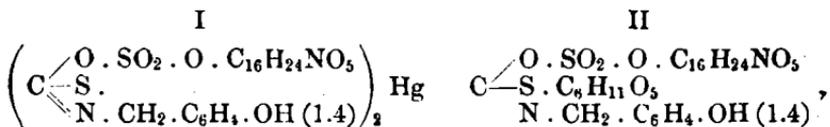


Durch Einwirkung von Quecksilberchlorid haben Will und Laubenheimer eine Quecksilberverbindung von nicht ganz constanter Zusammensetzung erhalten. Dieselbe wurde von mir durch Einwirkung von Quecksilberoxydsulfat und Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten. Sie besitzt die Zusammensetzung $(C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg$. 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 Sinalbinsenfüls. Die

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

²⁾ Ann. d. Chem. 84, 10.

Eisen nicht röthende Modification aber ist nichts anderes als Sinalbin, welches in seinen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit dem Sinapin-rhodanid besitzt; vor allem die charakteristische Reaction, nach dem Behandeln mit Alkalien Eisen zu röthen, giebt.

Hingegen enthält der schwarze Sensesamen Sinapin, und zwar geht dasselbe in die alkoholische Auskochung als Bisulfat, während Rhodanwasserstoff darin nicht nachzuweisen ist. Aus diesem Auszug wird das Sinapin als schwerlösliches Rhodanid durch Zusatz von überschüssigem Rhodankalium abgeschieden.

Das Sinapin ist, als ein Abkömmling des Cholins, eine quaternäre Base; es kommt derselben im freien Zustande die Formel $C_{16}H_{26}NO_3$ zu, ohne dass es jedoch möglich wäre, die Base selbst zu isoliren, da dieselbe leicht in ihre Componenten, Cholin und Sinapinsäure, zerfällt. Die Salzbildung geht natürlich unter Austritt von Wasser vor sich. Dem Rhodanid kommt daher die Formel $C_{17}H_{24}N_2SO_3$ oder $C_{16}H_{24}NO_3 \cdot SCN$ zu (und nicht wie von Babo und Hirschbrunn annehmen $C_{17}H_{26}N_2SO_3$), womit die Analysenergebnisse gut übereinstimmen.

Das Rhodanid krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, welches es leicht über Schwefelsäure verliert, aber auch ebenso schnell wieder aufnimmt. Gelblich weisse Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in den erwärmten Lösungsmitteln. Schmelzpunkt: 178° lufttrocken, 179° wasserfrei.

Ausser dem Rhodanid wurden noch folgende Salze dargestellt und analysirt:

Das Sinapinbisulfat: $C_{16}H_{24}NO_3 \cdot HSO_4 + 2H_2O$, Schmp. $126.5-127.5$
resp. $186-188^\circ$.

Neutrales Sinapinsulfat: $(C_{16}H_{24}NO_3)_2 \cdot SO_3 + 5H_2O$, Schmp. 193°
wasserfrei.

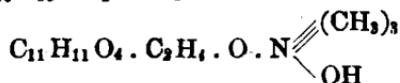
Sinapinbromid: $C_{16}H_{24}NO_3 \cdot Br + 3H_2O$, Schmp. $90-92^\circ$ resp.
 $107-115^\circ$.

Sinapinjodid (schwerlöslich): $C_{16}H_{24}NO_3 \cdot J + 3H_2O$, Schmp. $178-179^\circ$
wasserfrei.

Sinapinnitrat: $C_{16}H_{24}NO_3 \cdot NO_3 + 2H_2O$.

Das Chlorid konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Die Gold- und Platin-Salze waren sehr unbeständig (eintretende Reduction) und konnten nicht analysirt werden.

Die Constitution des Sinapins ist durch von Babo und Hirschbrunn so weit aufgeklärt, dass es als Ester des Cholins mit der Sinapinsäure aufzufassen ist. Nach der Gleichung $C_5H_{11}NO_2 + C_{11}H_{12}O_3 = C_{16}H_{23}NO_3 + H_2O$ kommt ihm also die Formel



zu. Die um ein Molekül Wasser ärmere Formel $C_{15}H_{17}NO_5$, welche bisher dem Sinapin zugeschrieben wurde, ist durch nichts gerechtfertigt. Die Spaltung des Sinapins erfolgt langsam bereits dann, wenn man die freie Base aus ihren Salzen abscheidet, schneller und glatter durch Kochen mit Barytwasser, wobei sich basisch sinapinsaures Baryum als citronengelber Niederschlag abscheidet.

419. J. Gadamer: Ueber Sinapinsäure.

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

(Eingegangen am 12. October.)

Nach den Untersuchungen v. Babo und Hirschbrunn's ¹⁾, die von Remsen und Coale ²⁾ fortgesetzt wurden, ist die Sinapinsäure, ein Spaltungsproduct des Sinapins, eine einbasische und zweiatomige Säure. Eine Kalischmelze lieferte Letzteren Pyrogallol, woraufhin die Säure von ihnen als Butylengallussäure angesprochen wurde, ohne dass dafür der sichere Nachweis geführt worden wäre.

Die Sinapinsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_5$, schmilzt bei $191-192^{\circ}$ und giebt mit Eisenchlorid eine schöne himbeerrothe Farbe.

Zur Bestätigung, dass die Säure einbasisch und zweiatomig sei, wurden der Aethylester und die Acetylsinapinsäure dargestellt.

Der Aethylester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. $80-81^{\circ}$, die ein Molekül Wasser enthalten. Die ermittelte Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{11}H_{11}O_4 \cdot OC_2H_5 + H_2O$.

Eine Acetylsinapinsäure ist bereits von Remsen und Coale dargestellt; jedoch ist von ihnen nicht der Eintritt von nur einer Acetylgruppe sicher bewiesen worden. Meine Acetylsinapinsäure schmilzt bei $181-187^{\circ}$, während Remsen und Coale 281° angegeben haben (vermuthlich ein Druckfehler). Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen wurde nach dem Verseifen mit Magnesiamilch durch Destillation der Essigsäure mit Wasserdämpfen ermittelt und ein Acetyl gefunden.

Die Sinapinsäure ist also einbasisch und zweiatomig.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

War die Sinapinsäure eine Butylengallussäure, so konnte sie durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in Gallussäure übergeführt werden. Jodwasserstoffsäure wirkt bereits unterhalb ihres Siedepunktes energisch

¹⁾ Ann. d. Chem. 84, 10 ff.

²⁾ Diese Berichte 17, Ref. 230.