

Salz. Die Analyse der hellbraunen Substanz ergab einen auffallend hohen Kohlenstoffgehalt.

Gef. C 79.74, H 4.94.

Aus Petroläther, in welchem die Substanz etwas löslich ist, scheidet sie sich in weissen, am Glase festhaftenden, moosartig verzweigten Krystallaggregaten aus, deren Anordnung oft lebhaft an die Alge *Cosmarium Botrytis* erinnert. Das Natriumsalz der krystallisirten Substanz schimmert schwach blau oder rein weiss.

Die mit Zinkchlorid versetzte Schmelze von Benzoïn und Resorcin war fast ganz in heißer Natronlauge löslich. Aus der erkalteten Lösung schied sich ein Natriumsalz in prachtvoll goldgelb schimmernden Blättchen aus. Mit Ausnahme der Farbe zeigte der Körper alle unangenehmen Eigenschaften des vorher beschriebenen.

In Natronlauge gelöst blieb in vorwiegender Menge der schon oben erwähnte, grün fluorescirende Körper.

Gegen Oxydationsmittel sind die angeführten Substanzen sehr empfindlich. Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt. Aus den farblosen Substanzen wurden durch Oxydation keine fluorescirenden Farbstoffe erhalten; die fluorescirenden Farbstoffe verlieren durch Oxydation die Fluorescenz.

Ich gedenke, durch Condensation von Resorcin mit Aldehyden und Ketonen in analoger Weise wie oben einerseits mit, andererseits ohne Chlorzink weiteres Material zu schaffen, um durch vergleichendes Studium der erhaltenen Körper eventuell Beiträge zur Beurtheilung der Beziehung zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution liefern zu können.

368. J. Gadamer: Ueber die ätherischen Oele und Glucoside einiger Kressenarten.

(Eingegangen am 12. August.)

In diesen Berichten¹⁾ habe ich seiner Zeit einen kurzen Bericht über die Glucoside des schwarzen und weissen Senfsamens publicirt. In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde dann der Nachweis erbracht, dass das ätherische Senföl der Meerrettigwurzel (*Cochlearia Armoracia*) mit dem Allylsenföl identisch ist und seine Entstehung ebenfalls der Spaltung des Sinigrins durch Myrosin verdankt²⁾. Im weiteren Verfolge des gesteckten Ziels wurde das ätherische Oel von *Cochlearia officinalis* untersucht³⁾, auf dessen optische Aktivität

¹⁾ Diese Berichte 30, II, 2322 u. 2327.

²⁾ Archiv d. Pharm. 1897, 577. ³⁾ Archiv d. Pharm. 1899, 92.

hier nur hingewiesen sein soll. Die Versuche, das Glucosid, welches dem Löffelkrautöl zu Grunde liegt, darzustellen, waren indessen erfolglos, selbst Spaltungsproducte konnten bisher nicht gewonnen werden, obwohl über die Existenz eines dem Sinigrin entsprechenden Glucosides in dem Löffelkrautöl kein Zweifel sein konnte.

Ein geeigneteres Material zur Fortführung der mit den oben citirten Arbeiten begonnenen Untersuchungen boten verschiedene Kressenarten, deren senföllartiger Geruch bereits A. W. Hofmann zur Untersuchung eingeladen hatte. A. W. Hofmann's Arbeiten, welche sich auf das Oel von *Tropaeolum majus*¹⁾, *Nasturtium officinale*²⁾ und *Lepidium sativum*³⁾ erstreckten, förderten jedoch die überraschende Thatsache zu Tage, dass die ätherischen Oele dieser Pflanzen keine Senföle, sondern Nitrile seien, die sich von den erwarteten Senfölen nur durch das Fehlen des Schwefels unterschieden. In *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum* fand A. W. Hofmann anstelle des erwarteten Benzylsenföls das Benzylcyanid, in *Nasturtium officinale* das nächst höhere Homologe, das Phenyläthylencyanid oder Phenylpropionitriol. Den Gedanken, dass diese Nitrile erst durch Zersetzung der primär vorhandenen Senföle entstanden sein könnten, weist A. W. Hofmann⁴⁾ durch eine scheinbar einwandfreie Argumentation zurück.

Dass A. W. Hofmann trotz alledem das Opfer eines Irrthums geworden ist, habe ich für das *Tropaeolum*-öl vor Kurzem nachgewiesen⁵⁾. Die Untersuchung von *Lepidium sativum* und *Nasturtium officinale*, zu der sich noch die von *Barbaraea praecox* gesellt hat, ist nunmehr auch soweit beendet, dass ein kurzer, die Kressenöle zusammenfassender Bericht gegeben werden kann. Die ausführliche Mittheilung wird binnen Kurzem im »Archiv der Pharmacie« erscheinen.

I. *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum*.

a) Das ätherische Öl.

Die ätherischen Öle von *Tropaeolum majus*, der Kapuzinerkresse, und von *Lepidium sativum*, der Gartenkresse, sind identisch, und zwar bestehen dieselben ihrer Hauptsache nach aus Benzylsenföl. Sie wurden dargestellt durch Destillation des innig zerkleinerten frischen Krautes mit Wasserdämpfen. Das trübe Destillat enthielt zahlreiche Oeltröpfchen und besass einen intensiven Kressengeruch. Durch Aussalzen mit Kochsalz und Ausschütteln mit Aether wurde das Öl isolirt. Die Hauptmenge desselben siedet zwischen 243 und 247°

¹⁾ Diese Berichte 7, 518.

²⁾ Diese Berichte 7, 520.

³⁾ Diese Berichte 7, 1293.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 522.

⁵⁾ Archiv d. Pharm. 1899, 111.

(uncorr.) unter theilweiser Zersetzung, wie der auftretende starke Cyangeruch beweist. Ausser Benzylsenföl sind stets wechselnde Mengen Benzylcyanid beigemengt, wie ja auch das naturelle Allylsenföl stets kleinere oder grössere Quantitäten des Allylcyanids enthält. Der Gehalt an Benzylcyanid ist im Wesentlichen abhängig von dem Grade der Zerkleinerung des Ausgangsmaterials; je weniger weitgehend dieselbe ist, desto höher ist der Gehalt an Benzylcyanid. Die Erklärung hierfür liegt in der Thatsache, dass die ätherischen Oele der beiden Pflanzen nicht als solche in denselben enthalten sind, sondern in der Form von Glucosiden, die erst unter dem Einfluss eines Fermentes, des Myrosins, Senföl liefern. Glucosid und Ferment befinden sich aber in getrennten Räumen, ob in verschiedenen Zellen oder in verschiedenen Organen ein und derselben Zelle, bleibt dahingestellt¹⁾.

Die Glucoside selbst sind leicht zersetzblich und bilden namentlich bei Gegenwart freier Säuren beim Erhitzen mit Wasser Benzylcyanid. Reines Benzylsenföl kann daher nur danu gewonnen werden, wenu die Berührung des Glucosides mit dem Ferment eine vollkommene ist. Selbst durch Zermahlen der Pflanzenteile ist dies nur theilweise erreichbar. Bei der Destillation der ganzen Pflanzenteile wird naturgemäss im Wesentlichen nur Benzylcyanid gebildet. Offenbar ist das von A. W. Hofmann untersuchte Oel auf letztere Weise dargestellt worden, und es findet hierdurch sein auffälliger Befund eine natürliche Erklärung. Die Identität des untersuchten ätherischen Oeles mit Benzylsenföl wurde durch die Ueberführung in den Thioharnstoff bewiesen, der bei 162—163° (uncorr.) schmolz und nach C₈H₁₀N₂S zusammengesetzt war.

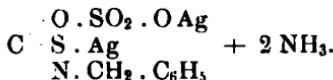
b) Das Glucosid.

Wie die ätherischen Oele sind auch die Glucoside von Tropaeolum majus und Lepidium sativum mit aller Wahrscheinlichkeit identisch. Der exacte Beweis dafür konnte bisher deswegen nicht erbracht werden, weil die Glucoside selbst noch nicht gewonnen werden konnten. Für die Identität spricht jedoch die vollständige Uebereinstimmung der Spaltungsproducte in allen ihren Eigenschaften. Die Glucoside sind anscheinend von geringer Krystallisationsfähigkeit, da syrupöse Extracte, die 25 und mehr Prozent des Glucosides enthielten, eine Krystallbildung bisher nicht beobachteten liessen. Das Verhalten gegen Silbernitrat gab jedoch ein Mittel an die Hand, einen Einblick in die Natur des Glucosides zu gewinnen.

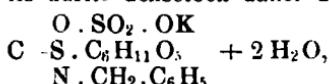
¹⁾ Ich vermuthe, dass das Glucosid als salzartiger Körper im Zellsaft der Vacuolen, das Ferment als Eiweisskörper im Protoplasten enthalten ist. Der exacte Beweis dafür kann natürlich nur von einem Botaniker von Fach erbracht werden.

Auf die Methode, welche zur Gewinnung der Glucoside selbst angewendet wurde, soll hier nicht näher eingegangen werden. Es möge der Hinweis genügen, dass alle bei den früheren Arbeiten gemachten Erfahrungen im vollsten Maasse ausgenützt wurden und dass als Ausgangsmaterial der Samen verwendet wurde.

Zur Darstellung der Silberverbindung wurde eine wässrige Lösung des Extractes tropfenweise mit Silbernitrat versetzt. Der zunächst entstehende Niederschlag löste sich anfänglich beim Umschütteln wieder auf. Mit dem Silberzusatz wurde aufgehört, als der allmählich bestehen bleibende Niederschlag eine weitere Vermehrung nicht mehr erfuhr. Zur Untersuchung war dieses Salz direct nicht geeignet, da es, ausser anderen Verunreinigungen, nicht unerhebliche Mengen von Chlorsilber enthielt. Das beim Sinigrin erprobte Verfahren bewährte sich auch hier. In Ammoniakflüssigkeit löste sich das Silbersalz momentan auf, um sich nach wenigen Augenblicken unter Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak als gut krystallirter Körper wieder auszuscheiden, der in Ammoniak nicht mehr löslich war. Das durch wiederholte Ueberführung in das ammoniakfreie Salz mittels Salpetersäure und darauf folgende Zurückverwandlung in die Ammoniakverbindung gereinigte Präparat besass die Zusammensetzung $C_8H_{13}N_3Ag_2S_2O_4$ oder



Diese Verbindung ist sehr beständig und gibt Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nicht ab. Sie ist durchaus analog der Ammoniaksilberverbindung, welche aus dem Sinigrin gewonnen wurde, und gleicht derselben in ihrem ganzen Verhalten, sodass eine Detaillirung nicht nötig erscheint. Da das glucosidhaltige Extract ferner reichliche Mengen von Kalium enthält, bei ungeeigneter Behandlung auch grössere Mengen von Kaliumsulfat in demselben gebildet werden, halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass auch die Glucoside von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum*, wie das Sinigrin, Kaliumverbindungen sind. Es dürfte denselben daher die Formel:



zuzuertheilen sein.

Was die Nomenclatur anbetrifft, so habe ich für dies Glucosid den Namen »Glucotropaeolin« vorgeschlagen. Die Säure, deren Kaliumsalz das Glucotropaeolin ist, möge Glucotropaeolinsäure, die Säure endlich, deren Silbersalz vorstehend beschrieben ist, Tropaeolin-säure genannt werden. Bezuglich der Nomenclatur des Sinigrins und Sinalbins und ihrer Spaltungsproducte sei auf die im »Archiv der Pharmacie« 1899, Seite 119 und 120 gemachten Angaben verwiesen.

II. *Nasturtium officinale* und *Barbaraea praecox*.

a) Das ätherische Oel.

Die ätherischen Oele von *Nasturtium officinale* — der Brunnenkresse — und *Barbaraea praecox* — der Winterkresse — sind ebenfalls mit einander identisch und sind als Phenyläthylensöl aufzufassen von der Formel: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CS$. Für die Darstellungsweise gilt dasselbe, was für die Oele von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum* oben mitgetheilt wurde. In der nämlichen Weise, wie dort, erklärt es sich, warum A. W. Hofmann aus *Nasturtium officinale* nur Phenylpropionitril erhalten hat.

Das ätherische Oel der überschriftlich genannten Pflanzen wurde als Phenyläthylensöl durch die Ueberführung in den Thioharnstoff erkannt, dessen Schmelzpunkt bei $135-136^{\circ}$ (Bertram und Walbaum 137⁰¹) lag und dessen Analyse zu der Formel $C_9H_{12}N_2S$ führte.

b) Das Glucosid.

Die zur Darstellung der mit einander identischen Glucoside angewandte Methode war die nämliche, wie bei *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum*; auch hier diente als Ausgangsmaterial der reife Samen der beiden Pflanzen. Der Erfolg war kein besserer, obwohl die gereinigten, syrupösen Extracte über 35 pCt. des Glucosides enthielten.

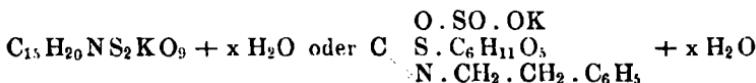
Die Silberverbindungen führten, wenn auch auf etwas anderem Wege, wiederum zur Erkenntniss der Natur des Glucosides. Die wässrige Lösung des Extractes verhielt sich gegen Silbernitrat genau so, wie vorher für *Tropaeolum majus* etc. geschildert wurde. Der Niederschlag, welcher aus Chlorsilber und nasturtiinsaurem Silber, wie die Verbindung genannt werden soll, bestand, löste sich nach dem Absaugen ebenfalls leicht in Ammoniak auf und gab namentlich auf Zusatz von starkem Salmiakgeist binnen kurzer Zeit gut krystallisierte Ausscheidungen, die im Wesentlichen analog den oben beschriebenen Ammoniaksilberverbindungen zusammengesetzt waren. Immerhin waren nicht unbedeutende Verschiedenheiten zu beobachten, die das Salz, wie zahlreiche Analysen bewiesen, ungeeignet zur Charakterisirung des ursprünglichen Glucosides machten.

Erstens ist das angelagerte Ammoniak, welches ebenfalls zwei Moleküle beträgt, nur lose gebunden, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn nicht ganz, so doch uaher vollständig wieder abgegeben wird. Zweitens wird bei dem Auflösen des Silber-nasturtiats in Ammoniak selbst bei Gegenwart überschüssigen Silber-nitrats stets ein Theil des Silbers durch Ammonium ersetzt. Die dritte Verschiedenheit gab eine bequeme Methode an die Hand, die ursprünglich sich abscheidende Verbindung, das Silber-nasturtiat, in

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie, 50, 555-561.

völlig reinem Zustande zu gewinnen. Bei Gegenwart von Ammoniumnitrat löst sich nämlich das Silbernasturtiat in Ammoniak zwar ebenfalls leicht auf, hingegen erfolgt nicht eine Abscheidung des krystallisierten Ammoniaksilbernasturtiates aus dieser Lösung. Die so dargestellte, leicht filtrirbare Lösung lieferte nach Zusatz von Silbernitrat beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen rein weissen Niederschlag von der Formel, $C_9H_9N\text{Ag}_2S_2O_4 + 2H_2O$. Eines der beiden Moleküle Krystallwasser wird schon beim Liegen an der Luft abgegeben, während das zweite selbst über Schwefelsäure gebunden bleibt. Dieses Verhalten erinnert wiederum an das bei dem »inigrinsauren Silber« beobachtete, welches ebenfalls zwei Moleküle Wasser enthält, von denen nur eines über Schwefelsäure weggeht.

Da die Extracte, welche aus *Nasturtium officinale* und *Barbaraea praecox* dargestellt wurden, ebenfalls reichlich Kalium und bei ungeeigneter Behandlung Kaliumsulfat enthielten, dürften auch die in diesen Pflanzen vorkommenden Glucoside als Kaliumsalze aufzufassen sein. Man wird deshalb kaum fehlgehen, wenn man ihnen die Formel,

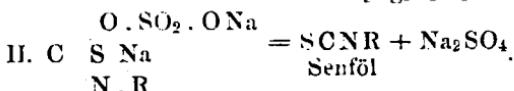
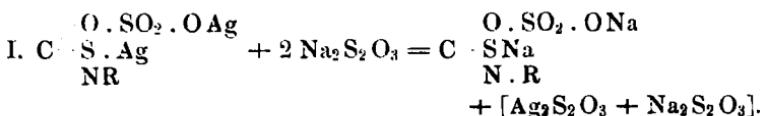


zuertheilt.

Entsprechend der bei *Tropaeolum majus* gewählten Nomenklatur soll das Glucosid als Gluconasturtiin, die demselben zu Grunde liegende Säure als Gluconasturtiinsäure und die Säure endlich, von der sich das Silbersalz ableitet, als Nasturtiinsäure bezeichnet werden.

Zum Schluss möge noch das Verhalten der Silberverbindungen gegen Natriumthiosulfat eine Erwähnung finden, da dasselbe ineines Erachtens eine weitere Stütze für die von mir aufgestellten Constitutionsformeln bedeutet. Die Silberverbindungen lösen sich nämlich beim Schütteln mit überschüssigem Natriumthiosulfat zunächst klar auf, unter gleichzeitiger Entwicklung des betreffenden Senföls. Die nach einiger Zeit auftretende geringe Abscheidung braunschwarzer Flocken dürfte auf eine Zersetzung des Silberthiosulfates zurückzuführen sein. Durch Schütteln mit Aether lässt sich das Senföl leicht gewinnen.

Die Reaction verläuft anscheinend nach folgenden Gleichungen:



Das zunächst gebildete Natriumsalz dürfte deswegen nicht beständig sein, weil die Gruppe SH in der Säure, C $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SH} \\ \diagup \\ \text{NR} \end{array}$, nur schwach elektronegativen Charakter bei der Nachbarschaft der elektropositiven stickstoffhaltigen Gruppe besitzen kann.

Pharmaceutisch-chemisches Institut der Universität Marburg.

869. Paul Ehrlich und Franz Sachs:
Ueber Condensatio[n]en von aromatischen Nitrosoverbindungen
mit Methylenlderivaten.
 (Erste Mittheilung.)
 [Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]
 (Eingegangen am 14. August.)

Ende vorigen Jahres¹⁾ hatten wir in einer Arbeit über das Condensationsprodukt aus Flavindulin und Desoxybenzoïn als Vertreter einer neuen Farbstoffklasse berichtet. Es handelte sich damals um eine Reaction, die, wie sich inzwischen herausgestellt hat, für die Azoniumbasen allgemein gültig ist; diese sind nämlich in Folge ihres *p*-Chinoncharakters befähigt, sich mit Methylenverbindungen in der Art zu condensiren, dass die Methylengruppe in den Kern mit einfacher oder doppelter Bindung eingreift. Kurz vorher waren die interessanten Mittheilungen von Möblau²⁾ über die Condensation von Chinonen mit Benzhydrol, sowie von Liebermann³⁾ über Reactionen, die sich zwischen Chinonen und Indonen einerseits und Verbindungen der Malonsäuregruppe andererseits abspielen, erschienen. Da es wahrscheinlich war, dass außer den Azoniumbasen und den Chinonen sich auch andere *p*-chinoide Körper ähnlich verhalten würden, versuchten wir die aromatischen Nitrosoverbindungen, die sich ja in vielen Fällen wie wahre *p*-Chinone verhalten, in dieser Weise zur Reaction zu bringen.

Die Condensation gelang auch überraschend leicht: das Resultat war aber ein ganz anderes, als erwartet wurde. Die aus der Vereinigung von Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid erhaltene Verbindung erwies sich nämlich als sauerstofffrei. Ferner ergab die Analyse, dass der neue Körper aus je einem Molekül der Componenten

¹⁾ Diese Berichte 31, 3073.

²⁾ Diese Berichte 31, 2351.

³⁾ Diese Berichte 31, 2903; 32, 260, 916.