheres specifisches Gewicht, als wie notorisch reines Oel, und lieferte schon bei 48° — dem Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffs — ein farbloses Destillat, welches die Eigenschaften des letzteren besass.

Die Expertise in dieser Angelegenheit wurde den Herren Dr. H. Hager, Prof. A. W. Hofmann in Berlin, Prof. Will in Giessen, Prof. Flückiger in Strassburg und Prof. Kolbe in Leipzig übertragen und sprachen sich sämmtliche Herren nicht nur dahin aus, dass das ihnen übergebene Oel schwefelkohlenstoffhaltig sei — Flückiger fand 14,4 % — sondern vertraten auch die Ansicht, dass reines Senföl weder Schwefelkohlenstoff enthalten noch durch Alter irgendwie solchen abscheiden könne.

Als der Verkäufer zu seiner Vertheidigung anführte, dass sein Präparat aus den Samen von *Sinapis juncea* dargestellt sei und daher vom *Oleum Sinapis nigr.* abweichen könne, wurde eine Probe mit ächtem

Sareptasamen angestellt und lieferte es bei der Destillation wirklich ein Oel, in dem es Hofmann gelang Spuren von Schwefelkohlenstoff nachzuweisen. Gleichzeitig erwies sich übrigens, dass schwarze Senfsamen ebenfalls schwefelkohlenstoffhaltiges Oel liefern, ja dass auch künstlich dargestelltes nicht frei von Schwefelkohlenstoff sei — es kam nur auf die Art der Reaction bei der Untersuchung an. Und zwar fand Hofmann im letzterwähnten Ol. sinap. junc. 0,37—0,41 %, im Ol. sinapis nigr. 0,51—0,56 %, im künstlichen 0,32 % Schwefelkohlenstoff.

Jetzt wandten sich auch andere Chemiker dieser Frage zu und lieferten namentlich eine Reihe neuer Prüfungsmethoden, insbesondere war es natürlich auf den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs abgesehen. Ob und auf welche Weise er sich jedoch aus Senföl bilden könne, blieb vorläufig eine offene Frage.

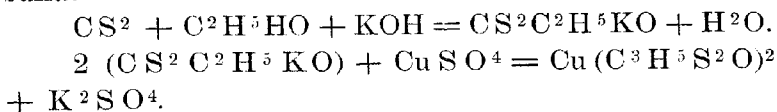
Einen Beitrag zur Beantwortung derselben sollen nachfolgende Blätter liefern und ist auch die Lösung nicht in allen Stücken gelungen, so glaube ich doch annehmen zu können, dass meine Versuche nicht ganz vergebliche waren und dass durch sie das Capitel von der Chemie des Senfs um einige Daten bereichert worden ist.

Zu meiner Disposition standen sowohl ganze als auch bereits gepulverte und durch Pressen entölte Samen von *Sinapis juncea*, dann aber auch eine Collection ätherischen Senföls in verschiedenen Stadien der Reinheit, d. h. Rohsenföl und Produkte fractionirter Destillation aus demselben.

Methoden zur Erkennung und Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes.

Bevor ich zur eigentlichen Bearbeitung meiner Aufgabe schritt, schien es mir zunächst wichtig mich selbst von der Anwesenheit des fraglichen Schwefelkohlenstoffs im Senföl zu überzeugen und mich für eine Methode seines Nachweises zu entscheiden. Ich will deshalb hier zunächst die zu diesem Zwecke in Vorschlag gebrachten und angewandten Methoden erwähnen.

Luck¹⁾ wies den Schwefelkohlenstoff im Senföl nach, indem er dasselbe zunächst bei Siedetemperatur des Wassers der Destillation unterwarf und das schwefelkohlenstoffhaltige Destillat mit alkoholischer Kalilauge in xanthogensaures Kali verwandelte, letzteres aber nach dem Ansäuern mit Essigsäure an seiner Kupferreaction — gelber Niederschlag nach dem Zusatz von Kupfersulfat — erkannte.



A. W. Hofmann²⁾ wies den Schwefelkohlenstoff

1) Fresenius Zeitschrift. XI, pag. 410.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XIII. 1735.

ebenfalls mittelst der Xanthogenatreaction nach, die er folgendermassen modificirte:

ca. 50 Grm. des zu untersuchenden Oels wird in einem Kölbchen, das mittelst eines Glasrohrs mit einer alkoholischen Kalilauge enthaltenden Vorlage verbunden ist, auf dem Dampfbade erwärmt und gleichzeitig Luft durchgeleitet. Das in der Vorlage gebildete Xanthogenat wird dann mit Essigsäure versetzt und durch Kupfersulfat gefällt. Da seiner leichten Zersetzbarkeit wegen das Kupferxanthogenat zur quantitativen Bestimmung ungeeignet erschien, so gab Hofmann folgendem Verfahren den Vorzug:

Die zu prüfende Flüssigkeit wird in einer tubulirten Retorte auf dem Dampfbade erhitzt. An die durch einen Kühler verbundene Vorlage reihen sich 3 weite Probirröhren, die Natronlauge und auf dieser schwimmend Triäthylphosphin enthalten. Leitet man durch die erwärmte Flüssigkeit und den ganzen Apparat Kohlensäure, so wird, falls Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, das Triäthylphosphin bald roth gefärbt und gleichzeitig bilden sich Prismen der Verbindung $(C^2H^5)^3PCS^2$. — Diese Operation muss mehrere Stunden hindurch fortgesetzt werden, unter Umständen sind die vorgelegten Röhren neu zu beschicken. Schliesslich werden die ausgeschiedenen Crystalle auf einem Filter gesammelt, im luftverdünnten Raume getrocknet und gewogen, wobei 100 Theile des Niederschlages 39,1 Theilen Schwefelkohlenstoff entsprechen.

Wie man sieht ist diese Methode, namentlich, wo es sich um eine raschere Erledigung der Aufgabe handelt, erstens etwas zu complicirt, und zweitens ist Triäthylphosphin ein Reagens das nicht Jedermann stets zur Hand hat.

Methoden die sich auf die Luck'sche, das heisst Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in das Xanthogenat, begründen, sind ferner von Grete und von Macagno empfohlen.

Grete¹⁾ lässt den Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Kalilauge auffangen, das überschüssige Kali durch Weinstein neutralisiren und darauf mit $\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung so lange titriren bis keine Trübung weiter entsteht.

Die Kupferlösung wird nach Grete folgendermassen dargestellt:

24,936 Grm. CuSO_4 , 200—250 Grm. Seignettesalz, soviel Soda, dass die Lösung gerade tief blau erscheint und destillirtes Wasser bis zum Liter. 1 Cc. dieser Lösung zeigt 0,0152 Grm. CS_2 an. Für Titration sehr geringer Mengen und namentlich für die Schlusstitration empfiehlt sich $\frac{1}{50}$ Normallösung.

Macagno²⁾ gelang es die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs noch bequemer zu gestalten. Nachdem er sich zunächst überzeugt hatte, dass auf 2 Aeq. Schwefelkohlenstoff 1 Aeq. Kupfer kommt, beutete er die Xanthogenatbildung auf 2 Arten aus, d. h. sowohl gewichtsanalytisch als auch volumetrisch. Zunächst leitete er, ähnlich wie Hofmann, durch das erwärmte Untersuchungsobject Luft in alkoholische Natronlauge, neutralisirte mit Essigsäure und fällte mit überschüssigem Kupfersulfat; der abfiltrirte Niederschlag wurde nach dem Glühen im Porcellantiegel mit Salpetersäure behandelt und von neuem

1) Ann. Chem. Pharm. CXC, pag. 210.

2) Gazz. chim. X, pag. 485 u. Ref. in Pharm. C. H. XXII, pag. 22.

bis zum constanten Gewicht gegläht. Aus dem resultirten Kupferoxyd lässt sich der Schwefelkohlenstoff leicht berechnen, 39,7 Theile CuO entsprechen 76 Theilen desselben.

Die volumetrische Bestimmung führte Macagno aus indem er solange $\frac{1}{10}$ n. Kupferlösung (12,47 Grm. CuSO_4 im Liter) zur mit Essigsäure neutralisirten Xanthogenatlösung zufließen liess, bis ein Tüpfelversuch mit gelbem Blutlaugensalz auf einer Porcellanplatte Rothbraunfärbung erkennen liess. Jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Kupferlösung entspricht 0,0076 Grm. Schwefelkohlenstoff.

Flückiger¹⁾ empfahl zur quantitativen Bestimmung des Senföls das durch Ammoniak und Alcohol gebildete Thiosinamin, wobei 100 Theile Senföl 117,7 Theile Thiosinamin geben müssen.

Die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff würde die Ausbeute verringern und kann der Gehalt desselben aus der Differenz berechnet werden. Freilich muss berücksichtigt werden, dass dabei auch stets etwas Rhodanammonium gebildet wird.

Flückiger lässt 5 Grm. Senföl mit 2,5 Grm. absoluten Alcohol und 8,6 Grm. Liq. ammon. caust. auf 60° in einer lose verschlossenen Flasche erwärmen bis etwa im Laufe einer Stunde die Mischung homogen geworden und der Geruch des Senföls verschwunden ist, darauf wird die Masse auf dem Wasserbade eingedampft und alsdann über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

1) Pharm. Journ. and Trans. Ser. III Nr. 546, pag. 472 und Ph. Zeitg. 1880, pag. 460.

Aus Senföl und Ammoniak bildet sich Thiosinamin nach der Formel: $C^3H^5CNS + NH^3 = C^4H^8N^2S$.

Johanson, der ebenfalls schwefelkohlenstoffhaltiges Senföl untersuchte¹⁾ bediente sich der Mischprobe mit conc. Schwefelsäure. Zu diesem Behufe wurde das Oel zunächst auf dem Dampfbade bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur der Destillation unterworfen, das stark abgekühlte Destillat vorsichtig mit Schwefelsäure gemischt und aus dem Volum des ausgeschiedenen Schwefelkohlenstoffs der Procentgehalt desselben bestimmt.

Zum qualitativen Nachweis des Schwefelkohlenstoffs empfiehlt Hager²⁾ die Reaction mit ammoniakalischer Cuprisulfatlösung, die er in einer alcoholischen Lösung des Senföls ausführen lässt. Während reines Senföl hierbei einen rein ultramarinblauen Niederschlag giebt, soll das mit erwähntem Körper verfälschte einen dunkelbraunen geben. Freilich räumt Hager selbst ein, das auch andere fremde Beimengungen des Senföls diese Reaction zeigen können.

Eigene Versuche zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes.

Es wurden nun Versuche von mir sowohl nach den Methoden von Flückiger als auch nach Grete und Macagno angestellt. Beide letzteren Methoden stimmen in ihrer Genauigkeit sowohl als auch leichten Ausführbarkeit recht gut überein, was zunächst durch

1) Ph. Zeitschrift für Russland 1881, pag. 517.

2) Ph. C. H. 1879, pag. 362.

Versuche mit einem Gemische von Schwefelkohlenstoff und absolutem Alcohol constatirt wurde. Bei der von Flückiger angewandten Methode, das zu untersuchende Senföl in Thiosinamin zu verwandeln und aus dem Mindergehalt desselben die Schwefelkohlenstoffmenge zu berechnen, erwies sich das gleichzeitig gebildete Rhodanammonium höchst hinderlich, auch Versuche das letztere durch Silbernitrat zu bestimmen und vom Thiosinamin in Abzug zu bringen befriedigten nicht. Denn das Thiosinamin selbst ist gegen Silber nicht unempfindlich und giebt mit ihm die Verbindung $C^4H^8N^2SAgNO^3$, die als gelblicher Niederschlag sich ausscheidet und unter allmäliger Schwärzung Ag^2S abspaltet. Auch das als Indicator angewandte Eisenoxydsulfat ist gegen Thiosinamin nicht ganz indifferent. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass das gebildete Rhodanammon aus zwei Quellen stammt, nicht nur aus dem Schwefelkohlenstoff, der ja eo ipso mit alcoholischem Ammoniak dasselbe bilden muss, sondern auch aus dem Senföl. (Vergl. die angeführte Arbeit Flückigers.)

Schliesslich fiel die Entscheidung zu Gunsten der Macagno'schen Methode aus, nur wurde sie in der Art ausgeführt, dass die zu untersuchenden Senfölproben nicht erst der Destillation unterworfen wurden, sondern direct zur Titration gelangten. Es ist zu bemerken, dass das Senföl den Schwefelkohlenstoff sehr hartnäckig festhält, stundenlanges Erhitzen auf dem Dampfbade bei $72-80^\circ$, unter Benutzung einer Luftverdünnung, konnte das Oel nicht vollständig von ihm befreien. Die Befürchtung, dass durch die Einwirkung des Kaliumhydrats auf Senföl Zersetzungsproducte entstehen könnten, die ebenfalls gegen Kupfer reagiren

und Täuschungen veranlassen könnten, finden wir durch Dr. Bertram (vide die erst citirte Arbeit von Flückiger) widerlegt. Ich habe übrigens immer nur die rein gelborange gefärbten Niederschläge des Kupferxanthogenats wahrgenommen. Das Verfahren war folgendes: 1 Cubikcentimeter des in einer graduirten Pipette abgemessenen und darauf in einem verkorkten Kölbchen gewogenen Senföls wurde in 10 Cc. absoluten Alcohols gelöst und mit 20 Tropfen frisch bereiteter alcoholischer Kalilauge so lange geschüttelt, bis der Senfölgерuch verschwunden war, darauf wurde in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ normaler Kupferlösung (12,47 Grm. im Liter) titirt.

Das Ende der Reaction wurde durch Tüpfelversuche mit Ferrocyankalium festgestellt; die Tüpfelprobe wurde jedoch nicht auf einer Porcellanplatte, sondern auf Fliesspapier, auf welchem die Färbung viel prägnanter auftrat, vorgenommen.

Die einzelnen Proben, welche mir zur Untersuchung dienten, befanden sich in gut verkorkten und mit Blase überbundenen Flaschen von 30—50 Grm. Sie waren in der Fabrik durch fractionirte Destillation vermittelt unter Druck eingeleiteter Wasserdämpfe aus sogen. Rohsenföl erhalten, wobei zu bemerken, dass zur jedesmaligen Destillation (d. h. Rectification) ein Quantum von 40 Pfd. Senföl zur Arbeit gelangte, dass das Destillat zu je 10 Pfd. gesondert aufgefangen und als erste, zweite, dritte und vierte Fraction bezeichnet wurde.

Die Titrationsen wurden zum Theil, um zu erfahren, ob nicht bei längerem Aufbewahren eine CS^2 Zunahme stattfände, nach einem Jahre und dann nochmals nach

längerer Periode, wiederholt, dabei wurde das Factum wahrgenommen, dass nicht nur keine Zunahme, sondern zum Theil eine Verminderung des Körpers, welcher Xanthogensäure giebt, stattgefunden hatte. Während der Zwischenzeit waren die Gefässe gut verschlossen und liess sich augenscheinlich keine Volumveränderung des Inhaltes wahrnehmen.

Ich lasse als Belege die gut stimmenden Durchschnittszahlen der ausgeführten Bestimmungen folgen und zwar zunächst die zu diesem Behufe ausgeführten Vorversuche sowohl mit einer Lösung von xanthogensaurem Kali als auch mit Schwefelkohlenstoff direct. Die Concentration der erwähnten Lösung war eine derartige, dass 10 Cc. einem Decigramm xanthogensaurem Kali, d. h. 0,05277 Grm. Schwefelkohlenstoff, entsprachen. Zur Titration dieser 10 Cc. verbrauchte ich bei 4 ausgeführten Bestimmungen:

- | | | | | | | |
|----|----------|-------------------|-----------------|---|--------------|---------------|
| 1) | 6,85 Cc. | $\frac{1}{10}$ n. | CuSO_4 | = | 0,05206 Grm. | CS_2 |
| 2) | 6,8 | " | " | = | 0,05168 | " |
| 3) | 6,75 | " | " | = | 0,051305 | " |
| 4) | 6,8 | " | " | = | 0,05168 | " |

das macht im Mittel 6,8 Cc. $\frac{1}{10}$ n. Kupfersulfatlösung, entsprechend 0,05168 Grm. Schwefelkohlenstoff.

Die Versuche mit Schwefelkohlenstoff selbst führte ich so aus, indem ich (conf. pag. 17) 2 Cc. gewogenen Schwefelkohlenstoff mit ebenfalls gewogenen 18 Cc. absoluten Alcohols mischte, von dieser Mischung jedesmal 1 Cc. abwog, mit 10 Cc. absoluten Alcohol versetzte, darauf mit alcoholischem Kali schüttelte und nach dem Ansäuern titrirte.

Ich lasse die Zahlen folgen:

- 1) 0,808 Grm. der Mischung, entsprechend 0,1183 Grm. Schwefelkohlenstoff, erforderten $15,8 \text{ Cc. } \frac{1}{10} \text{ n. CuSO}^4 = 0,12008 \text{ Grm. CS}^2$.
- 2) 0,815 Grm. der Mischung, = 0,1193 Grm. CS^2 erforderten 16 Cc. $\frac{1}{10} \text{ n. CuSO}^4 = 0,1216 \text{ CS}^2$.
- 3) 0,903 Grm. = 0,1304 Grm. CS^2 erforderten 18 Cc. $\frac{1}{10} \text{ n. CuSO}^4 = 0,1368 \text{ Grm. CS}^2$.
- 4) 0,8205 Grm. = 0,1201 Grm. CS^2 erforderten 17,5 Cc. $\frac{1}{10} \text{ n. CuSO}^4 = 0,12072 \text{ Grm. CS}^2$.

Im Mittel verlangten somit 0,8366 Grm. der Mischung, entsprechend 0,122025 Grm. Schwefelkohlenstoff, 16,82 Cc. $\frac{1}{10} \text{ n. Kupfersulfatlösung}$, entsprechend 0,1248 Grm. Schwefelkohlenstoff.

Um zu erfahren, ob sich eine Mischung von Senföl und Schwefelkohlenstoff ebenso verhalte, wurden auch derartige Versuche angestellt.

18,928 Grm. Senföl mit einem Gehalt von 0,1012 Grm. = 0,53 % Schwefelkohlenstoff wurden mit noch 2,52 Grm. des letzteren gemischt. In vier ausgeführten Versuchen erhielt ich:

- 1) 0,9995 Grm. Oelmischung, entsprechend 0,1217 Grm. CS^2 , erforderten $15,5 \text{ Cc. } \frac{1}{10} \text{ n. CuSO}^4 = 0,1178 \text{ Grm. CS}^2$.
- 2) 1,010 Grm. der Mischung, entsprechend 0,1229 Grm. CS^2 , erforderten $15 \text{ Cc. } \frac{1}{10} \text{ n. CuSO}^4 = 0,114 \text{ Grm. CS}^2$.
- 3) 1,019 Grm. der Mischung, entsprechend 0,12405 Grm. CS^2 , erforderten $15,5 \text{ Cc. } \frac{1}{10} \text{ n. CuSO}^4 = 0,1178 \text{ Grm. CS}^2$.
- 4) 1,015 Grm. der Mischung, entsprechend 0,1235 Grm. CS^2 , erforderten $16 \text{ Cc. } \frac{1}{10} \text{ n. CuSO}^4 = 0,1216 \text{ Grm. CS}^2$.

Im Mittel wurden in 1,011 Grm. der Mischung, mit 0,12305 Grm. Schwefelkohlenstoff, 0,1178 Grm. desselben durch Titration gefunden.

Wie ersichtlich, sind diese Resultate nicht absolut genau, aber immerhin der wahren Zahl sehr nahe kommend und kann deshalb die Methode ihrem Zwecke entsprechend bezeichnet werden.

Die folgenden Resultate sind, wie schon bemerkt, Durchschnittszahlen aus je 3 gut übereinstimmenden Analysen. Die älteren Bestimmungen wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Dragendorff durch Mag. Leppig ausgeführt.

**Rohsenföl vom December 1881. Spec. Gew.
1,033 (15° C.).**

1,018 Grm. Senföl verlangten 24,4 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4
= 0,18544 Grm. = 18,21 % CS_2 .

Rectificirtes Senföl vom December 1881.

I. Fraction. Spec. Gewicht 1,062.

1,057 Grm. Senföl verlangten 34 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 =
0,2584 Grm. = 24,44 % CS_2 .

II. Fraction. Spec. Gewicht 1,020.

1,008 Grm. Senföl verlangten 10,8 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4
= 0,08208 Grm. = 8,14 % CS_2 .

III. Fraction. Spec. Gewicht 1,023.

1,017 Grm. Senföl verlangten 13,1 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4
= 0,09956 Grm. 9,78 % CS_2 .

IV. Fraction. Spec. Gewicht 1,022.

1,028 Grm. Senföl verlangten 11,6 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4
= 0,08816 Grm. = 8,57 % CS_2 .

Residuum von der Senfölrrectification.

(Dasselbe bleibt als dunkelbraune, klare, etwas dickliche Flüssigkeit, von nur schwachem Senfölgcruch, in der zur Rectification benutzten Retorte zurück.)

1,014 Grm. verlangten 8,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}_4 = 0,0646$ Grm. = 6,37 % CS_2 .

Das als „I. Fraction“ bezeichnete Senföl wurde der Destillation unterworfen und aus ihm ebenfalls 4 „Fractionen“ dargestellt. Die Temperatur wurde nur sehr langsam gesteigert, die übergehenden Dämpfe wurden stark abgekühlt.

I. Antheil.

Derselbe bildete eine stark lichtbrechende, klare, sehr helle Flüssigkeit, die unmittelbar nach der Destillation nur sehr schwach, nach einigen Wochen jedoch stärker nach Senföl roch. 1,228 Grm. dieser Flüssigkeit verlangten 60,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. Kupfersulfatlösung zur Titration, was einem Gehalt von 0,45752 Grm. = 37,25 % CS_2 entspricht.

II. Antheil.

Derselbe stellte eine trübe, milchige Flüssigkeit dar, die den Senfölgcruch bereits in höherem Masse besass. 1,024 Grm. verlangten 3,6 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}_4 = 0,02736$ Grm. = 2,67 % CS_2 .

III. Antheil.

Unterschied sich weder durch Geruch noch Aussehen vom gewöhnlichen Senföl.

1,022 Grm. verlangten 10,1 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}_4 = 0,07676$ Grm. oder 7,51 % CS_2 .

IV. Antheil.

Aussehen und Geruch wie vorher.

1,022 Grm. verlangten 9,8 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 , entsprechend 0,07348 Grm. oder 7,19% CS_2 .

Senföl vom Febr. 1882.

I. Fraction.

1,035 Grm. Senföl verlangten 26,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,19912 Grm. = 19,23% CS_2 .

Prüfung desselben Oels im März 1883.

1,009 Grm. verlangten 19 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,1444 Grm. = 14,27 $\frac{1}{10}$ CS_2 .

Prüfung desselben Oels im April 1886.

1,0265 Grm. verlangten 16 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,1216 Grm. = 11,75% CS_2 .

II. Fraction.

1,022 Grm. Senföl verlangten 7,4 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,05624 Grm. = 5,502% CS_2 .

Prüfung im März 1883.

0,993 Grm. verlangten 5,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,04180 Grm. = 4,18% CS_2 .

Prüfung im April 1886.

1,013 Grm. verlangten 4,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,0342 = 3,37% CS_2 .

III. Fraction.

1,006 Grm. Senföl verlangten 5,8 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,04408 = 4,38% CS_2 .

Prüfung im März 1883.

1,006 Grm. verlangten 5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,0380 Grm. = 3,77% CS_2 .

Prüfung im April 1886.

1,0015 Grm. verlangten 3 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,0228$
Grm. = 2,27 % CS^2 .

IV. Fraction.

1,011 Grm. Senföl verlangten 5,4 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,04104 Grm. = 4,05 % CS^2 .

Prüfung im März 1883.

(Das Oel hat starken Bodensatz gebildet, mit Kalilauge wird die Lösung braun.)

0,985 Grm. verlangten 7 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,0532$
Grm. = 5,4 % CS^2 .

Prüfung im April 1886.

1,045 Grm. verlangten 5,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,0418$
Grm. = 4,00 % CS^2 .

Hier finden wir thatsächlich im März 1883 eine Zunahme des Schwefelkohlenstoffgehalts, möglicher Weise im Zusammenhange stehend mit den braunen flockigen Ausscheidungen.

Senföl vom März 1882.

I. Fraction.

1,053 Grm. Senföl verlangten 26,1 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,19836 Grm. = 18,83 % CS^2 .

Prüfung im März 1883.

1,0265 Grm. verlangten 24 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,1824$
Grm. = 17,76 % CS^2 .

Prüfung im April 1886.

1,020 Grm. verlangten 17,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,1330$
Grm. = 13,03 % CS^2 .

II. Fraction.

1,011 Grm. Senföl verlangten 6,4 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,04864 Grm. = 4,81 % CS^2 .

Prüfung im März 1883.

1,0005 Grm. verlangten 4,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,0342$
Grm. = 3,41 % CS^2 .

Prüfung im April 1886.

1,003 Grm. verlangten 2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,0152$
Grm. = 1,51 % CS^2 .

III. Fraction.

1,002 Grm. Senföl verlangten 3,7 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,02812 Grm. = 2,80 % CS^2 .

Prüfung im April 1886.

Das Oel ist braun geworden, löst sich in Alcohol trübe.

1,024 Grm. verlangten 1,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,00912$
Grm. = 0,88 % CS^2 .

IV. Fraction.

1,005 Grm. Senföl verlangten 3,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,02432 Grm. = 2,41 % CS^2 .

Prüfung im März 1883.

1,008 Grm. erforderten 4,6 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,03496$
Grm. = 3,46 % CS^2 .

Prüfung im April 1886.

1,007 Grm. erforderten 0,6 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,00456$
Grm. = 0,45 % CS^2 .

Senföl ebenfalls vom März 1882.

I. Fraction.

1,037 Grm. Senföl verlangten 36 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,2736 Grm. = 26,38 % CS^2 .

Prüfung im März 1883.

1,053 Grm. verlangten 34,0 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,2584 Grm. = 24,54 % CS^2 .

Prüfung im April 1886.

1,016 Grm. verlangten 12 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,0912 Grm. = 8,97 % CS^2 .

II. Fraction.

1,011 Grm. Senföl verlangten 15 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 $= 0,1140 \text{ Grm.} = 11,28\% \text{ CS}^2$.

Prüfung im März 1883.

1,002 Grm. verlangten 11,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4 =
 $0,0874 \text{ Grm.} = 8,72\% \text{ CS}^2$.

Prüfung im April 1886.

1,006 Grm. verlangten 1,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4 =
 $0,0114 \text{ Grm.} = 1,13\% \text{ CS}^2$.

III. Fraction.

1,009 Grm. verlangten 7,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4 =
 $0,0570 \text{ Grm.} = 5,64\% \text{ CS}^2$.

Prüfung im April 1886.

1,052 Grm. Senföl verlangten 2,7 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 $= 0,02052 \text{ Grm.} = 1,95\% \text{ CS}^2$.

IV. Fraction.

1,0125 Grm. Senföl verlangten 4,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 $= 0,03192 \text{ Grm.} = 3,15\% \text{ CS}^2$.

Prüfung im März 1883.

0,9905 Grm. erforderten 3,8 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4 =
 $0,02808 \text{ Grm.} = 2,73\% \text{ CS}^2$.

Prüfung im April 1886.

1,04 Grm. Senföl erforderten 1,3 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 $= 0,00988 \text{ Grm.} = 0,95\% \text{ CS}^2$.

Als „Prischib“ Senföl bezeichnet. März 1882.

1,009 Grm. Senföl erforderten 11 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 $= 0,0836 \text{ Grm.} = 8,28\% \text{ CS}^2$.

Prüfung desselben Oeles im Juni 1887.

1,018 Grm. erforderten 1,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4 =
 $0,00912 \text{ Grm.} = 0,81\% \text{ CS}^2$.

Senföl vom März 1883.**I. Fraction.**

1,03 Grm. Senföl erforderten 24,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 = 0,1862 Grm. = 18,07% CS^2 .

Das Oel wurde bei 70–90° der Destillation unterworfen, so lange bei dieser Temperatur noch etwas überging. Das farblose Destillat in üblicher Weise mit absolutem Alcohol und alcoholischer Kalilauge versetzt, erstarrte sofort crystallinisch, die Crystallmasse löste sich auf Alcoholzusatz unter Kälteentwicklung wieder auf.

Destillat:

1,176 Grm. desselben erforderten 63,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 = 0,4826 Grm. = 41,03% CS^2 .

Destillationsrückstand:

1,0175 Grm. desselben erforderten 15,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 = 0,1178 Grm. = 11,57% CS^2 .

Destillationsrückstand im Sommer 1887:

1,012 Grm. erforderten 3,0 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4 =
 0,0228 Grm. = 2,25% CS^2 .

II. Fraction.

0,9985 Grm. Senföl erforderten 6,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 = 0,0494 Grm. = 4,94% CS^2 .

Prüfung im Juni 1887.

1,000 Grm. erforderten 0,7 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4 =
 0,00532 Grm. = 0,53% CS^2 .

III. Fraction.

1,0185 Grm. Senföl erforderten 4 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4
 = 0,0304 Grm. = 2,98% CS^2 .

Prüfung im Juni 1887.

1,011 Grm. erforderten 1,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO^4 =
 0,00912 Grm. = 0,90% CS^2 .

IV. Fraction.

1,0095 Grm. Senföl erforderten 2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4
 $= 0,0152 \text{ Grm.} = 1,505 \% \text{ CS}^2$.

Prüfung im Juni 1887.

1,007 Grm. erforderten 1 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}_4 = 0,0076$
 Grm. $= 0,75 \% \text{ CS}^2$.

**Senföl im März 1883 erhalten, als ein Jahr altes
 Rohsenföl bezeichnet.**

0,999 Grm. Senföl erforderten 11,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4
 $= 0,0874 \text{ Grm.} = 8,74 \% \text{ CS}^2$.

**Im Jahre 1882 aus der Handlung von Stoll und
 Schmidt in Petersburg bezogenes Senföl.**

Das specifische Gewicht beträgt 1,016; nach Angabe der Versender sollte dieses Oel die Reaction des Schwefelkohlenstoffs nicht zeigen, doch trat dieselbe bei der Prüfung ein.

1,015 Grm. Senföl erforderten 6,4 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4
 $= 0,04864 \text{ Grm.} = 4,79 \% \text{ CS}^2$.

Ein im Sommer 1885 von einer anderen Fabrik mir zur Verfügung gestelltes Senföl erwies sich gleichfalls schwefelkohlenstoffhaltig, und zwar erforderten bei der Titration

1,028 Grm. Senföl 17,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}_4 = 0,13072$
 Grm. $= 12,71 \% \text{ CS}^2$.

In div. Senföl Proben derselben Fabrik hatte Johanson¹⁾ in vorher erwähneter Weise (vide Einleitung) ca. 2 %, 12—13 %, 0,76 %, 14,1 %, 1,85 % und 1,4 % Schwefelkohlenstoff nachgewiesen. Allerdings recht variirende Zahlen.

1) Ph. Zeitschrift f. Russl. XX, pag. 523 (1881).

Oel eigener Destillation.

Als Material dienten mir gepulverte und durch Pressen vom fetten Oel theilweise befreite Samen der *Sinapis juncea*, wie sie an Ort und Stelle zur Darstellung des ätherischen Senföls benutzt werden.

Es wurden zu jeder Destillation je 5 Kilogr. des Senfmehls mit etwa der 5fachen Menge Wasser von 25° C. 6 Stunden lang der Gährung überlassen, wobei beobachtet wurde, dass die Temperatur stets die gleiche blieb. Nach angegebener Zeitdauer wurde der dünnflüssige Brei in die Blase gegeben und unter Durchleiten von Wasserdämpfen (unter einem Druck von 2 Atmosphären) etwa 1 Liter abdestillirt. Die Vorlage war mit einem Glasableitungsrohr versehen, durch welches die nicht verdichtbaren übelriechenden Gase in einen Abzug geleitet wurden. Die Abkühlung des Destillats war eine möglichst gute.

Nachdem das Oel vom begleitenden Wasser mittelst eines Scheidetrichters getrennt war, wurde in der betreffenden Probe gleich die Untersuchung ausgeführt.

I. Destillation¹⁾.

1,025 Grm. des Oels erforderten 14,6 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = entsprechend 0,11096 Grm. resp. 10,82 % CS^2 .

II. Destillation.

1,029 Grm. Oel erforderten 13,3 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = entsprechend 0,10108 Grm. = 9,82 % CS^2 .

III. Destillation.

1,026 Grm. des Oels erforderten 13,4 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 , entsprechend 0,10184 Grm. = 9,93 % CS^2 .

1) Es sind hier **keine** Fractionen gemeint.

IV. Destillation.

1,028 Grm. des Oels erforderten 13,6 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 , entsprechend 0,10336 Grm. = 10,06 % CS_2 .

Obgleich noch 4 Destillationen ausgeführt wurden, so wurde, da die bisherigen Zahlen verhältnissmässig gut übereinstimmten, der Schwefelkohlenstoff nicht weiter bestimmt.

Das gesammte Senföl wurde vom Wasser befreit, filtrirt und in 2 Hälften getheilt, von denen die eine als „Rohsenföl“ aufbewahrt, die andere jedoch durch Destillation vermittelst Durchleiten von Wasserdämpfen rectificirt wurde.

Das letztere im Sommer 1887 auf seinen Schwefelkohlenstoff geprüft, verbrauchte für

1,144 Grm. Senföl 3,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 = 0,0266 Grm. = 2,63 % CS_2 ,

das Rohsenföl dagegen erforderte für

1,002 Grm. 1,2 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 , entsprechend 0,00912 Grm. = 0,91 % CS_2 .

Synthetisch dargestelltes Senföl,

das einer Untersuchung unterzogen wurde, liess ebenfalls einen recht bedeutenden Gehalt an Schwefelkohlenstoff nachweisen.

I.

- | | | |
|----|-----------------------|--|
| 1) | 1,017 Grm. verlangten | 14,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. CuSO_4 |
| 2) | 1,013 " " | 14,2 " " " |
| 3) | 1,014 " " | 14,4 " " " |

Durchschnittlich verbrauchten 1,015 Grm. des Präparates 14,4 Cc. $\frac{1}{10}$ n. Kupfersulfat, entsprechend 0,10944 Grm., resp. 10,78 % Schwefelkohlenstoff.

II.

0,979 Grm. verlangten 3,3 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,02508 Grm. $= 2,56\%$ CS^2 .

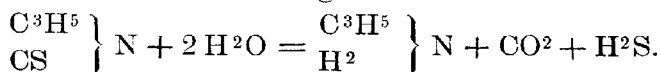
1,0035 Grm. verlangten 3,5 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 =$
0,0266 Grm. $= 2,56\%$ CS^2 .

Quellen der Schwefelkohlenstoffbildung.

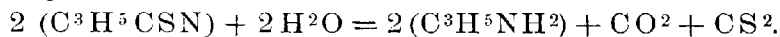
Es drängen sich mir jetzt die Fragen auf: 1) wie ist der Schwefelkohlenstoff entstanden, und 2) wo ist er beim Lagern des Oels geblieben? Eine durchaus befriedigende Antwort kann ich hierauf allerdings nicht ertheilen, wohl aber möchte ich erstere auffällige Erscheinung mit einer Hypothese zu begründen versuchen, und sage:

Bei der Destillation des Senföls, zumal bei höherer Temperatur und unter Druck von eingeleiteten Wasserdämpfen, erleidet dasselbe eine Dissociation, unter deren Producten Schwefelkohlenstoff auftritt, welcher aber bei längerer Aufbewahrung höchst wahrscheinlich durch Zersetzung z. Th. verschwindet. Und zwar möchte ich auf folgende Thatsachen aufmerksam machen: 1) enthält jedes Senföl normalen Schwefelkohlenstoff und zwar in wechselnden Mengen; 2) findet die Darstellung des Oels in den bezüglichlichen Fabriken nach verschiedenen Methoden statt, namentlich ist es sehr wichtig, dass in einzelnen Fabriken unter verstärktem Druck die Destillation bewerkstelligt wird. Meistens wird aber nicht nur die Destillation, sondern auch die Rectification des erhaltenen Oeles vermittelt unter erhöhtem Druck eingeleiteter Wasserdämpfe ausgeführt.

A. W. Hofmann¹⁾ schreibt: „Wie zu erwarten war, zerfällt das Senföl unter dem Einfluss des Wassers bei hoher Temperatur und zumal in der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.“ Er giebt dafür die Formel:



Nehmen wir jedoch zwei Senföl-Moleküle, während die Wassermenge dieselbe bleibt, so könnte der Process folgendermassen verlaufen:



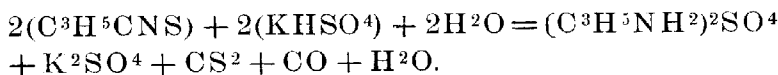
An durch Reactionen erbrachten Beweisen habe ich vorläufig allerdings nur den Schwefelkohlenstoff anzuführen, später werde ich jedoch zeigen, dass bei der Senföldestillation auch Kohlensäure in grosser Menge erhalten wird. Im Anschlusse hieran möchte ich noch eine Reihe von Versuchen anführen, die ich, durch Lectüre der von Hofmann veröffentlichten Arbeiten über das Senföl angeregt, zur Auffindung der Motive der Schwefelkohlenstoffbildung unternahm und die thatsächlich Resultate ergaben, welche die Bildung des Kohlenstoffdisulfid als Zersetzungsproduct illustriren.

Hofmann²⁾ zeigt unter Anderem, dass bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Senföl Allylamin und Kohlenoxysulfid gebildet werden. Es schien mir wahrscheinlich, dass saures schwefelsaures Kali, da es ja leicht in neutrales Salz und freie Schwefelsäure zerfällt, ähnlich wirken müsse, namentlich bei höherer Temperatur und erhöhtem Druck. Dann dürften die

1) B. d. d. chem. Ges. I, pag. 181.

2) B. d. d. chem. Ges. I, pag. 183.

Zersetzungsproducte aber nicht schwefelsaures Allylamin und Kohlenoxysulfid sein, sondern: schwefelsaures Allylamin, neutrales schwefelsaures Kali, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd und Wasser — was durch folgende Formel erläutert wird:



Möglich schien es mir, dass auch bei der Bildung des Senföls aus myronsaurem Kali, da ja letzteres in Traubenzucker, Senföl und Kaliumdisulfat zerfällt, eine derartige Umsetzung stattfindet. Um diese Ansicht zu begründen wurden folgende Versuche von mir vorgenommen:

I. Senföl (mit einem Gehalt von 0,45% CS^2 , da mir kein reines zur Verfügung stand) wurde mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefelsaurem Kali in einer zugeschmolzenen Glasröhre, die nur halb gefüllt wurde, 60 Stunden lang im Wasserbade bei einer Temperatur von ca. 90° erhitzt. Nach Verlauf genannter Zeit wurde das Rohr, nachdem es erkaltet war, geöffnet. Das Oel hatte dickliche Consistenz, war von schwarzbrauner Farbe, von unangenehmem, noch stark an Senföl errinnerndem Geruch. Die Titration ergab jetzt folgenden CS^2 Gehalt:

0,986 Grm. erforderten 3 Cc. $\frac{1}{10}$ n. $\text{CuSO}^4 = 0,0228$ Grm. = 2,29% CS^2 .

II. Senföl, von der gleichen Sorte, wurde ebenfalls mit Kaliumdisulfatlösung in 2 Glasröhren im Wasserbade bei Siedetemperatur 100 Stunden erhitzt.

Das vorher oben aufschwimmende Oel war unter die wässrige Schicht gesunken, jetzt von fast schwarzer Farbe und dicklicher Consistenz. Beim Oeffnen des

Rohres mittelst Anfeilen fand eine heftige Detonation statt unter vollständiger Zertrümmerung des Glases.

Um das zweite Rohr zu öffnen, wurde in bekannter Weise die Spitze desselben einen Moment erhitzt, wobei das Rohr unter lautem Knall ebenfalls zertrümmert wurde. Jedoch konnte ich dabei beobachten, dass das aus dem Rohr entweichende Gas mit bläulicher Flamme brannte. Der Geruch des Senföls war verschwunden und hatte einem anderen sehr unangenehmen, stark an Isonitril erinnernden, Platz gemacht. Das Oel konnte nicht auf seinen CS_2 Gehalt geprüft werden. Die Reste desselben lösten sich sowohl in Aether als auch in Alcohol. Die wässrige Flüssigkeit (Lösung von KHSO_4) reagirte sauer, besass den unangenehmen Geruch des Oels und wurde beim Stehen an der Luft roth. Ausgeschiedene Crystalle erwiesen sich als neutrales Kaliumsulfat.

III. Senföl mit 2,6 % CS_2 wurde mit KHSO_4 -Lösung in einem Kölbchen unter Rückflusskühlung 16 Stunden lang im Sieden erhalten. Das Oel hatte sich dunkler gefärbt, zeigte jedoch bei der Prüfung einen niederen CS_2 Gehalt (1,5 %) als ursprünglich — beim niedrigen Siedepunkt desselben erklärlich. Die wässrige Lösung enthält viel gelöstes Senföl und wird durch Schütteln mit Aether davon befreit. Die jetzt geruchlose Flüssigkeit färbt sich an der Luft, in dünner Schicht, intensiv roth; die rothe Farbe kann durch Aether, nicht jedoch durch Petroläther, entzogen werden, und hinterlässt ersterer beim Verdunsten auf dem Uhrglase eine dunkelrothe amorphe Masse, die schliesslich gelb wird.

Mit Natronlauge versetzt, entsteht ein eigenthümlicher unangenehm lauchartiger Geruch, gleichzeitig

aber auch eine weisse Fällung. Etwas Flüssigkeit im Reagensglase mit Natronlauge erwärmt färbt einen drüber gehaltenen feuchten rothen Lackmuspapierstreifen blau, einen mit Phenolphthaleinlösung getränkten Filtrirpapierstreifen roth. Die Lösung giebt mit Nitroprussidnatriumlösung die Sulfuretreaction.

Ein wenig der Flüssigkeit, mit alcoholischer Kalilauge und Chloroform erwärmt, giebt sofort die Isonitrilreaction, also den Beweis für das Vorhandensein eines Amins (Allylamin). Der durch Natronlauge entstandene Niederschlag abfiltrirt und getrocknet, verkohlt beim Erhitzen auf Platinblech und hinterlässt schliesslich einen weissen Rückstand — Kaliumsulfat. Auch durch Alkohol wird die Flüssigkeit gefällt, der Niederschlag besteht aber nur aus K^2SO^4 , das Filtrat wird nicht mehr durch Natronlauge gefällt.

IV. 25 Grm. $KHSO^4$ in 150 Cc. Wasser heiss gelöst, werden mit 25 Cc. Senföl in einem geräumigen Stöpselglase fest geschlossen 18 Stunden in siedendem Wasserbade erhitzt. Die Gasentwicklung war so stark, dass der Verband gesprengt wurde. Das Oel war schwarz geworden, war jedoch leichter als wie die wässrige Schicht, es zeigte keine Schwefelkohlenstoffzunahme. Die untere wässrige Flüssigkeit wurde zunächst durch Schütteln mit Aether vom Oel befreit und darauf in 2 Hälften getheilt, A und B.

A: wurde mit Kalihydrat versetzt, von der entstandenen Fällung abfiltrirt und der Destillation unterworfen. Das Destillat reagirt alkalisch, riecht unangenehm etwas lauchartig, doch auch nach Ammoniak (oder vielmehr an Trimethylamin erinnernd). Mit Nesslerischem Reagens entsteht ein dichter ganz hellgelber

Niederschlag. Mit HCl und Platinechlorid entstand nicht sofort, wohl aber nach einiger Zeit eine Fällung. Der Retortenrückstand giebt mit Nitroprussidnatrium sofort eine sehr schöne Rothfärbung, die allmählig verschwindet ohne vorher blau oder violett geworden zu sein. Mit HCl und Eisenchlorid entsteht dauernde Rothfärbung.

B: wurde in einer parallelwandigen Glasschale zur Seite gestellt, die Flüssigkeit von den zuerst ausgeschiedenen Crystallen von Kaliumsulfat abgegossen und darauf im Exsiccator der weiteren Verdunstung überlassen. Allmählig erstarrte die Masse crystallinisch und konnte man neben den grösseren Crystallen des schwefelsauren Kali eigenthümliche Nadeln erkennen, welche letztere sich als in Alcohol löslich erwiesen. Um nun letztere Crystalle — muthmasslich schwefelsaures Allylamin — von der übrigen Masse zu isoliren, wurde wiederholentlich mit 95 %igem Alcohol behandelt, die Lösung filtrirt und wieder der Verdunstung im Exsiccator überlassen. Da die alcoholische Lösung noch freie Schwefelsäure enthielt, so neutralisirte ich mit kohlensaurem Kali und nach abermaligem Behandeln mit Alcohol, fand Crystallisation statt.

In der Folge habe ich noch mehrere Portionen Senföl in derselben Weise behandelt, d. h. dasselbe im Wasserbad mit der Lösung von saurem schwefelsaurem Kali erhitzt. Das weitere Verfahren war dann das unter B angegebene.

Auf den Gehalt des sich etwa bildenden Schwefelkohlenstoffes nahm ich vorläufig keine Rücksicht, sondern wandte meine Aufmerksamkeit dem Allylamin zu. Durch Destillation des schwefelsauren Salzes mit Kali-

hydrat erhielt ich ein Product, welches sich mit dem Allylamin, das ich nach Hofmann¹⁾ durch Zersetzung des Allylsenföls durch conc. Schwefelsäure²⁾ erhielt, in allen Eigenschaften identisch erwies.

Als eigenthümliche Erscheinung möchte ich noch die Rothfärbung anführen, die nach der Behandlung des Senföls mit Kaliumdisulfatlösung in letzterer Flüssigkeit, wenn sie der Luft exponirt wurde, stets eintrat. Leider bin ich nicht in der Lage hiefür eine Erklärung geben zu können.

Um den gebildeten Schwefelkohlenstoff quantitativ zu bestimmen, und um gleichzeitig das muthmasslich entstandene Kohlenoxyd zu constatiren, wurden die Versuche unter folgenden Vorkehrungen ausgeführt: Die Zersetzung wurde in einer Retorte vorgenommen; an dieselbe schloss sich ein Mohr'scher Glaskühler an, an den sich 4 Drechsel'sche Waschflaschen reihten, von denen die letzte wiederum mit einem Aspirator verbunden war. Durch den Tubus der Retorte ragte bis an den Boden derselben ein gebogenes Glasrohr, das andererseits wieder mit einer Drechsel'schen Flasche in Verbindung stand.

In die Retorte kam nun ein Gemisch von Senföls und Kaliumdisulfatlösung, in die erste Vorlage alkoholische Kalilauge, in die zweite Bleiacetatlösung, in die dritte conc. Schwefelsäure und in die vierte sowohl als auch in die vor der Retorte befindliche Drechsel'sche Flasche Palladiumchlorürlösung.

Beim ersten Versuche ragte durch den Stöpsel der Retorte kein Glasrohr, sondern ein Thermometer, auch fehlte der Aspirator.

1) B. d. d. chem. Ges. I. 182.

2) vide auch A. Rinne, Ann. d. Chem. u. Pharm. 168, p. 262.

1) 5,0 Grm. Senföl, mit einem Gehalt von 0,037 Grm. = 0,74 % CS_2 , wurde mit Kaliumdisulfatlösung vom Sandbade aus der Destillation unterworfen. Die Temperatur in der Retorte betrug 105° , im Laufe einer Stunde war alles Oel überdestillirt.

Die Kalilauge in der Vorlage hatte sich gelb gefärbt, die Bleiacetatlösung war unverändert geblieben, die Palladiumchlorürlösung erschien dunkler.

Die Kalilauge wurde aus der Vorlage entfernt, mit Alcohol auf 100 Cc. verdünnt und von dieser Lösung je 20 Cc. (= 1 Grm. Senföl) zu 3 Titrationen verwandt.

Der Gehalt an Schwefelkohlenstoff betrug auf 1 Grm. ursprünglichen Oels bezogen 0,05016 Grm. = 5 %, also fast das Siebenfache des ursprünglich vorhandenen Quantum.

2) 10,150 Grm. desselben Senföls (mit 0,3755 CS_2) wurden in derselben Weise der Destillation unterworfen, diesmal jedoch vom Dampfbade aus und mit Zuhilfenahme eines Aspirators, vermittelt dessen ein Luftstrom durch den ganzen Apparat gesogen wurde. Auch hier nahm die Kalilauge die Gelbfärbung an, die Bleiacetatlösung blieb abermals farblos, die Palladiumchlorürlösung in der letzten Vorlage war jedoch bereits nach einer halben Stunde fast schwarz und trübe, während sie in der vor der Retorte befindlichen Drechsel-Flasche klar hellgelb geblieben war. Somit scheint auch der Beweis für das nach der Formel zu erwartende Kohlenoxyd erbracht zu sein. Nachdem alles Oel überdestillirt war, wurde mit dem Destillate, wie beschrieben, verfahren, die Titration auf Schwefelkohlenstoff ergab in 2 Proben das übereinstimmende

Resultat 4,49 % auf die ursprüngliche Oelmenge bezogen 0,456 Grm.

3) 10,28 Grm. Senföl (0,75 % CS^2 enthaltend) wird mit 10 Grm. KHSO^4 und 100 Cc. Wasser in eben geschildeter Weise vom Dampfbad aus destillirt. Die Palladiumlösung wird wie vorher schwarz, Palladium ausgeschieden. Der Schwefelkohlenstoffgehalt auf das angewandte Oelquantum bezogen beträgt 0,304 Grm. = 2,95 %.

4) 10,139 Grm. Senföl werden mit 20 Grm. KHSO^4 und 100 Cc. Wasser der Destillation unterworfen. Das Palladium wird wieder gefällt, des Schwefelkohlenstoffgehalt beträgt 3,37 %.

Wie man ersieht, variieren die Mengen des erzielten Schwefelkohlenstoffs recht bedeutend und lässt sich dieser Umstand wohl der dabei waltenden Temperatur zuschreiben. Es ist wesentlich, ob das Durchleiten der Luft gleich von Anfang an stattfindet, und ob das Wasserbad sich im steten Sieden befindet. Auch die Temperatur der in die Retorte eingeführten Luft spielt eine Rolle, da durch sie Abkühlung herbeigeführt wird.

Bei den 2 folgenden Versuchen suchte ich auch das Kohlenoxyd quantitativ zu bestimmen, leider sind die Resultate nicht ganz befriedigend ausgefallen.

Die Kohlenoxydmenge wurde aus dem gefällten Palladium bestimmt, und zwar wurde letzteres in Königswasser gelöst, eingedampft, wieder in Wasser aufgenommen und mit Jodkalium titirt. Die Jodkaliumlösung enthält 1,486 Grm. im Liter, jeder Cc. der Lösung entspricht 0,1 Cc. Kohlenoxyd; unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand = 0,0011735 Grm.

5) 10,297 Grm. Senföl, 10 Grm. KHSO^4 und 100 Cc. Wasser werden destillirt, die Destillation findet aus einem Bade mit Kochsalzlösung statt. Die Ergebnisse waren 4,42 % CS^2 und 0,037 % CO , zur Titration des Palladiums dienten 32,6 Cc. der erwähnten Jodlösung.

6) 10,497 Grm. Senföl, 12 Grm. KHSO^4 und 100 Grm. Wasser werden ebenfalls aus einem Kochsalzbade destillirt. Die Resultate waren 5,4 % CS^2 und genau ebensoviel Kohlenoxyd wie vorhin, nämlich 0,037 % (Jodlösung verbraucht 33,2 Cc.).

Alle Versuche auch das gebildete Allylamin quantitativ zu bestimmen schlugen fehl, und zwar scheiterten sie an dem Widerstande desselben, den es dem Alkali gegenüber bewies, welches es in Freiheit setzen sollte.

Um zu erfahren, ob bei der Senföldarstellung aus den Senfsamen die Bildung der gleichen Zersetzungsproducte stattfindet, wurden 5 Kilo gepulverte unentölte Sareptasamen der Destillation unterworfen. Zu dem Behufe wurde, wie vorher beschrieben, das Senfmehl mit der fünffachen Menge Wasser von 25° C. sechs Stunden lang bei der gleichen Temperatur digerirt, darauf in die Blase gegossen und vermittelst durchgeleiteten Dampfes destillirt.

Es wurde hier nicht nur das Destillat sondern auch der Rückstand in der Retorte geprüft.

Zunächst der Rückstand. Zu diesem Zwecke wurde ein Theil des dünnflüssigen Breies filtrirt; das Filtrat stellt eine hellgelbe Flüssigkeit von schwachem alcoholischem Geruche dar und süßlichem, hinterher schwach bitterem Geschmack. Der Senfölgewuch ist vollständig verschwunden. Mit NaOH erhitzt färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb, der Dampf röthet schwach Phenolphthaleïn,

ein Ammoniakgeruch ist jedoch nicht wahrnehmbar. Die alkalische Flüssigkeit röthet sich mit Nitroprussidnatrium.

Die Flüssigkeit direct mit Nessler'schem Reagens versetzt giebt einen hellgelben Niederschlag (ebenso wie ihn wirkliches Allylamin und auch die aus Senföl und KHSO_4 resultirte Verbindung giebt.) Mit HCl und Fe^{2+} tritt eine schwache Röthung ein. Mit alcoholischer Kalilauge und Chloroform entsteht starker Isonitrilgeruch.

Die zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit giebt sämmtliche Reactionen viel deutlicher und charakteristischer.

Ein Controlversuch mit Wasser, das längere Zeit mit Senföl geschüttelt worden war, sowie mit solchem das mit dem Senföl, bei der Darstellung des letzteren, mit überdestillirt war, gab keine der angeführten Reactionen.

Das bei dieser Destillation gewonnene Oel wies 2,5 % CS_2 auf. Wie schon früher bemerkt, entweichen bei jeder Destillation sehr stark riechende, nicht durch einfache Abkühlung verdichtbare Gase. Möglicher Weise, dass mit diesen Dämpfen auch ein Theil des gebildeten aber nicht genügend condensirten CS_2 mit fortgeführt wurde. — Um die erwähnten stark riechenden flüchtigen Gase einigermaßen zu untersuchen, wurden noch 5 Kilo zerstoßene Senfsamen nach vorhergegangener Digestion mit Wasser der Destillation unterworfen. An die als Vorlage dienende Florentiner Flasche reihten sich zunächst 2 in einer Kältemischung stehende U förmige Röhren, dann eine Woulff'sche Flasche mit alcoholischer Kalilauge, eine mit Bleiacetat und zuletzt eine

mit Palladiumchlorürlösung. Der Dampf wurde unter 1 Atmosph. Druck eingeleitet.

Das überdestillirte Oel selbst konnte leider keiner Prüfung unterzogen werden. In den Röhren hatten sich, neben Wasser, Tropfen einer farblosen, nach Senföl riechenden schwereren Flüssigkeit angesammelt, die eine sehr starke CS^2 Reaction zeigte, jedoch in zu geringer Menge vorhanden war um quantitativ bestimmt werden zu können.

Der Inhalt der ersten Woulffschen Flasche war crystallinisch erstarrt und zwar wesentlich zu kohlen-saurem Kali; die Xanthogenatreaction erhielt ich nicht. Der Inhalt der beiden anderen Vorlagen war unverändert geblieben.

Der Schwefelkohlenstoff kann, wie aus Gesagtem hervorgeht, auf zwei Arten entstehen: einerseits durch Einwirkung des Kaliumdisulfat auf das Senföl, andererseits durch die zersetzende Kraft der heissen Wasserdämpfe — bei der Destillation mit Dämpfen wol sicherlich vorzugsweise auf letzterem Wege, ohne dass damit gesagt wäre, dass nicht auch das schwefelsaure Kali hierbei Antheil hat.

Untersuchung des Senfs auf Glycoside.

Ehe ich zu vorstehenden Resultaten gelangt war, hatte ich eine Reihe von Versuchen mit Senfmehl selbst angestellt, um zu erfahren, ob nicht in ihm ausser dem myrnsauren Kali noch ein Körper vorkomme, der als etwaiges Spaltungsproduct CS^2 geben könnte. Der Nachweis eines solchen ist mir nicht gelungen, dafür

fand ich jedoch einen Körper, dessen Vorhandensein im Senf bisher nicht bekannt war, und der mir deshalb interessant genug erscheint um hier erwähnt zu werden. Ich lasse die Versuche in der Art, wie ich sie anstellte, hier folgen.

1 Kilo durch Pressen zum grössten Theil vom Oel befreien. Senfmehls wurde mit Petroläther so lange bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt, bis der letzte Auszug nur noch schwache Färbung zeigte. Von den vereinten Auszügen wurde der Petroläther abdestillirt; es hinterblieb ziemlich dunkel gefärbtes dickes fettes Oel.

Das auf diese Weise entfettete Senfmehl wurde darauf ebensolange mit Aether behandelt, d. h. so lange letzterer noch gefärbt erschien, von den erhaltenen Auszügen wurde der Aether wiederum, durch Destillation entfernt. Der Rückstand hinterliess, verdunstet, ein dunkelgrünes Extract aus dem sich eine körnige amorphe Substanz abschied (Pflanzenwachs?)

Hierauf wurde das mit Petroläther und Aether erschöpfte Senfmehl mit kaltem absoluten Alcohol behandelt, und zwar wiederholt mit neuen Portionen, bis der letzte Auszug nur noch unbedeutend gefärbt erschien. Die vereinten alcoholischen Auszüge wurden ebenfalls der Destillation unterworfen und der hier bleibende braune syrupöse Rückstand in eine Flasche gegossen und auf einige Tage in den Keller gestellt, wobei sich an den Glaswandungen feste Crystalle von bitterlich-süßem Geschmack absetzten.

Die von den Crystallen abgetrennte Mutterlauge wurde mit Aether versetzt, wobei eine milchige Trübung entstand und sich eine amorphe schmierige Ausscheidung

bildete, die in einem Glasschälchen getrocknet wurde. Das ätherische Filtrat wurde ebenfalls verdunstet und hinterliess einen braunen klebrigen Rückstand von widerlichem Geschmack.

Nach der Extraction mit bereits genannten Lösungsmitteln wurde der Senf noch mit 60 %tigem Weingeist (auf diese Portion 2 Liter) ausgekocht und darauf ausgepresst.

Um den Spiritus zurück zu gewinnen wurde die filtrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen, dabei entstand jedoch in der Retorte ein starker voluminöser Niederschlag. Um letzteres zu umgehen wurde die abermals filtrirte Flüssigkeit bei mässiger Wärme eingedampft und der Rückstand auf 24 Stunden in den Keller gestellt, wo sich dann der gleiche Niederschlag (Mucedin?) gebildet hatte. Beide Flüssigkeiten wurden vereint und filtrirt, und das Filtrat so lange mit absolutem Alcohol versetzt, als noch eine Fällung entstand.

Es wurde wieder abfiltrirt, der Alcohol abdestillirt und der syropöse Rückstand in den Exsiccator gebracht. Die durch Fällung mit absolutem Alcohol erhaltene Substanz wurde in Wasser gelöst und eingedampft. Der Geschmack des Destillationsrückstandes war widerlich, bittersüss, derjenige der Fällung leimartig.

Der aus dem 60% Auszuge sich freiwillig abscheidende Niederschlag und der durch absoluten Alcohol bewirkte, gaben beide die Lassaigne'sche Stickstoffreaction. Beim Verbrennen verbreiteten beide einen starken Geruch und hinterliessen Asche, ersterer 0,22 %, letzterer 6,06 %. Während der Alcoholniederschlag sich sehr leicht in Wasser löst, ist der freiwillig entstandene

in Wasser und Alcohol unlöslich, in Essigsäure wenig, in Kalilauge vollständig löslich.

Beide Stoffe geben die Biuretreaction, in den übrigen Extractionstheilen trat diese nirgends ein. Die Eiweiss-substanz liess sich auch durch Tannin fällen, durch Chlornatrium und Essigsäure dagegen nicht. Sowohl der durch absoluten Alcohol fällbare als auch der lösliche Theil der (60 %) Weingeistextraction, gaben nach dem Kochen mit Salzsäure, mit BaCl^2 weisse Niederschläge; die Producte des Auszuges mit absolutem Alcohol zeigten die H^2SO^4 Reaction nicht.

Ausser ersterwähnten Crystallen in dem Auszuge mit absolutem Alcohol, gelang es mir in keinem der übrigen Auszüge, resp. Fällungen, irgend welche Crystalle zu erhalten. In Wasser gelöst und mit Myrosin versetzt, zeigten die Crystalle solange sie noch unrein waren nach einiger Zeit den Senfölgeluch. Der letztere trat unter gleichen Bedingungen bei sämmtlichen erhaltenen spirituösen Auszügen ein, ohne dass es mir jedoch gelungen wäre eine Spur des vorhandenen myronsauren Kali rein zu erhalten. Nach der Behandlung mit Myrosin gaben alle diese Proben, alkalisch gemacht, mehr oder minder starke Kupferreduction. Das eben Gesagte gilt nicht für die leimartigen Ausscheidungen.

Es wurden noch 2 Kilo des erwähnten Senfmehls dem Extractionsverfahren unterworfen, jedoch mit dem Unterschiede, dass gleich mit Aether begonnen wurde. Die Auszüge mit absolutem Alcohol wurden vereint, der Alcohol abdestillirt und die restirende Flüssigkeit in den Keller gebracht, woselbst sich nach einigen Tagen sehr reichliche Crystalle ausgeschieden hatten. Die Crystalle wurden mittelst der Saugpumpe von der

Mutterlauge getrennt und mit absolutem Alcohol solange nachgewaschen, bis sie vollkommen weiss erschienen. Unter dem Microscop zeigten sie, als sie bei der Reinigung aus einer mit Aether versetzten alcoholischen Lösung anschossen, die monokline Form des Rohrzuckers. Der Geschmack ist stark süß, mit Myrosin tritt keine Senfölbildung mehr ein. Die Lassaigne'sche Probe lässt keinen Stickstoff erkennen. Beim Verbrennen hinterblieb keine Asche. Direct mit Natronlauge und Kupfersulfat versetzt, tritt keine Reduction ein, auch nicht beim Kochen; das Kupferhydroxyd bleibt dabei in Lösung. Kocht man jedoch die Lösung zuerst mit etwas Schwefelsäure und macht dann alkalisch, so tritt auf Zusatz von Kupfersulfat sofort beim Kochen sehr starke Reduction ein. Letztere entsteht allmählig auch in der Kälte.

Die Mutterlauge dieser Crystalle, die mit Myrosin Senfölggeruch entwickelt, wurde nach vorhergegangener Behandlung mit demselben der Destillation unterworfen, es resultirten wenige Tropfen Senföl, das schwefelkohlenstofffrei war. Die weissen Crystalle (vermuthlich Zucker) wurden auch auf ihre Gährungsfähigkeit geprüft. Ca. 0,1 Grm. wurde in Wasser gelöst und mit Hefe versetzt in einen Eudiometer über Quecksilber gebracht; nach ungefähr 2 Stunden hatte die entstandene Kohlensäure aus einem Raum von 40 Cc. das Quecksilber verdrängt. Ein Gegenversuch mit Hefe allein gab keine Spur CO_2 .

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen schwärzt sich der Körper allmählig in der Kälte, mit Natronlauge tritt dagegen keine Veränderung ein.

Beim Trocknen bei 110° bräunte sich die Substanz und verlor 1,61 % ihres Gewichts.

Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben:

1. Aus 0,2545 Substanz 42,58 % C. 6,73 % H.
2. „ 0,2402 „ „ 42,79 % C. 7,24 % H.
3. „ 0,189 „ „ 42,13 % C. 6,64 % H.

Das sind Zahlen die mit der Zusammensetzung der Saccharosen übereinstimmen, letztere enthalten:
42,10 C. 6,43 H. 51,47 O.

Der Schmelzpunkt lag bei 170°. Auf das optische Verhalten geprüft, ergab der Zucker Folgendes:

12,5 Cc. einer 10 %igen Lösung in einer 1 Dm. langen Röhre zeigte im Natriumlicht eine Ablenkung von 6,79° nach Rechts, woraus sich das Molecularrotationsvermögen des vorliegenden Zuckers = + 67,9 berechnet. Denn nach der Formel:

$$[\alpha] D = \frac{V \cdot a}{L \cdot P}.$$

in welcher $[\alpha] D$ der Drehungswinkel für Natronlicht, V das Volum der Flüssigkeit in CC, a. die beobachtete Ablenkung, L die Länge des Rohrs in Decimetern und P die Gewichtsmenge der in V gelösten Substanz bedeutet, ergiebt sich $[\alpha] D = + \frac{12,5 \cdot 6,79}{1 \cdot 1,25} = + 67,9$.

Nach der Extraction mit absolutem Alcohol wurde das Senfmehl zunächst mit 80 %igem, kalt, darauf mit 60 %igem Weingeist extrahirt. Von den Filtraten wurde der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit absolutem Alcohol gefällt, wieder filtrirt und abdestillirt, und endlich die Fällungen sowohl als auch die eingeeengten Flüssigkeiten in Exsiccatoren der Ruhe überlassen. Crystallbildungen traten nirgends ein, obgleich mit Myrosin starke Senfölenentwicklung stattfand. Nach dem Kochen mit H^2SO^4 zeigte sich mit NaOH und $CuSO^4$

in allen Portionen die Zuckerreaction. Bei längerem Stehen im Exsiccator waren die Auszüge mit 60% Weingeist, bei dicker Extractconsistenz, sauer geworden, sowohl durch Lackmuspapier als auch durch den Geruch kenntlich. Die Lösung giebt mit NaOH und CuSO_4 direct Reduction, nach vorherigem Kochen mit H_2SO_4 allerdings stärker.

Mit Myrosin entsteht kein Senföl mehr. Mit HCl und Chlorbaryum entsteht starke Fällung.

Die Senfrückstände (nach der letzten Extraction) wurden 24 Stunden mit kaltem Wasser behandelt, der Auszug abgepresst, filtrirt, eingedampft, (es macht sich dabei starker Senfölgernuch geltend,) von den sich bildenden weissen Ausscheidungen abfiltrirt und bis zum dünnen Syrup eingedampft. Es tritt zuletzt ein unangenehmer an faulen Kohl erinnernder Geruch auf. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Alcohol vermischt, wobei ein sehr starker heller Niederschlag entsteht. Die abfiltrirte Lösung wird erst eingedampft und dann im Exsiccator der weitem Verdunstung überlassen — es bilden sich jedoch auch hier keine Crystalle. Der resultirende amorphe Rückstand gab, weder mit Myrosin Senföl, noch Zuckerreaction. Mit HCl gekocht, giebt die Lösung mit BaCl_2 starke Fällung. Die aus dem letzterwähnten wässerigen Auszuge durch Alcohol erhaltene Fällung wurde getrocknet und eingeäschert, es hinterblieb 29,73% Asche.

Die diversen Auszüge wurden, da ich ausser den geschilderten Eigenthümlichkeiten nichts an ihnen wahrnahm, auch weder myronsaures Kali noch Zucker aus ihnen isoliren konnte, nicht weiter berücksichtigt. Ein zweites Glycosid, das durch Einwirkung des Myrosin

Schwefelkohlenstoff abspaltete, aufzufinden, ist mir nirgends gelungen. Alle Versuche die ich in den Producten der einzelnen Extractionen mit Myrosin vornahm, ergaben immer nur Senföl und zwar schwefelkohlenstofffreies.

Um zu ermitteln ob der obenbeschriebene Zucker sich nur in *Sinapis juncea* oder vielleicht auch in *Brassica nigra* und in *Sinapis alba* finde, wurden auch mit letzteren Versuche angestellt. Je 1 Kilo der zerstoßenen Samen wurde zuerst mit Aether entfettet, darauf mit absolutem Alcohol mehrmals extrahirt, das Filtrat vom Alcohol befreit und der Rückstand in den Keller gestellt. Im Auszuge von *Sinapis nigra* fand keine Crystallbildung statt, obgleich die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Säure CuO reducirt.

Im Auszuge von *Sinapis alba* hatten sich nach 2 Tagen kleine warzenförmig gruppirte Massen ausgeschieden, die von der Flüssigkeit getrennt wurden. Die Mutterlauge blieb im Zimmer, woselbst sich nach einem Tage die ganze Flüssigkeit zu einem dünnen Brei umwandelte. Die ausgeschiedene Substanz liess unter dem Microscop keine Crystalle erkennen, schmeckte schwach bitter, löste sich leicht in Wasser. CuO wurde weder direct noch nach dem Kochen mit H^2SO^4 reducirt.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbrannte die Substanz mit leuchtender Flamme. Mit KOH färbte sich die Lösung gelb, mit HNO^3 roth. Die Substanz dürfte wohl als Sinalbin angesehen werden.

Fasse ich die erhaltenen Resultate kurz zusammen so ergibt sich, dass sowohl im sareptaschen als auch im schwarzen Senf, nicht aber im weissen, Saccharose enthalten ist. Der Zucker lässt sich am besten aus den

Auszügen mit absolutem Alcohol gewinnen; mit verdünnterem Weingeist gehen zu viele Extractivstoffe in Lösung, welche die Reindarstellung hindern.

Während die Gewinnung der Crystalle bei *Sinapis juncea* verhältnissmässig leicht war, so war sie bei den Samen des schwarzen Senfs um so unergiebig und musste ich mich nur mit der Reaction begnügen.

Ueber das Vorkommen von Zucker in Cruciferensamen finden wir auch eine Notiz von Burkhard¹⁾, der den Zuckergehalt einiger Oelkuchen untersuchte, darunter auch den des Raps. Seine Beobachtungen erstreckten sich nur auf das Extract, den Zucker rein darzustellen ist ihm nicht gelungen. Aus dem Verhalten gegen polarisirtes Licht und dem Reductionsvermögen Fehling'scher Lösung gegenüber, weil letzteres vor und nach dem Behandeln mit Säuren gleich gross war, schliesst er auf Glycose.

Ueber die Darstellung erfahren wir, dass der alcoholische Auszug mit Bleiessig geklärt wurde.

Bei meinen Versuchen aus Auszügen mit 80 proc. Weingeist, wie ich sie bei der Darstellung des myronsauren Kali mehrfach erhielt, den Zucker zu isoliren, d. h. mit Bleiessig zu fällen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zu entbleien etc. ist es mir ihn zu erhalten nie gelungen. Ich gewann dann stets einen Zucker, der Fehling'sche Lösung direct reducirt und nicht mehr crystallinisch erhalten werden konnte. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass die Flüssigkeit, trotz aller Vorsichtsmassregeln, stets sauer wurde und dadurch wohl Zersetzung hervorgerufen wurde.

1) Ref. im Chem. Centralbl. 1886, pag. 937 aus Scheiblers N. Z. 17. 206.

Möglich, dass auch bei den Burkhardtschen Versuchen, dank dieses letzterwähnten Umstandes, eine Inversion erfolgt war.

Myronsaures Kali.

Da ich in den Samen der *Sinapis juncea* durch die geschilderten Versuche kein zweites Glycosid auffinden konnte, glaubte ich möglicherweise im myronsauren Kali des Sareptasens irgend eine Abweichung vom bisher bekannten zu finden und schritt deshalb zur Darstellung und Untersuchung desselben. Die Darstellung fand nach dem Bussy'schen, v. Will und Körner¹⁾ modificirten Verfahren statt. 1 Kilo unentölten Senfpulvers wurde mit etwa 1½ Liter Alcohol von 85° in einer Retorte so lange auf dem Dampfbade im Sieden erhalten, bis etwa ½ Liter überdestillirt war. Dann wurde die Masse heiss ausgepresst und der Pressrückstand nochmals demselben Process unterworfen. Der darauf getrocknete und zerriebene Rückstand wurde zuerst mit dem 3-fachen Gewicht kalten destillirten Wassers, ca. 12 Stunden, nach dem Auspressen noch etwa 2 Stunden mit dem doppelten Gewicht Wassers macerirt. Die vereinten Auszüge wurden filtrirt und darauf unter Zusatz von reinem aufgeschlämmten kohlensaurem Baryt möglichst rasch auf dem Dampfbade zur Syrupconsistenz eingedampft; der Zusatz von Baryumcarbonat findet zur Verhütung der Bildung freier Schwefelsäure statt. Der erhaltene syrupöse Rückstand

1) Annal. Chem. Pharm. Bd. CXXV (1863), pag. 257.

wird in einem Kolben mit Rückflusskühler mit etwa 1—1½ Liter 85 % Alcohols ausgekocht, der Auszug abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit etwa der halben Menge Weingeist ebenso behandelt. Die vereinten Filtrate werden 24 Stunden an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen und dann nochmals filtrirt, um den entstandenen Bodensatz zu entfernen, darauf wird der Weingeist auf dem Dampfbade (unter Luftverdünnung) abdestillirt. Der Rückstand wird in flachen parallelwandigen Schalen über Schwefelsäure der Crystallisation überlassen.

Nach eben beschriebener Methode wurden mehrfach Mengen Senf verarbeitet, sowohl *Sinapis juncea* als auch *Brassica nigra*.

Myronsaures Kali aus *Brassica nigra*.

Darstellung des myronsauren Kali, wie erwähnt; Crystallbildung findet bereits nach 2 Tagen statt. Nachdem die ganze Masse crystallinisch erstarrt war, wurde sie mit 80 % Alcohol angerührt und auf einen mit einem Bimsteinconus versehenen Trichter gebracht und die Mutterlauge vermittelst der Saugpumpe entfernt, die zurückbleibenden Crystalle aus siedendem 80—85 % Weingeist umcrystallisirt. Beim Umcrystallisiren aus siedendem Alcohol löste sich nicht die ganze Crystallmenge, sondern es blieb ein weisses scheinbar amorphes Pulver zurück, welches nicht in Alcohol, wohl aber in Wasser löslich war und auf Zusatz von Spiritus sofort wieder gefällt wurde. Die Wasserlösung hinterliess beim Verdunsten im Exsiccator gut ausgebildete Crystalle, die durch Chlorbaryum gefällt wur-

den und sich als schwefelsaures Kali erwiesen. Beim Glühen fand keine Schwärzung statt. Offenbar fand beim Kochen mit Alcohol eine geringe Zersetzung des myronsauren Kalis statt, bei welcher Kaliumsulfat ausgeschieden wurde.

Die Mutterlaugen vom myronsauren Kali wurden wieder in Schalen im Exsiccator der Verdunstung überlassen und die neu entstandenen Crystalle auf erwähnte Art isolirt. Als keine weitere Crystallbildung mehr bemerkbar war, wurde die extractähnliche braune Mutterlauge mit 90 % Spiritus ausgekocht und vom ungelöst Gebliebenen abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich aus dem Filtrate eine Substanz aus, die für sich in den Exsiccator gebracht schon am folgenden Tage aus lauter Crystallen bestand. Auch die abgegossene Flüssigkeit gab noch reichliche Crystalle. Das in 90 % Weingeist Unlösliche enthielt kein myronsaures Kali mehr.

Nach vorstehender Methode wurden 3 Kilo Senf verarbeitet,

Beim Extrahiren des Senfpulvers mit 80 % Spiritus geht ausser fettem Oel und Extractivstoffen auch noch myronsaures Kali in Lösung, da sich letzteres aber aus dem Extract nicht wiedergewinnen lässt, so wurde noch eine andere Art der Gewinnung versucht. Es wurde 1 Kilo Senfmehl so lange mit Aether extrahirt als noch fettes Oel in Lösung ging, darauf wurde in gleicher Weise mit absolutem Alcohol verfahren. Der extrahirte Senf wurde nun getrocknet und darauf mit destillirtem Wasser zunächst 12, darauf ca. 2 Stunden kalt macerirt, ausgepresst, die Filtrate wurden vereint, unter Zusatz von kohlensaurem Baryt eingedampft etc., im Weiteren also ganz wie nach der Will-

Körner'schen Vorschrift verfahren. Beim Eindampfen der wässrigen Auszüge machte sich zunächst ein rettig-artiger Geruch geltend, dabei schieden sich dicke gelblichweisse Körper aus (wohl geronnenes Eiweiss). Beim weiteren Eindampfen nahm die Flüssigkeit einen fauligen, an Kohl erinnernden Geruch an. Es wurde keine Spur von myronsaurem Kali erhalten, nicht mal mit Myrosin Senfölgeruch. Zucker konnte, wie bereits früher erwähnt, aus *Brassica nigra* nicht isolirt werden, obgleich sowohl die Auszüge mit 80 % als auch mit absolutem Alcohol die Zuckerreaction gaben.

Myronsaures Kali aus *Sinapis juncea*.

Es wurden zunächst 3 Portionen à 1 Kilo, später jedoch noch mehrfach neue Mengen nach Will'scher Methode behandelt. Bei den ersten Versuchen dauerte es über einen Monat ehe sich Crystallbildung einstellte, und das auch erst nach wiederholtem Wiederauflösen, Entfärben mit Thierkohle, Fällen mit starkem Alcohol. Bei den späteren Darstellungen entstanden die Crystalle verhältnissmässig rasch, freilich erst nach Hineinlegen von einigen reinen Crystallen. Die Ausbeute war durchweg geringer, als wie bei *Sinapis nigra*.

Auch hier wurde die Mutterlauge, als keine freiwillige Crystallausscheidung mehr eintrat, mit 90 % Spiritus ausgekocht, wobei ein Theil ungelöst blieb; aus dem Filtrate schied sich ebenfalls beim Erkalten ein extractförmiger Bodensatz aus. Die spirituöse Flüssigkeit wurde mit Aether versetzt, wobei sofort starke Trübung eintrat, nach dem Klarwerden abgegossen, erstarrte der zunächst entstandene amorphe Niederschlag

binnen 2 Tagen zu Crystallen, während gleichzeitig sich auch aus der ätherischen Flüssigkeit Crystalle ausschieden und zwar zunächst nur solche von myronsaurem Kali, später (nach monatelangem Stehen) auch noch solche von Zucker. Die in 90 % Spiritus ungelöst gebliebenen und die beim Erkalten freiwillig ausgeschiedenen Substanzen wiesen keine Crystallbildung auf und wurden nicht weiter berücksichtigt.

Bei den weiteren Darstellungen wurde sonst ganz ebenso verfahren, nur wurde die Mutterlauge vor dem Versetzen mit Aether noch mit absolut. Alcohol gefällt, wodurch eine Ausscheidung entstand, die crystallinisch erstarrte und ebenfalls myronsaures Kali repräsentirte. Die Aethermischung gab auch hier neben wenig myronsaurem Kali grosse schön ausgebildete Crystalle des erst beschriebenen Zuckers.

Beim Umcrystallisiren des myronsauren Kali aus heissem 85 % Alcohol blieb auch hier analog wie vorher bei *Sinapis nigra*, eine weisse unlösliche Substanz zurück, die in Wasser gelöst und dann abermals durch Alcohol gefällt wurde, um dann nochmals in Wasser gelöst im Exsiccator der Crystallisation überlassen zu werden. Resultat wie bei *Sinapis nigra* — Kaliumsulfat. Auch mit *Sinapis juncea* wurde nach der bei *Sinapis nigra* beschriebenen zweiten Methode, d. h. vorherige Extraction mit Aether und absolutem Alcohol, ein Versuch gemacht, freilich mit dem gleichen Misserfolge. Zum Unterschiede von *Sinapis nigra* war der Aetherauszug hier hellgelb gefärbt, während er dort stark grünlich war. Beim Eindampfen des wässrigen Auszuges wurde die ganze Flüssigkeit dick breiig unter Entwicklung eines scharfen stark rettigartigen Geruchs,

und musste, bevor regelrecht eingedampft werden konnte, colirt werden. Das nach erfolgtem Auskochen mit 85% Spiritus resultirende Extract gab wohl mit Myrosin Senföilentwicklung, doch war es unmöglich auch nur einen einzigen Crystall zu erhalten. Auch das geschilderte Auskochen mit 90% Alcohol, Versetzen der Lösung mit Aether etc. blieb ohne jeglichen Erfolg.

Schmelzpunktbestimmung des myronsauren Kali.

In ihrem Schmelzpunkte stimmten die beiden Präparate vollkommen überein; sowohl myronsaures Kali aus *Sinapis juncea* als auch das aus *Sinapis nigra* zeigte den Schmelzpunkt 135°. Bei 145° trat Bräunung ein.

Analysen.

Die Erfahrung lehrt, dass die Glycoside bei ihrer Spaltung Wasser aufnehmen, ja dass ohne Wasseraufnahme keine Spaltung erfolgen könne.

Nach der Will'schen Formel, die bis jetzt die anerkannte ist, erfolgt jedoch die Spaltung des myronsauren Kali direct in seine Bestandtheile, ohne dass Wasseraufnahme stattfände. Will macht gerade auf diesen Umstand, der das myronsaure Kali so wesentlich von den übrigen Glycosiden unterscheidet, besonders aufmerksam. Diese nur schwer erklärbare Anomalie war die Veranlassung, dass ich eine Reihe von Elementaranalysen, und namentlich Trockenbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen, ausführte. Die zur Anwendung gelangte Substanz war aus Alcohol umcrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

A. Feuchtigkeitsbestimmungen.

I. Myronsaures Kali aus *Brassica nigra*.

0,3905 Grm. Substanz.

Bei einer Temperatur von 50° C. war nach 7 stündigem Trocknen ein Verlust von 0,005 Grm. = 0,12 % zu constatiren, weitere 4 Stunden bei 70° erhitzt zeigte keine Differenz.

Bei 80° — 8 Stunden lang erhitzt, betrug der Verlust 0,001 Grm., also schon 0,25 %. Bei einer Temperatur von 95° — 5 Stunden erhitzt, steigerte sich der Verlust schon auf 0,003 Grm. = 0,76 %.

Bei 95 — 100° während 8 Stunden getrocknet, betrug bereits die Gewichtsabnahme 0,0095 Grm. = 2,43 % Weitere 4 Stunden bei 100° bewirkten Zersetzung des Präparats.

II. Myronsaures Kali aus *Sinapis juncea*.

0,361 Grm. Substanz.

Nach 4stündigem Trocknen bei 50° gab es ein Minus von 0,0015 Grm. = 0,41 %.

Nach weiteren 4 Stunden bei gleicher Temperatur trat kein Unterschied ein.

Nach 8 Stunden bei 80° betrug der Verlust 0,0025 Grm. = 0,69 %.

Nach 5 Stunden bei 95° = 0,008 Grm. = 2,21 %.

Nach weiteren 8 Stunden bei 95 — 100° stieg die Differenz auf 0,012 Grm. = 3,32 %.

Bei 4stündigem Erhitzen der Substanz auf 100° trat, ebenso wie bei dem anderen Präparat, Zersetzung ein. Es hatte somit das myronsaure Kali aus *Brassica nigra* 2,43 %, dasjenige aus *Sinapis juncea* 3,32 % seines ursprünglichen Gewichts verloren.

B. Elementaranalysen

des myronsauren Kali aus *Sinapis juncea*.

I. Bestimmungen des Wasserstoffs und Kohlenstoffs.

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und vorgelegten blanken Kupferspähen, nebst Silberspirale, ausgeführt:

- I. 0,312 Grm. Substanz ergaben 0,138 Grm. H_2O = 4,903 % H, und 0,357 Grm. CO_2 = 30,03 % C.
- II. 0,249 Grm. Substanz ergaben 0,119 Grm. H_2O = 4,99 % H, und 0,282 Grm. CO_2 = 30,88 % C.
- III. 0,237 Grm. Substanz ergaben 0,101 Grm. H_2O = 4,73 % H, und 0,2675 Grm. CO_2 = 30,78 % C.

Im Mittel 4,87 % Wasserstoff,

„ „ 30,56 % Kohlenstoff.

II. Bestimmung des Stickstoffs.

Die Analyse fand nach der Arnold'schen Modification der Will-Varrentrapp'schen Methode statt. Als Vorlage dienten 10 Cc. n. H_2SO_4 , die mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH zurücktitriert wurde.

Indicator Rosolsäure.

- I. 0,3025 Grm. sättigten 0,76 Cc. n. H_2SO_4 = 3,18 % N.
- II. 0,248 „ „ 0,68 Cc. n. H_2SO_4 = 3,83 % N.
- III. 0,284 „ „ 0,68 Cc. n. H_2SO_4 = 3,35 % N.

Im Mittel 3,45 % Stickstoff.

III. Bestimmung des Schwefels.

Die Bestimmung wurde zunächst so ausgeführt, dass das myronsaure Kali mit einem Gemisch von Soda und Salpeter geschmolzen und die gelöste und filtrirte Schmelze nach dem Ansäuern mit HCl durch

Chlorbaryum gefällt wurde. Da ich jedoch zu niedrige Resultate erhielt — 13,704 %, 14,05 %, 13,32 % — so führte ich die folgenden Versuche derart aus, dass ich die Substanz erst mit rauchender Salpetersäure oxydirte und das Product dann noch mit KNO_3 und kohlensau-rem Natron zusammenschmolz und glühte.

Die Resultate waren jetzt folgende:

- I. 0,203 Grm. ergaben 0,230 Grm. $\text{BaSO}_4 = 15,55 \% \text{ S.}$
 - II. 0,2 Grm. „ 0,2375 „ $\text{BaSO}_4 = 16,309 \% \text{ S.}$
 - III. 0,2 „ „ 0,233 „ $\text{BaSO}_4 = 16,00 \% \text{ S.}$
- Im Mittel 15,95 % Schwefel.

IV. Bestimmung des Kaliums.

Das myronsaure Kali wurde im Becherglase mehrmals mit rauchender Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade eingedampft. Das Oxydationsproduct wurde in wenig Wasser gelöst in einen Porcellantiegel gespült, erst eingedampft, und darauf unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure auf freiem Feuer bis zum constanten Gewicht geglüht.

Ich erhielt hierbei:

- I. 0,3085 Grm. myrons. Kali = 0,0595 Grm. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8,66 \% \text{ K.}$
- II. 0,4185 Grm. Substanz = 0,084 Grm. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 9,03 \% \text{ K.}$

Die Analysen stimmen im Ganzen mit der seiner Zeit von Will über das myronsaure Kalium des schwarzen Senfs veröffentlichten überein, so dass von einem Unterschiede wohl auch hier nicht die Rede sein kann.

Wie jedoch aus den erst beschriebenen Trockenbestimmungen hervorgeht, erlitt das myronsaure Kali bei längerem Erhitzen einen Gewichtsverlust — das-

jenige aus schwarzem Senf 2,43 %, das aus sareptaschem 3,32 % — der wohl zu berücksichtigen bleibt.

Nach der Formel müssten es 4,3 % sein um den Verlust eines Wassermoleküls zu bedeuten. Da ich aber das Erhitzen ohne Zersetzung der Substanz nicht über 95° C. steigern konnte, so wurde weiteres Beobachten unmöglich. Dadurch ist aber noch nicht bewiesen, dass kein grösserer Feuchtigkeitsverlust möglich wäre, — fehlt doch nicht mehr viel. Dann müsste aber auch die Formel des myronsauren Kali um ein Molekül H^2O verringert werden und würde dadurch demselben die bisherige Ausnahmestellung unter den Glycosiden genommen. Die zu den Elementaranalysen verwandte Substanz war ebenfalls nur über Schwefelsäure getrocknet.

Ich lasse weiter noch einige Untersuchungen folgen, die von mir behufs Characterisirung des schwarzen und sareptaschen Senfs ausgeführt worden sind.

Bestimmung des Senfölgehalts und anderer Bestandtheile.

I. Senföl.

Dirks (Landwirthschftl. Versuchsstationen 28. 179 und daraus entnommen in Fres. Zeitschr. XXII. 461) hat den Schwefel im Senföl mittelst Oxydation mit Salpetersäure und nachherigem Fällen als schwefelsauren Baryt quantitativ bestimmt und im Durchschnitt 31,65 % S, andererseits bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali im Mittel 31,05 % S gefunden. Er benutzt letzteres um das aus der Myronsäure entstandene Senföl in Cruciferensamen (Senf, Oelkuchen etc.), quantitativ zu bestimmen.

Dirks bedient sich dazu folgenden Apparates: eine tubulirte Retorte durch deren fest schliessenden Kork ein rechtwinklig gebogenes Rohr geht, das mit Gummischlauch und Glasstab verschlossen werden kann; die Retorte ist mit einem grossen Kühler fest verbunden, an dessen anderem Ende ein rechtwinklig gebogenes, in eine dünne Spitze ausgezogenes Rohr sich befindet, das bis an den Boden einer mit doppeldurchbohrtem Kork verschlossenen Flasche führt; durch die andere Bohrung geht ein rechtwinklig gebogener Will-Varrentrapp'scher Apparat, der mit einem zweiten verbunden ist, an welchem letzterem das Rohr einer Wasserpumpe angebracht ist.

Zur Ausführung wird in die Retorte (die bis zum Halse in ein Wasserbad taucht) die mit Wasser angerührte Substanz gebracht, in die Vorlagen alkalische Hypermanganatlösung. Letztere wird dargestellt durch Lösen von einerseits 50 Grm. Kaliumpermanganat in einem Liter, andererseits 120 Grm. Natronhydrat ebenfalls in 1 Liter.

Es werden genommen auf

15 Grm. Subst. 150 Cc. Wasser, 70 Cc. KMnO_4 -Lösung, 20 Cc. NaOH -lös.

10 " " 150 " " 60 " " 17 " "

5 " " 100 " " 40 " " 12 " "

Im 2. und 3. Falle soll die Mischung verdünnt werden, und zwar auf 100 resp. 75 Cc., die in den Vorlagen zu 70 (50), 20 (15) und 10 (10) Cc. vertheilt werden. Natronlauge und Kaliumpermanganat müssen selbstverständlich schwefelsäurefrei sein.

Die Dauer der Destillation hängt von der angewandten Temperatur ab, und zwar sollen erforderlich sein bei 37° 11 Stunden, bei 50° 9 Stunden, bei 60°

6 Stunden. Während der Operation ist es nothwendig, dass ein beständiger Luftstrom durchgesogen wird, um die in der Retorte befindliche Substanz fortwährend aufzurühren. Nach Ablauf der vorgeschriebenen Zeit, die zur Bildung des Senföls erforderlich ist, wird das Dampfbad stark erhitzt und zur völligen Austreibung des Senföls $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde heisser Wasserdampf in die Retorte eingeleitet. Ist alles Senföl übergegangen, so werden die Vorlagen entleert, die Flüssigkeit wird stark eingedampft, mit Salzsäure von 1,19 sp. Gewicht zersetzt und zur Trockne verdampft, der Rückstand in HCl-haltigem Wasser gelöst. Die filtrirte Lösung wird siedend heiss mit Chlorbaryum gefällt, aus dem gebildeten Baryumsulfat kann dann sowohl der Schwefel als auch das Senföl berechnet werden, letzteres durch Division mit 2,35.

Es schien interessant die *Sem. sinapis junceae* auf ihren Schwefel- resp. Senfögehalt mit denen von *Brassica nigra* zu vergleichen, und führte ich desshalb einige daraufhin gerichtete Versuche nach dem eben beschriebenen Verfahren mit ihnen aus.

Zur Ausführung wurden je 10 Grm. feingepulverte Senfsamen genommen, und zwar 9 Stunden bei 50 ° digerirt.

I. *Brassica nigra*.

- 1) 10 Grm. ergaben 0,441 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,606\%$ Schwefel
= 1,87 % Senföl.
- 2) 10 Grm. ergaben 0,4485 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,616\%$ S. =
1,908 % Senföl.

II. *Sinapis juncea*.

- 1) 10 Grm. ergaben 0,396 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,543\%$ S. =
1,684 % Senföl.

- 2) 10 Grm. ergaben 0,3785 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,519\%$ Schwefel = 1,61 % Senföl.
 3) 10 Grm. ergaben 0,399 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,548\%$ Schwefel = 1,69 % Senföl.
 4) 10 Grm. ergaben 0,4045 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,555\%$ Schwefel = 1,72 % Senföl.

In *Sinapis juncea* findet sich also im Mittel 0,541 % Schwefel und 1,674 % Senföl, d. h. etwas weniger als im schwarzen Senf.

Letzterer zeigt im Mittel 0,61 % Schwefel und 0,189 % Senföl.

II. Bestimmungen von Asche, Feuchtigkeit, löslichen Stoffen etc.

Ich gebe die Resultate neben einander, ohne auf die Art der betreffenden Analysen weiter einzugehen:

	Brassica nigra. Sinapis junc.	
Feuchtigkeit.	8,47 %	7,63 %
Asche	5,04 %	4,52 %
Phosphorsäure	1,84 %	1,89 %
In Petroläther löslich	bei	29,37 % 30,10 %
„ Aether „	success.	0,93 % 1,3 %
„ absol. Alcohol „	Behand-	0,8 % 1,25 %
„ 75 % Spiritus „	lung	6,77 % 6,4 %
Schwefel } nach Dirks'scher		0,611 % 0,54 %
Senföl } Methode bestimmt.		1,89 % 1,67 %
Stickstoff		4,503 % 4,21 %

Untersuchung der sich aus dem Senföl abscheidenden gelben Substanzen.

Bei längerem Stehen scheidet das Senföl häufig eine gelbbraune flockige Substanz aus, namentlich wenn das Oel dem Licht oder Luftzutritt ausgesetzt wird. Obgleich diese Erscheinung keine ungewöhnliche ist, so findet sich bis jetzt doch nirgends eine nähere Erklärung dafür¹⁾. Ebenso wenig scheint die Zusammensetzung dieser Ausscheidung bisher ermittelt zu sein, wenigstens habe ich keine Angaben darüber finden können.

Mir war die Möglichkeit gegeben einige Gramme dieser Substanz analysiren zu können und gebe ich in Nachfolgendem die Resultate meiner Untersuchung, die freilich nicht erschöpfend sind.

Ein Fläschen Senföl, dessen Inhalt ich 1882 selbst destillirt und darauf mit Wasserdämpfen rectificirt hatte, war bis auf einige Cc. verbraucht worden und hatte einige Monate (im Sommer 1887) im Sonnenlicht ge-

1) Flückiger sagt in seiner erst citirten Abhandlung: Bei längerer Aufbewahrung verfälschten Senföles neben reinem, in zerstreutem Lichte, war das erstere im Laufe mehrerer Monate sehr stark braun gefärbt und Boden und Wandung der Flasche waren mit einem schmierigen, braunrothen Absatze bekleidet, während reines Senföl sich nicht veränderte. In directem Sonnenlicht war der Unterschied nicht so auffallend; hier färbte sich auch das reine Oel rasch dunkel.“

Ich habe diese Beobachtung nicht machen können. Meine Präparate waren, wie es vorstehende Analysen zeigen, alle schwefelkohlenstoffhaltig, und dennoch war die Mehrzahl derselben ganz klar und hell geblieben, wenngleich einige dunkler wurden und die Ausscheidung zeigten.

standen. Am Boden der Flasche hatte sich eine feste braune Kruste abgeschieden, während das darüberstehende Oel noch ganz flüssig und von hellgelber Farbe war und den unveränderten Geruch des Senföls besass¹⁾.

Die feste Substanz wurde vom Senföl getrennt, fein verrieben und darauf zunächst mit absolutem Alcohol, darauf successive mit Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff extrahirt. Es hinterblieb ein braungelbes in genannten Lösungsmitteln und in Wasser unlösliches, geruchloses, trockenes Pulver, das folgende Reactionen zeigte:

1) Eine Probe wurde mit etwas Soda und Salpeter geschmolzen und die mit Salzsäure ausgesäuerte Lösung mit Chlorbaryum versetzt -- starker weisser Niederschlag.

2) Mit Natronlauge erhitzt löst sich die Substanz ohne weiteres zu einer braunen Flüssigkeit; dabei entwickelt sich Ammoniak, sowohl mit Rosolsäure als auch mit Phenolphthalein befeuchtetes darüber gehaltenes Fliesspapier röthend. Die alkalische Lösung giebt mit Nitroprussidnatriumlösung eine prachtvolle Purpurviolettfröbung.

Versetzt man die alkalische Lösung mit HCl, so färbt sie sich heller und riecht stark lauchartig. Auf Zusatz von Eisenschlorid tritt Rothfröbung ein.

3) Mit verdünnter Salzsäure 12 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Glasrohre im Dampfbade erhitzt war die Substanz noch nicht völlig gelöst, die Farbe der Flüssigkeit war gelb. Beim Oeffnen des

1) Der flüssige Rest des Oels enthielt noch 1,68% CS₂, einige Monate vorher hatte der Gehalt desselben 2,6% betragen.

Rohres entwich Schwefelwasserstoff, sowohl durch die Nitroprussidnatriumprobe als auch durch Bleiacetat erkennbar; der Geruch der Lösung war unangenehm asafoetidaartig. Die (sauere) Lösung giebt mit Nessler'schem Reagens einen hellgelben dicken Niederschlag, desgleichen wird sie durch Platinchlorid gefällt. Ein Controlversuch mit Allylamin in Salzsäure gab mit Nessler'schem Reagens dieselbe Fällung. Mit Eisenschlorid tritt keine Rothfärbung ein.

In concentrirter Salzsäure ist die Substanz vollständig löslich, scheidet sich jedoch auf Wasserzusatz wieder aus.

4) In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit orange Farbe auf, beim Erwärmen der Lösung tritt Schwärzung ein.

5) Mit Natrium verbrannt etc. — giebt sie die Lassaigne'sche Stickstoffreaction.

6) Beim Erhitzen bläht sich die Substanz unter Schwärzung auf ohne zu schmelzen, die Schwärzung tritt bei etwa 180° ein.

Ausser dieser Substanz stand mir noch solche zur Verfügung, die sich aus einem Senföl, das der fractionirten Destillation unterworfen war, und zwar aus dem Producte der vierten Fraction, abgeschieden hatte. Das Senföl, und mit ihm der Senfölgерuch, ist fast verschwunden, obgleich das Gefäss fest verschlossen war; der Geruch ist lauchartig. Der Körper ist zum Theil noch schmierig, und etwas von ihm, unter das Microscop gebracht, lässt in der gelben Grundmasse kleine Crystalle erkennen.

Die ganze Masse wurde zunächst mit Aether wiederholt behandelt, so lange derselbe noch etwas löste. Die

verdunstete Aetherlösung hinterliess ein dickes gelbes Oel in dem zahlreiche Crystalle eingebettet lagen, dieselben konnten sowohl an ihrer Form als auch Reaction als Schwefel erkannt werden. Die mit Aether extrahirte trockene pulverige Substanz wurde noch mit Chloroform behandelt, ebenfalls so lange noch etwas in Lösung ging. Der Rückstand der Chloroformlösung war trocken (nicht ölig) und amorph. Schwefelkohlenstoff entzog nur sehr wenig Lösliches.

Diese zweite Substanz, die in ihrem Verhalten mit der ersten völlig identisch war, wurde zu folgenden quantitativen Bestimmungen benutzt.

I. Bestimmung des Schwefels.

1) 0,25 Grm. der gelben Substanz wurden mit 2 Grm. eines Gemisches von Soda und Salpeter (2:1) in einem Silbertiegel zusammengeschmolzen. Die gelöste und angesäuerte Schmelze in üblicher Weise mit Chlorbaryum behandelt, ergab 0,3115 Grm. Baryumsulfat = 17,11 % Schwefel.

2) 0,25 Grm. Substanz in gleicher Weise behandelt ergaben 0,3075 Grm. BaSO_4 = 16,89 % Schwefel.

Da der Schwefelgehalt auffallend gering erschien, werden je 0,25 Grm. der Substanz zunächst mit rauchender Salpetersäure oxydirt und das Product darauf in gleicher Weise mit Soda und Salpeter zusammengeschmolzen. Es resultirten hierbei.

1) 0,3975 Grm. BaSO_4 = 21,84 % S.

2) 0,3945 „ „ = 21,64 % S.

3) 0,285 Grm. lieferten 0,4505 BaSO_4 = 21,71 % S.

Im Mittel = 21,73 % Schwefel.

Die Dritte der angegebenen Analysen war nach Klason'scher¹⁾ Methode — Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Verbrennungsrohr — ausgeführt worden.

Der in Chloroform lösliche Theil wurde ebenfalls einer quantitativen Schwefelbestimmung unterworfen und erhielt ich aus 0,1565 Grm. Substanz 0,305 Grm. BaSO_4 = 26,76 % S.

II. Bestimmung des Stickstoffs.

Die Analyse wurde nach der Arnold'schen Modification der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt. Das gebildete Ammoniak wurde in normaler Schwefelsäure aufgefangen und letztere mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge zurücktitrirt, als Indicator wurde Rosolsäure benutzt. Jedesmal wurden 10 Cc. Schwefelsäure vorgelegt.

1) 0,201 Grm. Subst. sättigten 1,9 Cc. H_2SO_4 = 13,24 % N.

2) 0,201 " " " 1,86 „ H_2SO_4 = 12,95 % N.

3) 0,203 " " " 1,9 „ H_2SO_4 = 13,103 % N.

Im Mittel 13,098 % N.

III. Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs.

Die Elementaranalyse wurde mittelst Bleichromat ausgeführt. Das vordere Ende des Verbrennungsrohres war ausser mit blanken Kupferdrehspähnen noch mit einer starken Silberspirale beschickt.

1) 0,313 Grm. der Substanz ergab 0,143 Grm. H_2O = 5,24 % H und 0,5085 Grm. CO_2 = 44,31 % C.

2) 0,257 Grm. der Substanz ergaben 0,141 Grm. H_2O = 6,07 % H und 0,415 Grm. CO_2 = 44,04 % C.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1887, pag. 3065.

- 3) 0,2545 Grm. der Substanz ergaben 0,132 Grm. H^2O
 $= 5,72\%$ H und 0,4145 Grm. $\text{CO}^2 = 44,41\%$ C.
 Das ergibt im Mittel 5,67% H und 44,28% C.

Aus vorstehenden Analysen ergibt sich die procentische Zusammensetzung in folgender Weise:

Kohlenstoff	44,28
Wasserstoff	5,67
Stickstoff	13,09
Schwefel	21,74
Sauerstoff	15,22 (?)

100,00.

Das Senföl selbst hat die Zusammensetzung ¹⁾

Kohlenstoff	48,49
Wasserstoff	5,05
Stickstoff	14,14
Schwefel	32,32

100,00

Offenbar haben wir es in der vorstehend analysirten Substanz mit einem Oxydationsproducte des Senföls zu thun, und zwar gewinnt man den Eindruck, als ob neben einer Oxydation des Senföls ein Austritt von Schwefel in der Form von Schwefelkohlenstoff stattgefunden hatte. Genau formulirte Schlüsse aus den angeführten Analysen zu ziehen, erscheint jedoch nicht möglich.

1) Löwig und Weidmann, Beiträge zur Kenntniss des ätherischen Senföls. Journ. f. pr. Chemie 1840, pag. 218.

Untersuchung einer als Nebenproduct der Senföldarstellung auftretenden Kupferverbindung.

Noch ein Nebenproduct der Senföldarstellung, welches sich in den kupfernen Kühlvorrichtungen der Destillirapparate bei der Senföldestillation absetzt, konnte von mir untersucht werden.

In den Lehrbüchern findet man in der Regel die Notiz, dass Kupfer u. a. schwere Metalle das Allylsenföl zersetzen, indem sie ihm den Schwefel entziehen und ein Sulfid und Cyanallyl bilden. Die mir vorliegende Substanz war nun freilich kein einfaches Sulfid sondern eine viel complicirtere Verbindung, vielleicht eine des Senföls selbst mit dem Kupfer. Aeusserlich stellte sie ein grünlich-gelbes, amorphes Pulver, vor.

Zunächst wurde diese Substanz mit 95% Alcohol solange extrahirt, als noch etwas Lösliches entzogen werden konnte, darauf wurde sie bei 80° getrocknet und präsentirte, dann ein staubfeines gelbes Pulver. Das Verhalten desselben war folgendes:

In conc. Salzsäure löst sich die Substanz unter Schwefelwasserstoffentwicklung theilweise. Die Lösung wird durch Ferrichlorid nicht gefärbt.

In conc. Salpetersäure löst sie sich unter heftiger Reaction, dabei einen starken Senfölguruch verbreitend. Die Lösung ist grün.

In Kalilauge löst sich nur ein Theil unter Schwärzung und Entwicklung von Senföl, später deutlichem Amoniakgeruch. Diese Lösung wird durch Nitroprussidnatrium geröthet. Versetzt man die alkalische Lösung mit HCl, so entwickelt sich ein unangenehmer asafoetidaähnlicher Geruch, mit Ferrichlorid entsteht keine Rhodanreaction.

Bestimmung des Schwefels.

Da sowohl beim Schmelzen mit Salpeter, als auch beim Behandeln mit Salpetersäure, starke Senfölenentwicklung stattfand, so liess das von vornherein keine gar zu genaue Schwefelbestimmung erwarten. Und so war es auch. Auf das directe Behandeln mit Salpetersäure musste ich gleich verzichten, der zu heftig dabei auftretenden Reaction wegen. Mit Salpeter zusammengeschmolzen, die gelöste Schmelze in bekannter Weise mit Chlorbaryum behandelt, ergaben zwei Versuche 17,88 u. 15,24% S.

Da dieser Gehalt zu gering erschien, so werden noch Bestimmungen nach Klason'scher Methode¹⁾ ausgeführt. Hierbei erhielt ich aus:

- | | | |
|------------------------|------------------------------|--------------|
| 1) 0,529 Grm. Substanz | 1,114 Grm. BaSO ⁴ | = 28,92 % S. |
| 2) 0,5775 Grm. " | 1,260 Grm. " | = 29,91 % " |
| 3) 0,54 Grm. " | 1,142 Grm. " | = 29,04 % " |

Das ergibt im Mittel 29,29% Schwefel.

Bestimmung des Kupfers.

Als einfachstes und dabei bestes Oxydationsmittel erwies sich der Salpeter. Letzterer mit der Substanz zusammengeschmolzen schied sämtliches Kupfer als Kupferoxyd ab, und konnte dasselbe durch Abfiltriren und Glühen bestimmt werden.

- | | | |
|-----------------------|---------------------|---------------|
| 1) 0,5145 Grm. Subst. | erg. 0,213 Grm. CuO | = 32,24 % Cu. |
| 2) 0,455 Grm. " | 0,192 " | = 32,33 % Cu. |
| 3) 0,52 Grm. " | 0,219 " | = 32,77 % Cu. |

Im Mittel 32,44% Kupfer.

Bestimmung des Stickstoffs.

Die Bestimmung fand ebenfalls nach der Arnold'schen Methode statt, mit vorgelegter Normalschwefelsäure.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1887, pag. 3065.

- 1) 0,358 Grm. Subst. sättigten 1,94 Cc. H^2SO^4 = 7,58 % N.
 2) 0,391 " " " 2,0 Cc. " = 7,15 % N.
 3) 0,308 " " " 1,62 Cc. " = 7,36 % N.

Im Mittel 7,36 % Stickstoff.

Bestimmung des Kohlenstoffs u. Wasserstoffs.

Die Verbrennung fand in bekannter Weise vermittlest Bleichromat statt. Die Resultate waren:

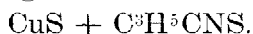
- 1) 0,4095 Grm. Subst. ergaben 0,117 Grm. H^2O = 3,17 % H.
 und 0,386 Grm. CO^2 = 25,706 % C.
 2) 0,45005 Grm. Subst. ergaben 0,139 Grm. H^2O = 3,43 % H.
 und 0,42 Grm. CO = 25,41 % C.
 3) 0,4325 Grm. Subst. ergaben 0,146 Grm. H^2O = 3,74 % H.
 und 0,411 Grm. CO^2 = 25,91 % C.

Im Mittel 3,44 % H.

und 25,67 % C.

Betrachten wir die Resultate der Analysen, so finden wir die erst ausgesprochene Ansicht, es hier mit einer Verbindung des Senföls zu thun zu haben, scheinbar bestätigt, und zwar könnte dieser Körper eine Combination von Senföl mit Schwefelkupfer sein.

Der Verbindung kommt vielleicht die Formel



zu, es entspricht dies:

	berechnet	gefunden
Cu	32,	32,44
S	32,	29,29
C	25,	25,67
H	2,5	3,44
N	7,5	7,36

Da der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, könnte auch an eine Verbindung von Rhodanpropyl mit Schwefelkupfer gedacht werden.

Resumé.

Am Ende meiner Arbeit angelangt, erlaube ich mir folgende Thatsachen aus ihr hervorzuheben:

- 1) Es findet sich im Senf kein eigenthümlicher Körper, der etwa als Spaltungsproduct Schwefelkohlenstoff geben könnte.
- 2) Der Schwefelkohlenstoff tritt als Zersetzungsproduct des Senföls auf¹⁾.
- 3) Je nach den Bedingungen der Zersetzung kann neben Schwefelkohlenstoff Kohlenoxyd gebildet werden.
- 4) In den Samen von *Sinapis juncea* findet sich praeformirter Rohrzucker.
- 5) Es besteht zwischen dem myrinsauren Kali aus *Sinapis juncea* und *nigra* kein wesentlicher Unterschied.

1) Um ganz kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff im Senföl nachzuweisen fand ich die von Vitali angegebene Reaction (L'Orosi VI. 74 u. Ref. im Arch. d. Pharm. CCXXI. 381) höchst geeignet. 1 Tropfen Senföl mit ebensoviel alcohol. Kalilauge bei wenig erhöhter Temperatur eingetrocknet und mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Ammoniummolybdatlösung gemischt, giebt bei Gegenwart von CS_2 eine schöne Rothfärbung.

Literatur.

- Hornemann. Ueber Schwefelblausäure im Senf. Berl. Jahrb. XXIX. 29.
- Pelouze. Ueber Nichtexistenz der Schwefelsensäure, Vorkommen der Schwefelblausäure im Senf und die übrigen Bestandtheile desselben. Journ. de chim. méd. 1830, pag. 577.
- Henry u. Garot. Sulfosinapisin oder der crystallisirebare Stoff des Senfs. Entgegnung an Pelouze. Journ. de Pharm. 1830. 1.
- Ueber den Senf von Pelouze, Henry, Boutron u. Robiquet, Fauré. Zusammenstellungen. Pharm. Centralbl. 1831. 357.
- Creuzburg. Ueber das aetherische Oel des Senfs. Buchners Rep. XXXVII. 142.
- Dumas u. Pelouze. Ueber das äther. Oel des schwarzen Senfs und dessen Verbindung mit Ammoniak. L'Institut Nr. 16, pag. 138. Auch in Poggend. Annal. XXIX. 119.
- Dann. Gehalt des Sents an Senföl. Buchners Rep. XLV. 477.
- Aschoff. Ueber die Crystallbildung des äther. Senföls mit Ammoniak. Ph. Zeit. 1835. Nr. 4.
- Hesse. Bereitung des aether. Senföls. Ann. d. Chem. u. Pharm. XIV. 21.
- Hofmann. Bereitung des Senföls. Pharm. Centralbl. 1835. 701.
- Fauré. Versuche über die Darstellung des Senföls. Journ. de Pharm. 1835. 464.

- Aschoff. Ueber das flüchtige Oel des schwarzen Senfs. Darstellung u. Eigenschaften. Journ. f. prakt. Chem. IV. 314.
- Wittstock. Ueber Bereitung des äther. Senföls und die Vorzüge der Dampfdestillation. Berl. Jahrb. XXXV. 256.
- E. Simon. Ueber Sulfosinapisin und Sinapisin. Ursachen und Widersprüche üb. die chem. Constitution. Pogg. Ann. XLIII. 651.
- Derselbe. Ueber die Schärfe des weissen Senfs. Pogg. Ann. XLIV. 593.
- Derselbe. Ueber Senföl, Löffelkrautöl und Myrosin. Pogg. Ann. L. 377.
- Boutron und Fremy. Unters. über den Senf und das Senföl. J. de Pharm. 1840. 39.
- Löwig und Weidmann. Beitr. zur Kenntniss des äth. Senföls und seiner Verbindungen. Journ. f. pr. Chem. 1840. pag. 218.
- Robiquet und Bussy. Notiz über das Senföl. A. de Chim. et de Phys. LXXII. 328.
- Bussy. Ueber die Myronsäure. Journ. de Pharm. XXVI. 39.
- Winckler. Beobachtungen über den schwarzen Senf. Jahrb. f. pr. Pharm. 1840. 89.
- Will. Untersuchungen über das äth. Oel des schwarzen Senfs. Ann. Chem. Pharm. LIII. 1.
- Gerhardt. Umwandlung von Senföl in Knoblauchöl. Compt. rend. 1845. 45.
- James. Analyse der Asche des schwarzen und weissen Senfs. Ann. Ch. Ph. LIV. 347.
- Wertheim. Ueber den Zusammenhang zwischen Senföl und Knoblauchöl. Ann. Chem. Ph. LV. 297.
- Bley. Referat über 4 Preisschriften über das Thema: Zusammenstellung der wesentl. Bestandtheile des Senfsamens etc., von Hoffmann, Göpel, Cassebaum und Reichardt. Arch. der Pharm. XCVIII. 257.

- Cassebaum. Ueber die wesentl. Bestandtheile des Senfsamens und die zweckmässigste Darstellung des äth. Senföls. Arch. Ph. CIV. 301.
- St. Darby. Untersuch. der ausgepressten Oele des weissen und schwarzen Senfsamens. Ann. Chem. Pharm. LXIX. 1.
- Zinin. Ueber die Einwirkung des äth. Senföls auf die organ. Basen. Petersb. Acad. Bull. X. 346.
- Ders. Ueber die künstl. Bildung des äth. Senföls. Petersb. Acad. Bull. XIII. 288.
- A. Laurent. Ueber Senföl und Bittermandelöl. Compt. rend. VI. 81.
- Hinterberger. Ueber Einwirkung der Ammoniakbasen auf Senföl. Ann. Chem. Pharm. LXXXIII. 346.
- Berthelot und Luca. Ueber die künstl. Bildungsweise des Senföls. Compt. rend. T. XL. pag. 21.
- H. Will. Unters. einiger Verbindungen des Senföl-Schwefelwasserstoffs. Ann. Chem. Pharm. XCII. 59.
- Ludwig. Notiz über die das äth. Senföl liefernden Substanzen. Arch. der Pharm. CLIII. 155.
- Ludwig und Lauge. Ueber das myrinsaure Kali des schwarzen Senfs. Arch. Pharm. CLV. 20.
- Will und Körner. Zur Kenntniss der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs. Ann. Chem. Pharm. CXXV. 257.
- Oeser. Zur Metamorphose des Senföls. Ann. Ch. Ph. CXXXIV. 7.
- Beckmann. Beitrag zur chemischen Geschichte des äth. Senföls. Dorpat 1864.
- Tollens. Ueber künstl. Darstellung des Senföls. Ann. Ch. Ph. CLVI. 158.
- Gerlich. Ueber Rhodanallyl und künstl. Senföl. Arch. Pharm. CCVII. 124.
- A. W. Hofmann. Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther. Ber. d. d. chem. Ges. I. p. 25 und 169. II. 116 und 452.

- Flückiger. Practische Betrachtungen über das Senföl. Arch. Ph. CXCVI. 214.
- Luck. Nachweis des Schwefelkohlenstoffs im Senföl. Zeitschr. f. analyt. Ch. XI. 410.
- Mylius. Ueber das künstl. Senföl des Handels. Arch. Pharm. CCX. 207.
- E. Schmidt. Zur Kenntniss d. Bildung des Allylsenföls. Ber. d. d. chem. Gesch. X. 187.
- Hager. Prüfung des äth. Senföls. Ph. Centralhalle XX. 361.
- „ Mit Schwefelkohlenstoff verfälschtes Senföl. Ebendas. pag. 363.
- A. W. Hofmann. Ueber Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff. Ber. d. d. chem. Ges. XIII. 1732.
- Flückiger. Ueber die Prüfung des Senföls auf Schwefelkohlenstoff, sowie über die Beweglichkeit des Schwefels im Senföl. Ref. in Pharm. Zeitschr. f. Russl. XX. 403.
- Johanson. Ueber gefälschtes Senföl. Ph. Zeitschr. f. Russl. XX. 517.
- Piesso und Stansell. Untersuchungen der Samen des weissen und schwarzen Senfs. Journ. Pharm. Chem. [5] 3. 252.
- Leeds und Everhart. Methode zur Analyse des Sents. Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI. 389.
- Dirks. Bestimmung des Senfölgehalts in den Senfsamen. Landwirthsch. Versuchsstat. 28. 179.
-

Thesen.

- 1) Unter den Zersetzungsproducten des Senföls ist der Schwefelkohlenstoff mit anzuführen.
 - 2) Die chemische Nomenclatur muss vereinfacht werden.
 - 3) Die vielen Synonyme sind, als nicht mehr zeitgemäss, aus den Pharmacopoeen zu streichen und möglichst übereinstimmende Bezeichnungen in denselben einzuführen.
 - 4) Alle Städte, auch die kleinsten, sollten zur Errichtung unter Controle stehender Schlachthäuser veranlasst werden.
 - 5) Die Sanitätspolizei nützt nur dann, wenn ihr unumschränkte Machtbefugnisse eingeräumt werden.
 - 6) Der Werth bacteriologischer Untersuchungen bleibt ein relativer, so lange es an Mitteln fehlt, die Bakterien ohne Schaden für die Gesundheit erfolgreich zu bekämpfen.
-

Inhalt.

	pag.
Einleitung	5
Methoden zur Erkennung und Bestimmung des Schwefel- kohlenstoffes	11
Eigene Versuche zur quantitativen Bestimmung des Schwefel- kohlenstoffes	15
Quellen der Schwefelkohlenstoffbildung	30
Untersuchung des Senfs auf Glycoside	41
Myronsaures Kali	50
Bestimmung des Senfölgehalts und anderer Bestandtheile . .	59
Untersuchung der sich aus dem Senföl abscheidenden gelben Substanzen	63
Untersuchung einer als Nebenproduct der Senfölarstellung auftretenden Kupferverbindung	69
Resumé	72
Literatur.	73
Thesen	77

13170

