

Der Aether stellt ein leicht bewegliches, hellgelbes Liquidum dar von langanhaltendem, widerlichem Knoblauchgeruch; durch fractionirte Destillation lässt sich der Körper nicht weiter reinigen; die Hauptmenge geht zwar zwischen 200—240° über, doch trübt sie sich beim Stehen, die letzten Antheile zwischen 240—265° sind in Folge partieller Zersetzung tiefgelb gefärbt, während im Siedekolben ein kohlgiger Rückstand hinterbleibt.

Mit rauchender Salzsäure zerfällt der Aether in Aethylmercaptan und Ameisensäure.

Ich gedenke die Herstellung von geschwefeltem Orthokohlensäureäthyläther zu versuchen.

51. Ernst Schmidt: Zur Kenntniss der Bildung des Allylsenföls.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Die Untersuchungen von G. Gerlich¹⁾ zeigen, dass bei Einwirkung von Bromallyl auf Schwefelcyankalium, sobald dieselbe sich bei einer Temperatur von 0° vollzieht, nur Rhodanallyl und kein Senföl gebildet wird, dass dagegen letztere Verbindung sich sofort durch den Geruch bemerkbar macht, sobald die Flüssigkeit erwärmt wird. Es ist somit also der Nachweis geliefert, dass bei der künstlichen Darstellung des Allylsenföls zuerst das isomere Rhodanallyl gebildet wird und dieses erst durch die Anwendung von Wärme sich zu dem eigentlichen Senföle umlagert.

Es schien mir nicht ohne Interesse, die Verhältnisse zu studiren, unter denen sich jener Körper aus der in dem schwarzen Senfsamen vorhandenen Myrosäure bildet resp. zu ermitteln, ob der Körper $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ CNS \end{matrix} \right\}$, welcher nach den wichtigen Untersuchungen von Will und Koerner²⁾ sich nach der Gleichung



durch die fermentartige Wirkung des Myrosins bildet, als reines Allylsenföl zu charakterisiren ist, oder ob auch hier bei niederer Temperatur der Bildung desselben die des isomeren Rhodanallyls vorbergeht, oder ob eventuell beide Körper gleichzeitig auftreten.

Ich habe diese Fragen durch Behandlung reinen myrosäuren Kalis, dargestellt nach den Angaben von Will und Koerner, bei einer Temperatur von 0° mit Myrosinlösung (filtrirtem Auszug von weissem Senf) zu entscheiden gesucht. Wurden beide Körper in verdünnten

¹⁾ Diese Berichte VIII, 650.

²⁾ Annalen der Chemie 125, 260.

wässerigen Lösungen gemischt, oder gepulverter schwarzer Senf mit Eiswasser zum Brei angerührt, so trat nach kurzer Zeit der intensive Geruch nach Senföl auf, es war somit documentirt, dass also auch bei 0° die Zerlegung der Myronsäure sich unter Bildung von Allylsenföl vollzieht.

Es zeigte sich jedoch bei einer weiteren Untersuchung, dass das so gebildete und durch Ausschütteln mit Aether aus der wässerigen Lösung erhaltene Senföl kleine Quantitäten des isomeren Rhodanallyls beigemischt enthält. Wurde nämlich der nach dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Senföllösung bleibende Rückstand zunächst in der Kälte, dann unter Anwendung von Wärme mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so gab die Flüssigkeit nach dem Eindampfen und Ansäuern intensive Rhodanreaction auf Zusatz von Eisenchlorid. Da das Allylsenföl unter diesen Verhältnissen eine derartige Reaction bekanntlich nicht liefert, so war somit gezeigt, dass bei der Zerlegung der Myronsäure bei niedriger Temperatur gleichzeitig Senföl und das ihm isomere Rhodanallyl auftreten.

Ob nun bei einer noch unter 0° liegenden Temperatur gleichzeitig auch beide Körper entstehen, oder nur Rhodanallyl — vorausgesetzt, dass das Myrosin hier noch seine fermentartige Wirkung ausübt — habe ich vorläufig nicht entscheiden können. Es scheint mir jedoch das letztere zweifelhaft, da nach den Angaben von Gerlich bei 0° noch keine Umlagerung des Rhodanallyls eintritt, somit also das durch Zerfallen der Myronsäure bei jener Temperatur gebildete Senföl wohl nicht erst als ein Umwandlungsprodukt des zunächst entstandenen isomeren Rhodanallyls zu betrachten ist.

52. Ernst Schmidt: Ueber einige Bestandtheile der Cubeben.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Vor längerer Zeit habe ich mich mit einer Untersuchung der Bestandtheile der Cubeben beschäftigt, deren Resultate im Auszuge sich im Archiv der Pharmacie B. 191, S. 1 vorfinden. Unter diesen habe ich auch das Cubebenstereopten, eine campherartige Verbindung, welche sich aus altem ätherischem Oel abscheidet, näher untersucht, und ihm, gestützt auf mehrere Analysen, die Formel $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{24} + H_2O$ zuertheilt, dasselbe also so als ein Hydrat des Cubebenöls characterisirt.

Obschon meine damaligen Angaben von Schaer und Wyss¹⁾ später vollkommen bestätigt worden sind, so scheint es doch, als ob noch nicht alle Zweifel über die Natur jenes Körpers geschwunden

¹⁾ Archiv d. Pharm. B. 206, S. 316.