

**346. Wilhelm Schneider und Ludwig A. Schütz:  
Untersuchungen über Senfölglykoside. II: Glucocheirolin.**

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

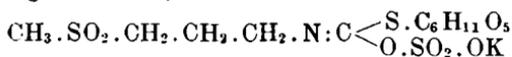
(Eingegangen am 8. August 1913.)

Vor einiger Zeit berichteten Schneider und Lohmann<sup>1)</sup> über Versuche zur Isolierung eines Senfölglykosides aus dem Goldlacksamen, das in ihm als Muttersubstanz des aus diesem Samen in reichlichen Mengen darstellbaren Sulfon-senföls Cheirolin vorhanden sein mußte. Es gelang damals tatsächlich, ein rohes, amorphes Pulver zu gewinnen, dessen Untersuchung mit Sicherheit die Anwesenheit eines Glykosids ergab, aus dem sich durch Myrosin Cheirolin abspalten ließ, und das als weitere Bestandteile Traubenzucker, Schwefelsäure und Kalium enthielt. Dieses untersuchte Produkt enthielt aber höchstens 50 % des gesuchten Glykosids.

Wir haben die Bemühungen, das Cheirolin-glykosid rein darzustellen, inzwischen fortgesetzt, und nach zahlreichen Versuchen ist es uns auch gelungen, dieses Ziel zu erreichen:

Das Glucocheirolin<sup>2)</sup>, wie wir die Verbindung benennen wollen, besitzt die Zusammensetzung  $C_{11}H_{29}O_{11}NS_2K + H_2O$  und stellt ein vollkommenes Analogon des Sinigrins (myronsaures Kalium) dar. Durch das in den Cruciferen verbreitete Enzym Myrosin wird es glatt unter Bildung von Cheirolin zerlegt; beim Kochen in salzsaurer Lösung in Anwesenheit von Bariumchlorid spaltet es allmählich quantitativ ein Molekül Schwefelsäure ab, und mit Silbernitrat liefert es in wäßriger Lösung unter Abspaltung von einem Molekül Glucose eine dem Senfölsilbersulfat analoge Silberverbindung, das schon aus dem rohen Produkt von Schneider und Lohmann isolierte Cheirolin-Silbersulfat. Diese Verbindung krystallisiert in der Zusammensetzung  $C_5H_9O_2NS_2, Ag_2SO_4 + H_2O$  und liefert beim Kochen mit wäßrigen Lösungen von Chloriden glatt Cheirolin.

Auf Grund aller dieser Reaktionen kann man dem Glucocheirolin eine analoge Konstitution zuweisen, wie sie Gadamer für das Sinigrin wahrscheinlich gemacht hat, und die sich durch die Formel



<sup>1)</sup> Erste Abhandlung siehe W. Schneider und W. Lohmann, B. 45, 2954 [1912]. Über weitere Einzelheiten vergl. die im Frühjahr 1914 erscheinende Dissertation von L. A. Schütz, Jena.

<sup>2)</sup> Die Benennung soll sich an die von Gadamer für die bisher noch nicht isolierten Senfölglykoside Glucotropäolin und Gluconasturtiin anschließen. Gadamer, Ar. 237, 111, 507 [1899].

wiedergeben läßt. Das Glucocheirolin ist neben Sinigrin und Sinalbin erst das dritte rein isolierte Glykosid, das durch Myrosin hydrolysiert wird.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung von Glucocheirolin.

Zur Gewinnung von rohem Glykosid aus dem Goldlacksamen wurde das von Schneider und Lohmann beschriebene Extraktionsverfahren mittels über Natrium destillierten Alkohols beibehalten, nur wurde die Extraktion bis zur Erschöpfung des Samenpulvers ausgedehnt. Es wurde mit einer bestimmten Menge Alkohol so lange extrahiert, bis der Extrakt in der Siedehitze eben eine Trübung aufwies. Darauf wurde die Extraktion mit einer neuen, gleich großen Alkoholmenge fortgesetzt bis auch diese heiß gesättigt war, und so wurde fortgefahren bis keine Sättigung des Extraktionsmittels auch bei lange ausgedehnter Extraktion zu erzielen war. Die Extrakte schieden das rohe Glykosid beim Erkalten als hygroskopische Pulver ab, die zunächst einzeln gesammelt und auf ihren Gehalt an Kalium, Schwefel und Stickstoff geprüft wurden. Die Ausbeuten und Zusammensetzungen der einzelnen Fraktionen ergeben sich aus folgender Tabelle:

240 g entfetteter und getrockneter Samen (= ca. 370 g frischem Samen)  
extrahiert mit je 1600 ccm absolutem Alkohol.

Fraktion	Extraktions- dauer Stdh.	Ausbeute g	K %	S %	N %	K : S : N
I.	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4.4	2.72	8.16	3.24	1 : 3.66 : 3.01
II.	12	3.6	4.53	13.00	2.44	1 : 3.50 : 1.50
III.	17	3.0	5.90	14.96	3.00	1 : 3.09 : 1.42
IV.	24	1.7	6.46	16.14	2.75	1 : 3.05 : 1.22
V.	29	1.6	7.00	16.37	3.14	1 : 2.85 : 1.25
VI.	48	1.1	7.28	15.02	2.78	1 : 2.52 : 1.07
VII.	56	0.2	15.20	—	—	—

Durch fortgesetzte Extraktion kann man also aus dem Goldlacksamen glykosidhaltige Produkte gewinnen, die weit mehr Schwefel enthalten als das von Schneider und Lohmann untersuchte, dessen Schwefelgehalt nur etwa 10 % betrug. Bei den schwefelreichsten Fraktionen IV, V und VI nähert sich das Verhältnis der 3 Elemente Kalium, Schwefel und Stickstoff auch schon auffällig dem im reinen Glykosid, wie früher auseinandergesetzt, zu erwartenden 1 : 3 : 1. Es ist also auch anzunehmen, daß sie erheblich reicher an Glykosid sind.

Auch zur Darstellung größerer Mengen des Rohglykosids eignet sich das beschriebene Verfahren gut (im Laufe der Arbeit wurden insgesamt etwa 10 kg entfetteten Samens verarbeitet). Nur muß man bei Verwendung großer Extraktionsapparate (die bis zu 1 kg Samen auf einmal fassen) wegen der Schwerlöslichkeit des Glykosids in Alkohol dafür sorgen, daß die vom Alkohol durchdrungene Samenmasse durch eine geeignete Heizvorrichtung immer auf einer Temperatur erhalten wird, die nicht wesentlich unter dem Siedepunkt des Alkohols liegt.

Alle Versuche, aus den schon ziemlich hochwertigen Rohprodukten durch Behandlung mit irgend einem Lösungsmittel ein reines, kristallisiertes Glykosid zu erhalten, schlugen völlig fehl.

Die Reindarstellung glückte erst nach Entfernung der noch beigemengten Verunreinigungen durch Behandlung der wäßrigen Lösung des Rohglykosids mit Bleioxyd und darauf mit Bleiessig. Von vornherein war zwar die Verwendung von Bleiessig bedenklich, da es ähnlich wie andere Schwermetallsalze (Silbernitrat und Quecksilberchlorid) zersetzend auf Senfölglykoside wie Sinigrin einwirkt. In der Tat wurde später beobachtet, daß eine Lösung des reinen Glucocheirolins auf Zusatz von Bleiessig allmählich eine weiße, schwefelhaltige Bleiverbindung abscheidet. Arbeitet man jedoch rasch und mit nicht zu großem Überschuß an Bleisalz, so sind die Verluste an Glykosid nicht allzu groß.

41 g rohes Glykosid (Gemisch verschiedener Fraktionen) wurde in 1 l Wasser 15 Minuten mit 50 g Bleioxyd geschüttelt. Das etwas heller gefärbte Filtrat wurde mit Bleiessiglösung versetzt, bis eine Probe auf weiteren Zusatz keine sofort auftretende Trübung mehr gab. Es wurde rasch vom gelben Bleisalz-niederschlag abgesaugt, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung im Vakuum vom Schwefelwasserstoff befreit. Die nur wenig gefärbte, schwach essigsäure Lösung wurde jetzt mit Kalilauge vorsichtig genau neutralisiert und im Vakuum auf etwa 100 ccm eingecngt. Diese konzentrierte Glykosidlösung wurde in 2 l absolutem Alkohol langsam unter kräftigem Umschütteln eingetropft. Dabei schied sich das Glykosid in gelblichen, amorphen Flocken ab, deren Menge 23.8 g betrug. 20 g des trocknen, zerriebenen Pulvers wurden nun in 2 kg siedenden 90-prozentigen Alkohol allmählich eingetragen und die trübe Lösung 2 Std. lang unter Rückfluß gekocht. Die hiernach klar gewordene Lösung wurde heiß von einem am Boden haftenden, im wesentlichen aus Traubenzucker bestehenden Harz abfiltriert, worauf sich bei langsamem Erkalten auf Zimmertemperatur alsbald das Glykosid zunächst als ölige Emulsion abschied, die nach einiger Zeit — wenn nötig nach Animpfen — kristallisierte. Die gelblichen Krystalle wurden in gleicher Weise noch einmal aus 1.5 kg 90-prozentigem Alkohol unter Beifügung von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Es wurden so 8.3 g völlig farblose Krystalle erhalten. Aus den alkoholischen

Mutterlaugen ließen sich durch Einengen und abermaliges Umkrystallisieren noch weitere 2 g gewinnen. Die Verwendung von Tierkohle zur Entfärbung des Präparates ist unbedenklich, wenn man nicht lange mit ihr kocht; die wäßrige Lösung des so gereinigten Präparates bleibt auf Zusatz von Bariumchlorid in der Kälte auch bei längerem Stehen völlig klar.

Das Glucocheirolin krystallisiert mit einem Mol. Krystallwasser, das ähnlich wie im Sinigrin sehr fest haftet und erst nach mehrstädigem Erhitzen im Vakuum von 15 mm über Phosphorpentoxyd auf 98° (Wasserdampf) entweicht. Die Analyse führt zu der Formel  $C_{11}H_{20}O_{11}NS_3K + H_2O$ . Das Glykosid krystallisiert aus 90-prozentigem Alkohol in farblosen Nadelchen, die kaum noch hygroskopisch sind und bei 158—160° schmelzen. Es ist im Gegensatz zu dem bitter schmeckenden Sinigrin völlig geschmacklos. In Wasser löst es sich spielend leicht, in absolutem Alkohol nur in der Siedehitze spurenweise. In allen andern Solvenzien löst es sich nicht. Es ist optisch linksdrehend, und zwar wurde beobachtet in wäßriger Lösung  $[\alpha]_D^{27} = -21.09^\circ$  bis  $21.56^\circ$  1).

Drehung im 2-dm-Rohr bei 27°

für  $c = 4.892$  . . .  $\alpha = -2.11^\circ$   $[\alpha]_D^{27} = -21.56^\circ$

»  $c = 4.031$  . . .  $\alpha = -1.70^\circ$   $[\alpha]_D^{27} = -21.09^\circ$

I. 0.2968 g krystallisiertes Glucocheirolin verloren beim Erhitzen auf 98° unter 12 mm Druck nach 48 Stunden 0.0107 g. — II. 0.5452 g verloren bei 98° und 14 mm nach 47 Stunden 0.0196 g.

$C_{11}H_{20}O_{11}NS_3K + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.64.

Gef. » I. 3.61, II. 3.59.

Das entwässerte Glucocheirolin gab folgende Analysenwerte:

0.2880 g Sbst.: 0.2938 g  $CO_2$ , 0.1152 g  $H_2O$ . — 0.1831 g Sbst.: 0.2749 g  $BaSO_4$ . — 0.4513 g Sbst.: 0.0828 g  $K_2SO_4$ .

$C_{11}H_{20}O_{11}NS_3K$ . Ber. C 27.65, H 4.22, S 20.15, K 8.19.

Gef. » 27.82, » 4.47, » 20.05, » 8.23.

1) Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Drehungsvermögen des Sinigrins, das Gadamer zu  $[\alpha]_D^{20} = -15^\circ 13'$  bis  $15^\circ 43'$  fand, zur Kontrolle neu bestimmt. Das verwendete Sinigrin stammte von der Firma Merck in Darmstadt. Es war offenbar nicht absolut rein, denn es roch etwas nach Buttersäure und war ganz schwach gelblich gefärbt. Es wurde beobachtet  $[\alpha]_D^{26} = -16.89^\circ$  ( $l = 2$ ,  $c = 4.736$ ,  $\alpha = -1.60^\circ$ ). Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war das Präparat farb- und geruchlos, schmolz bei 127°, und seine wäßrige Lösung gab mit Bariumchlorid keine Trübung. Dieses Präparat lieferte für das spezifische Drehungsvermögen den Wert  $[\alpha]_D^{27} = -17.62^\circ$  ( $l = 2$ ,  $c = 5.22$ ,  $\alpha = -1.84^\circ$ ).

Das krystallwasserhaltige Präparat gab folgende Analysenwerte:

I. 0.4751 g Sbst.: 12.0 ccm N (23°, 746 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.2318 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0834 g Sbst.: 0.0152 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

II. 0.5316 g Sbst.: 13.0 ccm N (24°, 745 mm). — 0.1533 g Sbst.: 0.2143 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4482 g Sbst.: 0.0778 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>NS<sub>3</sub>K + H<sub>2</sub>O. Ber. N 2.83, S 19.41, K 7.89.

Gef. I. » 2.86, » 19.90, » 8.18.

» II. » 2.76, » 19.20, » 7.79.

### Einwirkung von Salzsäure und Bariumchlorid.

0.8709 g Glucocheirolin wurden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 1 g Bariumchlorid und 3 ccm konzentrierter Salzsäure bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwicklung gekocht (ca. 10 Stunden lang). Die Menge des abgeschiedenen Bariumsulfats betrug 0.4088 g.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>NS<sub>3</sub>K + H<sub>2</sub>O. Ber.  $\frac{1}{3}$  S 6.47. Gef.  $\frac{1}{3}$  S 6.45.

### Einwirkung von Silbernitrat.

0.7389 g Glucocheirolin wurden in ca. 30 ccm Wasser mit 5 g einer 20-prozentigen Silbernitratlösung versetzt. Nach etwa 2 Minuten begann die Abscheidung eines weißen, mikrokristallinen Niederschlages, der sich langsam vermehrte. Nach zehn Stunden wurde von der klaren überstehenden Lösung abfiltriert. Im Filtrat ließ sich Glucose mit Hilfe von Phenylhydrazin als Glucosazon (Schmp. 205°) nachweisen. Die Menge des abgeschiedenen Silbersalzes betrug 0.7416 g (berechnet 0.7590 g). Die Verbindung ist im Gegensatz zum Allylsenfölsilbersulfat in kaltem Wasser etwas, in kochendem beträchtlich löslich. Läßt man das Silbernitrat auf eine verdünntere Lösung des Glykosids einwirken, so entsteht zunächst gar keine Abscheidung, sondern die Lösung erstarrt bei ruhigem Stehen nach etwa 3—5 Stunden zu einer vollkommen gleichmäßigen, durchsichtigen, schwach opalisierenden Gallerte. Überläßt man die Gallerte ruhig sich selbst, so bilden sich in ihr allmählich einzelne Kryställchen, die als Zentren für weitere Krystallisation dienen, indem sie die Gallerte in ihrer Nachbarschaft sozusagen aufzehren. Nach etwa einem Tage ist die Gallerte völlig verschwunden, und an ihrer Stelle findet man nur krystallisiertes Silbersalz unter einer klaren wäßrigen Flüssigkeit. Der Vorgang soll unter dem Ultramikroskop noch näher untersucht werden, da er von kolloidchemischem Interesse sein dürfte.

Das krystallisierte Cheirolin-Silbersulfat bildet feine, federförmige Nadelchen, die ebenso wie das aus konzentrierteren Lösungen erhaltene mikrokristalline Pulver sich bei 154° unter Schwärzung zersetzen. Es ist recht beständig, nur im direkten Sonnenlicht färbt es sich allmählich violett, dann schwarz. Ebenso wie das Allylsenföls-

Silbersulfat enthält es 1 Molekül Krystallwasser. Die Zusammensetzung des mikrokrystallinisch abgeschiedenen (I) ist dieselbe wie die der Krystalle (II).

I. 0.1595 g Sbst.: 0.0903 g AgCl, 0.2219 g BaSO<sub>4</sub>. — II. 0.2338 g Sbst.: 0.1314 g AgCl, 0.3230 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>NS<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. S 18.90, Ag 42.39.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>NS<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>. » » 19.59, » 43.94.

Gef. I. » 19.11, » 42.56.

» II. » 18.98, » 42.30.

Das Cheirolin-Silbersulfat löst sich sehr leicht in Ammoniak; eine Ammoniak-Doppelverbindung, wie sie aus dem Allylsenfölsilbersulfat erhalten wurde, scheidet sich aus dieser Lösung jedoch nicht ab, vermutlich ist sie in diesem Falle leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung zersetzt sich allmählich unter Schwärzung.

Beim Kochen mit wäßrigen Chloridlösungen wird aus dem Cheirolin-silbersulfat glatt Cheirolin gebildet.

Der durch Silbernitrat aus dem Glucocheirolin abgespaltene Traubenzucker wurde auf polarimetrischem und auf maßanalytischem Wege im Filtrat vom Cheirolin-Silbersulfat quantitativ bestimmt.

0.8714 g Glykosid wurden in 30 ccm Wasser wie vorher mit Silbernitrat behandelt. Das Filtrat vom Silbersalz wurde auf wenige Kubikzentimeter eingengt und von geringen Mengen erneut ausgeschiedenen Silbersalzes abfiltriert. Diese Lösung wurde im Meßkölbchen bei 15° auf 20 ccm mit Wasser aufgefüllt und ihr Drehungsvermögen bei 25° bestimmt. Es wurde im 2-dm-Rohr beobachtet  $\alpha = +1.68^\circ$ . Theoretisch berechnen sich aus der angewandten Glykosidmenge 0.3167 g *d*-Glucose. Für die demnach vorliegende Konzentration berechnet sich die spezifische Drehung des Traubenzuckers zu  $[\alpha]_D^{25} = +53.04^\circ$ , was gut mit dem spezifischen Drehungsvermögen der *d*-Glucose  $[\alpha]_D^{20} = +52.53^\circ$  übereinstimmt.

Zur Titration des durch Silbernitrat abgespaltenen Zuckers nach Fehling wurde die von K. Lehmann <sup>1)</sup> modifizierte Methode verwandt.

Das Filtrat des Silbersalzes aus 0.6622 g Glucocheirolin, das wie vorher durch Einengen möglichst von gelöstem Cheirolin-silbersulfat befreit worden war, wurde mit Wasser auf genau 50 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden 25 ccm mit 30 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten gekocht und die erkaltete Lösung mitsamt dem darin suspendierten Kupferoxydul mit Wasser auf genau 250 ccm aufgefüllt. Von der klaren über dem Oxydul stehenden Lösung wurden 50 ccm abgemessen, mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit einer Lösung von 3 g Jodkalium in 100 ccm Wasser vermischt. Zur Titration des freigewordenen Jods wurden gebraucht

<sup>1)</sup> Arch. f. Hygiene 30, 267 [1898].

1.70 ccm  $n_{D,10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Hiernach berechnet sich für das Filtrat vom Cheirolin-Silbersulfat ein Gehalt von 0.2334 g Traubenzucker (statt theoretisch 0.2407 g).

### Einwirkung von Myrosin.

Aus 500 g weißem Senfsamen wurde nach dem Verfahren von Will und Laubenheimer<sup>1)</sup> 1 l einer wäßrigen Enzymlösung hergestellt.

2.45 g Glucocheirolin wurden darauf in 200 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 3 g frisch gefälltem Calciumcarbonat mit 20 ccm obiger Myrosinlösung versetzt. Die Mischung blieb 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann auf 50° angewärmt und warm vom Calciumcarbonat filtriert. Das Filtrat wurde nach Zusatz von krystallisiertem Ammoniumsulfat mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherextrakte über Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther hinterließ beim Abdunsten 0.78 g reines, krystallisiertes Cheirolin vom Schmp. 48°. Die Ausbeute beträgt 87% der theoretischen, ein Betrag, der mit dem Gadamerschen Befund beim Sinigrin, wo 84% Ausbeute an Allylsenfölen erhalten wurden<sup>2)</sup>, gut in Übereinstimmung steht.

### 347. R. Lesser und R. Weiß:

#### Über selenhaltige aromatische Verbindungen. II.

(Eingegangen am 5. August 1913.)

Die in unserer ersten Mitteilung<sup>3)</sup> beschriebene Diphenyl-di-selenid-di-*o*-carbonsäure und die daneben entstehende Diphenyl-selenid-di-*o*-carbonsäure, die das Ausgangsmaterial für unsere weiteren Versuche bilden, haben wir inzwischen genauer untersucht und ihre Oxydations- wie Reduktionsprodukte, ihre Chloride, Ester und andre Derivate, sowie auch Isomere der *meta*- und *para*-Reihe dargestellt. Während die meisten dieser Verbindungen ein normales Verhalten zeigen, hat sich die interessante Tatsache ergeben, daß bei der Einwirkung von Thionylchlorid sowohl wie Phosphorpentachlorid auf die Diselenidsäure neben dem Chlorid selbst und zwar in weitaus

<sup>1)</sup> A. 199, 163 [1879].

<sup>2)</sup> Ar. 235, 57—63 [1897].

<sup>3)</sup> B. 45, 1835 [1912].