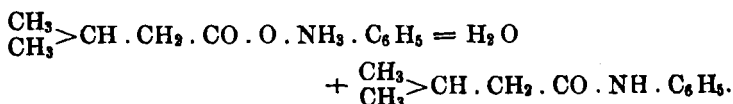
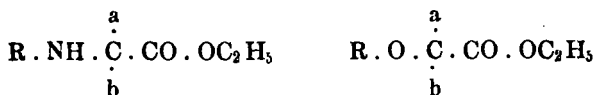


stoff-Stickstoffkette in die stabilere Kohlenstoff-Stickstoffkette einwirken.



Denkt man sich die stabilere letzte Form als eine in den Schwingungsbahnen ihrer Bestandtheile mehr fixirte, so gewinnt es den Anschein, als ob das erstere Gebilde (Salz) dem Schwingungsbestreben der beiden Methylene in analogen Raumtheilen dadurch besser gerecht wird, dass in der zu Methyl »kritischen Position« 5 sich hier das nur zweiwerthige Sauerstoffatom befindet. Ob sich die damit angedeutete Idee, die »Werthigkeit« in Beziehung zu bringen zu den von den Atombahnen beanspruchten Raumantheilen als fruchtbar erweisen kann, müssen weitere Versuche ergeben, die ich zunächst auf den Vergleich von Kohlenstickstoff- mit Kohlensäureketten der Typen



ausgedehnt habe.

416. J. Gadamer: Ueber das Sinigrin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Unter Hinweis auf die ausführliche Mittheilung im Archiv der Pharmacie 1897, 44 — 83 über das Glucosid des schwarzen Senfsamens, Sinigrin, soll im Nachstehenden ein kurzer Bericht über dasselbe bezüglich seiner chemischen Natur erstattet werden.

Die von Will und Körner¹⁾ stammende Formel des Sinigrins $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NS}_2\text{KO}_{10}$ enthält noch ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° nicht entweicht, wohl aber bei anhaltendem Trocknen in vacuo bei 98.5° , ohne dass eine wesentliche Veränderung der Substanz einträte. Dem Sinigrin kommt daher, wie durch zahlreiche Analysen bestätigt wird, die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{KO}_9 + \text{H}_2\text{O}$ zu. Demgemäss erfolgt dessen Spaltung unter dem Einfluss von Myrosin unter Aufnahme eines Moleküls Wasser. Das Sinigrin erfährt also wie alle Glucoside Hydrolyse und ist ein esterartiger Körper.

¹⁾ Ann. d. Chem. 125, 260 ff.

Eigenschaften: Glänzend weisse, derbe Nadeln vom Schmp. 126 bis 127°, wasserfrei bei 132° (nicht scharf), leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung ist linksdrehend. $[\alpha]_D = -15^\circ 13'$.

Spaltung durch Myrosin.

Die durch die Gleichung $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$ illustrierte Spaltung verläuft nicht quantitativ. Ausser den früher ermittelten Nebenproducten, Allylcyanid und Schwefel, entsteht stets Schwefelkohlenstoff. Die Bildung desselben wird durch die Einwirkung von Wasser auf das nascirende Senföl bedingt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung $2C_3H_5NCS + 2H_2O = 2C_3H_5NH_3 + CO_2 + CS_2$, wie experimentell festgestellt ist.

Der Wirkungswerth des Myrosins ist ein beschränkter und wird durch das sich bildende Monokaliumsulfat beeinträchtigt, dessen nachtheiliger Einfluss durch vorsichtige Neutralisation gehoben werden kann. Die Ausbeute an Senföl erreicht nie die berechnete Menge von 23.86 pCt., kann aber durch Zusatz von Calciumcarbonat erhöht werden. Ein Zusatz des basischen Abstumpfungsmittels zu Senfmehl vermindert aber umgekehrt die Menge des sich bildenden Senföls. Dies Verhalten ist vermuthlich auf den Gehalt des Samens an einem Körper basischer Natur zurückzuführen (Sinapin?).

Spaltungen des Sinigrins durch den Einfluss von chemischen Agentien.

Die von Will und Körner studirte Einwirkung von Silbernitrat und Baryumhydroxyd auf das Sinigrin liefert mit Rücksicht auf die um ein Molekül Wasser ärmere, von mir aufgestellte Formel desselben wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Glucosids. Das erneute Studium hat Folgendes ergeben:

Die Spaltung durch Silbernitrat verläuft nach der Gleichung:
 $C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + 2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3.$

Die Verbindung $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, das Senfölsilbersulfat, ist das Salz einer zweibasischen Säure: $C_4H_5NS_2O_4 \cdot H_2$, nicht eine Verbindung von Senföl mit Silbersulfat. In Ammoniakflüssigkeit ist dieselbe leicht löslich und verbindet sich dabei mit zwei Molekülen Ammoniak zu einer neuen, in Wasser schwer löslichen Verbindung $C_4H_5NS_2O_4 \cdot 2NH_3$, deren Abscheidung in sechsseitigen Prismen, bisweilen in wetzsteinförmigen Tafeln, in kurzer Zeit aus der Lösung erfolgt. Die freie Säure, der aus weiter unten zu erörternden Gründen

die Formel $C \begin{cases} \diagup O \cdot SO_2 \cdot OH \\ \diagdown S \cdot H \\ \diagup NC_3H_5 \end{cases}$ zuzuertheilen sein dürfte, ist nicht beständig; beim Versuche, sie mittels Salzsäure oder Schwefelwasserstoff

aus ihrem Silbersalz frei zu machen, zerfällt sie in Allylcyanid, Schwefel und Schwefelsäure. Die Versuche, durch Einwirkung von Jodmethyl den Dimethylester darzustellen, führten zu keinem greifbaren Resultat. Die Bildung eines flüchtigen Körpers von eigenartigem Geruch lässt das theilweise Entstehen des Esters vermuthen; das Auftreten von freier Schwefelsäure beweist andererseits den weitgehenden Zerfall.

War die Annahme richtig, dass die Säure eine SH-Gruppe an Kohlenstoff gebunden enthielt, so war anzunehmen, dass durch Einwirkung von Silbernitrat auf überschüssiges Sinigrin zunächst an dieser Stelle Silber eintreten würde. Aus der Natur des abgespaltenen Körpers konnte geschlossen werden, ob Kalium oder der Zuckerrest mit dem Schwefelatom in Verbindung steht. Der Versuch hat für letzteren entschieden. Die Reaction verläuft unter diesen Umständen nach der Gleichung:

1. $3 C_{10}H_{16}NK S_2 O_9 + 4 AgNO_3 + 2 H_2O = 2 C_4H_5NS_2Ag_2O_4 + 2 C_6H_{12}O_6 + 2 KNO_3 + 2 HNO_3 + C_{10}H_{16}NK S_2 O_9$.
2. $2 C_4H_5NS_2Ag_2O_4 + C_{10}H_{16}NK S_2 O_9 + KNO_3 + H_2O = 2 C_4H_5NS_2AgKO_4 + C_4H_5NS_2Ag_2O_4 + HNO_3 + C_6H_{12}O_6$.

Das Kaliumsilbersalz verbindet sich mit dem Silbersalz zu gleichen Molekülen zu einer leicht löslichen, nicht isolirbaren Verbindung.

Nach dem Verhalten gegen Silbernitrat zu urtheilen, ist die Formel des Sinigrins aufzulösen in: $C_4H_5NSO_4K \cdot S \cdot C_6H_{11}O_5$.

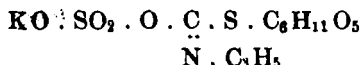
Dass das andere Schwefelatom sich im Sinigrinmolekül in Form der Schwefelsäure befindet, für diese Annahme spricht das Verhalten gegen Baryumhydroxyd. Will und Körner haben nachgewiesen, dass sich dabei leicht Baryumsulfat abscheidet. Es blieb die Frage zu beantworten, in welcher Weise wohl die Schwefelsäure gebunden sei. Darüber giebt das Verhalten gegen Chlorbaryum Aufschluss. Letzteres verursacht keine Fällung; erst bei anhaltendem Kochen findet allmählich die Abscheidung von Baryumsulfat statt. Dieses verschiedene Verhalten gegen Baryumsalz und gegen Baryumhydroxyd, ferner die Unbeständigkeit der freien Säure $C_4H_5NS_2O_4 \cdot H_2$ in wässriger Lösung sprechen dafür, dass sich die Schwefelsäure in dem Sinigrin in der Form einer Aetherschwefelsäure befindet, deren Kaliumsalz das Sinigrin ist. Die weitere Auflösung der Formel dürfte daher in folgender Weise stattzufinden haben: $C_4H_5N \begin{matrix} \text{O} \cdot SO_2 \cdot OK \\ \text{S} \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix}$.

Es bleibt nunmehr nur noch der zweiwerthige Rest C_4H_5N in seiner Constitution zu ermitteln, was hinsichtlich $C_3H_5 =$ Allyl keine Schwierigkeit haben kann.

Wegen der Bildung von Senföl ist ferner das Stickstoffatom mit dem Radikal Allyl in Beziehung zu bringen, sodass also dem Rest

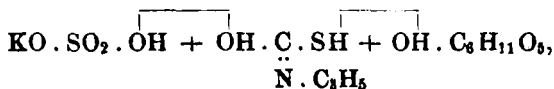
die Constitution $C_7H_5N:C$: zukommen muss, wobei allerdings das Auftreten von Cyan- und Rhodanallyl¹⁾ auffällig erscheinen muss.

Dem Sinigrin ist demnach die Constitutionsformel



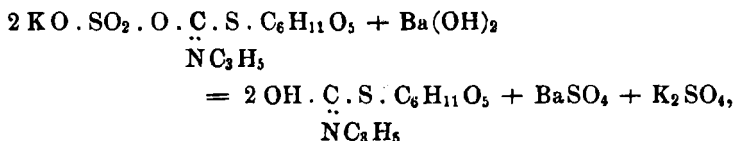
zuzuertheilen.

Zieht man nun in Betracht, dass der Schwefelsäurerest in der Form einer Aethersäure vorliegt, dass die Bildung einer derartigen Verbindung unter Austritt von Wasser erfolgt, dass ferner auch die Aetherificirung des Traubenzuckers durch Wasserabspaltung vor sich geht, so erhält man als hypothetische Grundsubstanz



die als eine Allyliminooxythiokohlensäure aufzufassen wäre. Diese besitzt keinen sauren Charakter mehr, da an Stelle des elektronegativen Sauerstoffes die elektropositive Allyliminogruppe eingetreten ist. Es kann daher die Bildung einer Aetherschwefelsäure nichts Auffallendes besitzen.

Das verschiedene Verhalten des Sinigrins gegen Baryumhydroxyd, je nachdem Sinigrin oder Baryumhydroxyd im Ueberschuss ist, wie es bereits von Will und Körner beobachtet wurde, spricht berechtigt für die angenommene Constitution. In beiden Fällen scheidet sich zwar Baryumsulfat ab, ausserdem aber wird, ist das Sinigrin im Ueberschuss, Senföl gebildet, im anderen Falle aber nicht. Die Reaction dürfte unter den erstgenannten Bedingungen nach der Gleichung verlaufen:



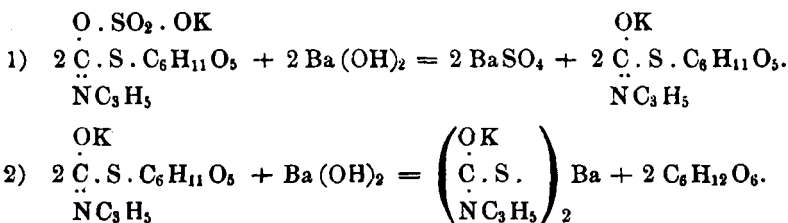
also in einer Verseifung der Aetherschwefelsäure bestehen. Die intermediär gebildete Verbindung ist aber wenig beständig und geht durch Hydrolyse unter Abspaltung von Zucker in $\overline{OH} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot SH$ über, welches als glykolartige Verbindung durch Wasserabspaltung zur Bildung von Senföl führt.

Im zweiten Fall hingegen tritt wahrscheinlich für das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe Kalium ein. Auch findet eine theil-

¹⁾ Schmidt, Ann. d. Chem. 207, 157.

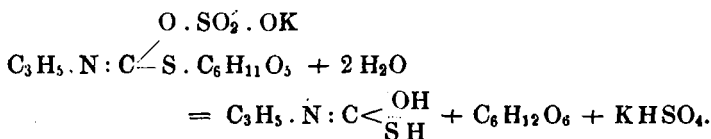
weise Abspaltung von Traubenzucker statt, für welchen Baryum ein treten mag, da einer derartigen Lösung das Baryum nicht völlig durch Kohlensäure entzogen werden kann.

Folgende Gleichungen mögen den Vorgang illustriren:



Zur Bestätigung der Constitution ist das Verhalten gegen Ammoniak untersucht worden; entsprach dieselbe der Annahme, so war es möglich, dass Ammoniak zu Allylguanidin führen konnte, oder aber, entsprechend der Bildung von Phenylthiourethan aus dem Oxäthylthiomethylester der Phenyliminothiokohlensäure, zu einem Abkömmling der Carbaminsäure. Das Ergebniss war eine nicht isolirbare organische Base von stark reducirenden Eigenschaften. Analoge Versuche mit dem weniger energisch wirkenden Anilin sollen noch ausgeführt werden.

Sollten diese Versuche auch nicht zu dem gewünschten Ziele führen, so kann doch nach obigen Ausführungen kein Zweifel darüber bestehen, dass die Abspaltung sowohl des Monokaliumsulfats als des Traubenzuckers unter dem Einfluss von Myrosin durch Hydrolyse stattfindet, dass also demgemäss zwei Moleküle Wasser in Wirkung treten:



Von diesen spaltet sich jedoch sofort ein Molekül wieder ab, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Kohlensäure und den Glykolen, welche die beiden Hydroxyle am selben Kohlenstoffatom besitzen, der Fall ist, wenn sie aus ihren Salzen resp. Estern und Aethern in Freiheit gesetzt werden. Hierdurch erklärt sich auch die Thatsache, dass bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge Myrosin aus dem Sinigrin freies Senföl nicht abscheidet.

Auch über die Art, wie das Radikal des Traubenzuckers an den Schwefel gebunden ist, sind Versuche angestellt worden. Einiges Licht konnte hierbei das Verhalten des Sinigrins gegen Phenylhydrazinacetat

liefern. War nicht das der Aldehydgruppe benachbarte Hydroxyl ätherificirt, so konnte das Sinigrin ein Osazon liefern. Es wurde aber nur das des Traubenzuckers erhalten. Die grosse Reaktionsfähigkeit dieses der Aldehydgruppe benachbarten Hydroxyls und die Abspaltung des Zuckers unter dem Einfluss des Reagenses lässt vermuthen, dass gerade dieses Hydroxyl bei der Esterbildung betheiligt ist.

417. J. Gadsamer: Ueber das Sinalbin.

[Mittheilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Das Sinalbin¹⁾ ist das Glucosid des weissen Senfsamens und kommt nur in diesem, nicht auch im schwarzen Senfsamen vor, gerade wie umgekehrt das Sinigrin nicht im weissen Senfsamen enthalten ist. Die bisherige Kenntniss über seine Zusammensetzung und Spaltung durch Myrosin und Metallsalze verdanken wir Will und Laubenheimer²⁾. Die von diesen Forschern ermittelte Formel $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$ enthält ebenfalls wie das Sinigrin noch ein Molekül Krystallwasser, welches aber hier ohne jede Zersetzung bereits über Schwefelsäure durch achtwöchentliches Trocknen ausgetrieben werden kann. Das lufttrockene Glucosid besitzt nach zahlreichem Analysenmaterial die Zusammensetzung $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$; von den fünf Molekülen Wasser werden vier mit Leichtigkeit abgegeben.

Eigenschaften: Feine, schwach gelbliche Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Lufttrocken besitzt es den Schmp. 83–84°, völlig wasserfrei 138.5–140°. Die wässrige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links; $[\alpha]_D = -8^{\circ}23'$. Die Drehung ist, entsprechend dem Zuckergehalt, genau dieselbe wie die des Sinigrins, so dass sich also für beide dasselbe molekulare Drehungsvermögen berechnet, nämlich

für Sinalbin ($C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + H_2O$; $M = 752$): $[M] = -63.17^{\circ}$,

» Sinigrin ($C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$; $M = 415$): $[M] = -63.08^{\circ}$.

Das optische Verhalten spricht ebenso wie das chemische bündig für die beiden Glucosiden gemeinschaftliche Constitution.

Durch Myrosin wird das Sinalbin in Sinalbinsenföl, Traubenzucker und Sinapinbisulfat zerlegt, ebenfalls, wie beim Sinigrin, unter Mitwirkung von zwei Molekülen Wasser, von denen das eine sofort wieder abgespalten wird: $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{25} + 2H_2O = C_7H_7O.NCS + H_2O + C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{24}NO_3.HSO_4$.

¹⁾ Ausführlicher Bericht ist im Arch. d. Pharm. 1897, 83–92 erschienen.

²⁾ Ann. d. Chemie 199, 150 ff.