

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

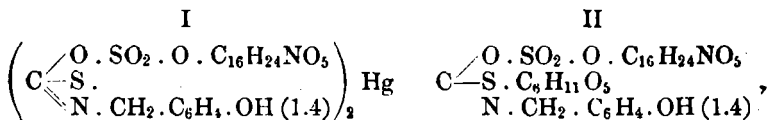
Das optische Verhalten spricht ebenso wie das chemische bündig für die beiden Glucosiden gemeinschaftliche Constitution.

Durch Myrosin wird das Sinalbin in Sinalbinsenöl, 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.

Durch Einwirkung von Quecksilberchlorid haben Will und Laubenheimer eine Quecksilberverbindung von nicht ganz constanter Zusammensetzung erhalten. Dieselbe wurde von mir durch Einwirkung von Quecksilberoxydsulfat und Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten. Sie besitzt die Zusammensetzung $(C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg$. Diese Verbindung entsteht durch Ersatz des Traubenzuckerradicals mittels Quecksilber, ist eine Oxydverbindung, und ihre Eigenschaften deuten mit Sicherheit darauf hin, dass sie sich von einer zwei-basischen Säure ableitet, deren eines Wasserstoffatom durch Sinapin, deren anderes durch $\frac{Hg}{2}$ ersetzt ist. Diese Verbindung stützt weiterhin die beim Sinigrin bereits ausgesprochene Meinung, dass der Traubenzucker in diesen Glucosiden an Schwefel gebunden ist. Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff wird Quecksilbersulfid ausgefällt, während die Säure, an Sinapin gebunden, zunächst im Wesentlichen unverändert bleibt. Chlorbaryum verursacht zunächst nur eine geringe Abscheidung der Schwefelsäure als Baryumsulfat, vollständig erst bei längerem Kochen. Demgemäss möchte ich dem Quecksilbersalz die Formel I, dem Sinalbin die Formel II zuerkennen,



zumal das Verhalten des Sinalbins gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd ganz dem des Sinigrins entspricht.

418. J. Gadamer: Ueber das Sinapin.

[Mittheilung aus dem pharmazeut.-chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Das Sinapin¹⁾ ist von Will und Laubenheimer als Spaltungsproduct des Sinalbins in Form des Bisulfats erkannt worden. Nach von Babo und Hirschbrunn²⁾ existirt diese Base als Rhodanid im weissen Senfsamen und zwar in zwei Modificationen, einer Eisen röthenden (also einem eigentlichen Rhodanid) und einer Eisen nicht röthenden. Beide Angaben sind irrig. Die Eisen röthende Modification kommt nicht als solche im weissen Senfsamen vor, sondern entsteht durch Zersetzung des Sinalbins und des Sinalbinsensäure. Die

¹⁾ Ausführlicher Bericht: Archiv d. Pharm. 1897, 92—102.

²⁾ Ann. d. Chem. 84, 10.