

mit diesen Mitteln. Trocken und gut kristallisiert erhält man Cineolresorcin beim Umkristallisieren von 1 Teil Resorcin aus 10 Teilen Cineol (Baeyer u. Villiger, loc. cit.).

Zur weiteren Charakterisierung kann man die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstehende Cineolsäure heranziehen.

Dem Cineol kommen antiseptische Eigenschaften zu. Es findet in der Medizin sowohl äußerliche wie innerliche Anwendung, im letzteren Falle u. a. als Vermifugum. Toxische Wirkungen von Cineol oder Eucalyptusölen wurden nur nach dem Einnehmen größerer Mengen beobachtet.

Außer Cineol ist von Oxyden in ätherischen Ölen nur noch **Carlinaoxyd**, $C_{13}H_{10}O$, nachgewiesen worden, das den Hauptbestandteil des Eberwurzöles ausmacht und vielleicht ein Phenyl-1- α -furyl-3-allen ist¹⁾.

Sdp. 167 bis 168° (20 mm), d_{17}^{17} 1,066, $\alpha_D \pm 0^\circ$, n_D 1,586.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht quantitativ Benzoesäure, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Tetrahydrocarlinaoxyd, $C_{13}H_{14}O$, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in γ -Phenylbuttersäure (Smp. 52°) übergeführt wird.

Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen.

Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen treten häufig bei der Destillation solcher Pflanzenteile auf, die Eiweißkörper (Protoplasma) oder diesen ähnliche Verbindungen in größerer Menge enthalten, so besonders bei der Verarbeitung frischer Kräuter oder Samen. Die leicht flüchtigen Verbindungen Ammoniak, Trimethylamin, Schwefelwasserstoff und Blausäure entweichen bei der Destillation zum größten Teil gasförmig, in kleineren Mengen lösen sie sich im überdestillierenden Wasser und noch seltener gehen sie mit den Bestandteilen des betreffenden ätherischen Öles, bei dessen Bereitung sie sich bilden, Verbindungen ein.

Ammoniakentwicklung findet bei der Destillation vieler Drogen statt, so z. B. bei der von Cubeben, Pfeffer, Piment,

¹⁾ Semmler, Berl. Berichte 39 (1906), 726; Semmler u. Ascher, ibidem 42 (1909), 2355.

Ingwer u. a. Möslinger¹⁾ fand Ammoniak in den Destillationswässern des Bärenklauöls.

Narkotisch riechende Basen beobachteten Schimmel & Co. bei Kümmelöl und den Ölen anderer Umbelliferenfrüchte²⁾ sowie bei Patchouliöl³⁾ und dem Öl von *Barosma pulchellum*⁴⁾.

Nitrile.

Blausäure.

Als Hauptvertreter der Nitrile ist das der Ameisensäure, die Blausäure, HCN, zu nennen. Sie tritt, außer bei der Darstellung von Bittermandelöl und Kirschchlorbeeröl, auch bei der Destillation einer ganzen Anzahl anderer Pflanzen auf⁵⁾; soweit aus den Literaturangaben hervorgeht liefern nur Blausäure: *Hygrophorus agathomus*, *H. cerasinus* (?), *Marasmius oreades*, *Pholiota radicata*, *Russula foetens*, *Gymnogramme aurea*, *Lastrea*- und *Athyrium*-Arten, *Triglochin palustris*, *T. maritima*, *Scheuchzeria palustris*, *Glyceria aquatica*, *Sorghum halepense*, *S. nigrum*, *S. vulgare*, *Stipahastricina*, *St. leptostachya*, *St. tortilis*, *Gynerium argenteum*, *Melica altissima*, *M. ciliata*, *M. nutans*, *M. uniflora*, *Zea Mays*, *Briza minor*, *Lamarkia aurea*, *Holcus lanatus*, *Poa pratensis*, *Festuca Poa*, *Arum maculatum*, *Alocasia Veitchii*, *Colocasia gigantea*, *Cyrtosperma lasioides*, *C. Merkusii*, *Lasia aculeata*, *L. Zollingeri*, *Salix triandra (amygdalina)*, *Sponia virgata*, *Aquilegia chrysantha*, *A. vulgaris*, *Thalictrum aquilegifolium*, *Ranunculus arvensis*, *R. repens*, *Nandina domestica*, *Lepidium sativum* (?), *Ribes aureum*, *R. rubrum*, *Grossularia nigrum*,

¹⁾ Liebigs Annalen 185 (1877), 37.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.

³⁾ Ibidem April 1904, 73; April 1905, 62.

⁴⁾ Ibidem April 1909, 97.

⁵⁾ Verslag omtrent den staat van 's lands Plantentuin te Buitenzorg over het jaar 1889, 29; 1897, 37; Greshoff, Distribution of Prussic Acid in the Vegetable Kingdom, British Association, York 1906; Arch. der Pharm. 244 (1906), 397, 665; Weehuizen, Pharm. Weekblad 43 (1906), 907; Guignard, Compt. rend. 143 (1906), 451; Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 24 (1906), 350, 537; Jitschy, ibidem 355; Hébert, Bull. Soc. chim. III. 35 (1906), 919; Bertrand, Compt. rend. 143 (1906), 832; Guignard, Bull. des Sciences pharmacol. 13 (1906), 603; Dunstan u. Henry, Annal. de Chim. et Phys. 10 (1907), 118; Greshoff, Pharm. Weekblad 45 (1908), 770.

G. rubrum, *Lotus arabicus*, *L. australis*, *Phaseolus lunatus*, *P. Mungo*, *Cicer arietinum*, *Dolichos Lablab*, *Linum perenne*, *L. usitatissimum*, *Citrus medica* (?), *Chailletia cymosa*, *Bridelia ovata*, *Elateriospermum Tapos*, *Hevea brasiliensis*, *H. Spruceana*, *Jatropha angustidens*, *Manihot Bankensis*, *M. Glaziovii*, *M. palmata*, *M. utilissima*, *Ricinus communis*, *Kurrimia ceylanica*, *Cupania spec.*, *Rhamnus frangula*, *Sterculia spec.*, *Gynocardia odorata*, *Hydnocarpus alpina*, *H. anthelminthica*, *H. inebrians*, *Kiggelaria africana*, *Pangium ceramense*, *P. edule*, *Ryparosa caesia*, *R. longipedunculata*, *Taraktogenos Blumei*, *T. Kurzii*, *Trichadenia ceylanica*, *Psidium montanum* (?), *Combretum constrictum* (?), *Homalium (Blackwellia) tomentosa*, *Tacsonia spec.*, *T. Van-Volxemii*, *Modecca Wightiana*, *Ophiocaulon gummifer*, *Passiflora alata*, *P. coerulea*, *P. edulis*, *P. foetida*, *P. hybrida*, *P. laurifolia*, *P. maculata*, *P. Princeps*, *P. quadrangularis*, *P. suberosa*, *Ipomoea obscura*, *Isonandra (Bassia) Mottleyana* (?), *Payena latifolia*, *Merremia vitifolia*, *Osmohydrophora nocturna* (?), *Aplotaxis candicans*, *Centaurea montana*, *C. solstitialis*, *Pyrethrum caucasicum*, *Dimorphoteca pluvialis*, *Cirsium arvense*.

Blausäure und Benzaldehyd liefern: *Pteris aquilina*, *Panicum maximum*, *P. muticum*, *Ximenia americana*, *Amelanchier alnifolia*, *A. canadensis*, *A. vulgaris*, *Chamaemeles coriacea*, *Crataegus orientalis*, *C. oxyacantha*, *Eriobotrya japonica*, *Nuttallia cerasiformis*, *Osteomeles spec.*, *Photinia arbutifolia*, *P. Benthiana*, *P. serrulata*, *P. variabilis*, *Pyrus americana*, *P. Aria*, *P. Aucuparia*, *P. Cydonia*, *P. germanica*, *P. japonica*, *P. Malus*, *P. mespilus*, *P. pinnatifida*, *P. Ringo*, *P. spectabilis*, *P. torminalis*, *Prunus adenopoda*, *P. americana*, *P. Amygdalus*, *P. alleghaniensis*, *P. Armeniaca*, *P. avium*, *P. Besseyi*, *P. Capollin*, *P. caroliniana*, *P. Cerasus*, *P. Chamaecerasus*, *P. divaricata*, *P. domestica*, *P. javanica*, *P. Laurocerasus*, *P. lusitanica*, *P. nana*, *P. occidentalis*, *P. Padus*, *P. paniculata*, *P. pendula*, *P. pennsylvanica*, *P. Puddum*, *P. serotina*, *P. sphaerocarpa*, *P. spinosa*, *P. subhirtella*, *P. undulata*, *P. virginiana*, *P. Persica*, *Cotoneaster affinis*, *C. bacillaris*, *C. buxifolia*, *C. Francheti*, *C. frigida*, *C. horizontalis*, *C. integerrima*, *C. microphylla*, *C. multiflora*, *C. panosa*, *C. thymaefolia*, *Exochorda Alberti*, *Kerria japonica*, *Neviusia alabamensis*, *Pygeum africanum*, *P. lati-*

folium, *P. parviflorum*, *Spiraea Aruncus*, *S. japonica*, *S. Kneiffii*, *S. Lindleyana*, *S. prunifolia*, *S. sorbifolia*, *Rhodotypos kerrioides*, *Stranvaesia glaucescens*, *Indigofera galegoides*, *Vicia angustifolia*, *V. canadensis*, *V. hirsuta*, *V. macrocarpa*, *V. sativa*, *Corynocarpus laevigata*, *Schleicheria trijuga*, *Echinocarpus Sigun*, *Lucuma Bonplandia*, *L. mammosa*, *L. pomifera*, *Meme-cylon spec.*, *Ipomoea dissecta*, *I. sinuata*, *I. vitifolia*, *Gymnema latifolium*, *Sambucus nigra*, *Plectronia dicocca*, *Chardinia xeranthemoides*, *Xeranthemum annuum*, *X. cylindricum*.

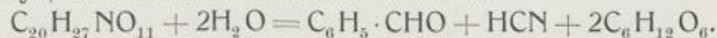
Der Nachweis der Blausäure kann in der gewöhnlichen Weise durch die Berlinerblau-Reaktion erfolgen. Eine kleine Menge des Destillats wird mit ein paar Tropfen Natronlauge durchgeschüttelt, sodann werden einige Tropfen oxydhaltiger Eisenvitriollösung hinzugefügt und nach abermaligem kräftigem Durchschütteln wird die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach erfolgter Lösung des Eisenoxyduloxyniederschlags tritt bei Gegenwart von Blausäure der charakteristische blaue Niederschlag von Berlinerblau auf. Die Probe ist so genau, daß man mit ihr die geringsten Spuren von Blausäure nachweisen kann.

Zur schnellen Orientierung über den etwaigen Blausäuregehalt einer Pflanze läßt sich eine Beobachtung von Mirande¹⁾ verwerten, wonach aus Pflanzen, die komplexe Blausäureverbindungen enthalten, bei der Einwirkung von Anaestheticis Blausäure frei wird, die man am besten mit Natriumpikratpapier²⁾, das durch Blausäure rot gefärbt wird, nachweist.

Über die quantitative Blausäurebestimmung vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Die Blausäure ist in den betreffenden Pflanzenteilen meist nicht frei, sondern in Form von Glucosiden enthalten, von denen das Amygdalin am häufigsten vorkommt.

Das Amygdalin ist in den Pflanzen von dem Enzym Emulsin begleitet, das bei Gegenwart von Wasser die Spaltung in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure bewirkt:



In neuerer Zeit hat man sich viel mit dem Amygdalin und seiner Hydrolyse durch Emulsin beschäftigt. Die ziemlich

¹⁾ Compt. rend. 149 (1909), 140.

²⁾ Guignard, ibidem 142 (1906), 552.

komplizierten Verhältnisse können hier aber nicht besprochen werden, weshalb auf die Originalliteratur¹⁾ verwiesen wird.

Außer Amygdalin sind noch viele andere Glucoside bekannt, die alle bei der Hydrolyse Blausäure liefern, es sind: Corynocarpin, Dhurrin, Gynocardin, Laurocerasin, Linamarin (= Phaseolutanin?), Lotusin, Manihotoxin, Prulaurasin, Sambunigrin und Vicianin.

Weitere in ätherischen Ölen vorkommende Nitrile sind die der Phenyllessigsäure, der Phenylpropionsäure und der Vinyllessigsäure.

Phenyllessigsäurenitril, Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, bildet nach A. W. Hofmann den Hauptbestandteil des Kapuzinerkressenöls²⁾ sowie des Öles von *Lepidium sativum*³⁾ und ist außerdem wahrscheinlich auch im Neroliöl enthalten.

Gadamer⁴⁾ stellte später fest, daß Hofmanns Beobachtung für Kapuzinerkressenöl nur bedingt richtig ist. Der eigentliche Hauptbestandteil dieses Öles ist nämlich Benzylsenföl und nur bei unzureichender Arbeitsweise bildet sich das als Zersetzungsprodukt aufzufassende Phenyllessigsäurenitril. (Näheres hierüber vgl. bei Kapuzinerkressenöl.)

Phenyllessigsäurenitril siedet bei 231 bis 232° und hat bei 18° das spezifische Gewicht 1,0146. Durch Verseifen geht es in Phenyllessigsäure (Smp. 77°) über.

Phenylpropionsäurenitril, $C_6H_5CH_2CH_2CN$, ist der wesentliche Bestandteil des Brunnenkressenöls (*Nasturtium officinale*)⁵⁾.

¹⁾ Van Rijn, Die Glycoside, Berlin 1900; Walker, Journ. chem. Soc. 83 (1903), 472; Dakin, Journ. chem. Soc. 85 (1904), 1512; Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 26 (1907), 5; Caldwell u. Courtauld, Journ. chem. Soc. 91 (1907), 666, 671; Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 26 (1907), 194, 198; Arch. der Pharm. 245 (1907), 638, 641; Feist, ibidem 246 (1908), 206, 509; Rosenthaler, ibidem 365; Auld, Journ. chem. Soc. 93 (1908), 1251, 1276; Rosenthaler, Arch. der Pharm. 246 (1908), 710; Biochem. Zeitschr. 14 (1908), 238; 17 (1909), 257; Auld, Journ. chem. Soc. 95 (1909), 927; Feist, Arch. der Pharm. 247 (1909), 226, 542; Bourquelot, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 29 (1909), 576; Tutin, Journ. chem. Soc. 95 (1909), 663; Walker u. Krieble, ibidem 1369, 1437.

²⁾ Berl. Berichte 7 (1874), 518.

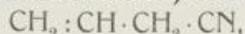
³⁾ Ibidem 1293.

⁴⁾ Arch. der Pharm. 237 (1899), 111.

⁵⁾ A. W. Hofmann, loc. cit. 520.

Es siedet bei 261° und läßt sich durch Alkali in die bei 47° schmelzende Phenylpropionsäure überführen.

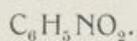
Vynlessigsäure(Crotonsäure)nitril, Allylcyanid,



ist stets spurenweise im Senföl enthalten, kann aber, besonders bei sorgloser Fabrikation, hierin auch in größerer Menge als Zeretzungsprodukt von Isothiocyanallyl auftreten. Da Cyanallyl sehr leicht ist ($d_{17,5^{\circ}} 0,835$), so würde sich ein größerer Gehalt des Senföls an dieser Verbindung durch Abnahme des spezifischen Gewichts verraten.

Nitroverbindungen.

Nitrobenzol.



Diese unter dem Namen Mirbanöl bekannte Verbindung, die in gewaltigen Mengen, hauptsächlich für die Teerfarbenindustrie, hergestellt wird, spielt auch in der Parfümerie eine Rolle als billiges Ersatzmittel für Bittermandelöl. Die Beschaffenheit des Präparats ist von der Reinheit des angewandten Benzols abhängig; in der Parfümerie wird nur das sogenannte leichte Nitrobenzol (spez. Gew. 1,2) verwendet, das man, wenn notwendig, noch durch Destillation über Natriumhydroxyd von den letzten Verunreinigungen befreien kann.

Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, mit der Zeit dunkler werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch dem des Bittermandelöls ähnlich ist. Es ist nur wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Benzol usw. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. In der Kälte erstarrt es und schmilzt nach Linebarger¹⁾ wieder bei $+3,6^{\circ}$. Friswell²⁾ gibt folgende Eigenschaften an:

Erstp. $+5^{\circ}$, Sdp. 209° (korr., 760 mm), $d_{4^{\circ}}^{1,5^{\circ}}$ (fest) 1,3440, $d_{4^{\circ}}^{3,8^{\circ}}$ (flüssig) 1,2220, $d_{4^{\circ}}^{13^{\circ}}$ 1,2116.

¹⁾ Americ. chem. Journ. 18 (1896), 437.

²⁾ Journ. chem. Soc. 71 (1897), 1011.

An Handelspräparaten wurde von Schimmel & Co. gefunden:

Erstp. $+5,5^{\circ}$, Smp. $+5,6^{\circ}$, Sdp. 208 bis 209° (741 mm), $d_{15^{\circ}}$ 1,20 bis 1,21, $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,552 bis 1,553, löslich in 1 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Ein gutes, zum Parfümieren von Seifen brauchbares Nitrobenzol muß „seifenecht“ sein, d. h. beim Kochen mit 15-prozentiger Kalilauge darf es diese nicht färben. Eine Gelb- bis Braunfärbung der Kalilauge deutet auf die Gegenwart anderer Nitroprodukte (Nitrotoluol) hin. Zur Ausführung der Probe werden ca. 2 bis 3 ccm Nitrobenzol in einem weiten Reagensglas mit der gleichen bis doppelten Menge Kalilauge 1 bis 2 Minuten lang gekocht. Während des Kochens muß man gleichzeitig etwas schütteln, da die Flüssigkeit sonst leicht herausgeschleudert wird.

Um Nitrobenzol nachzuweisen reduziert man es mit Zinn und Salzsäure oder Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Anilin. Letzteres erkennt man leicht daran, daß seine wäßrige Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Chlorkalklösung violett gefärbt wird, und daß die mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung auf Zusatz von Kaliumbichromat einen dunkelgrünen bis schwarzen Niederschlag gibt, der sich in siedendem Wasser oder in Weingeist mit blaugrüner Farbe löst. Die erstgenannte Reaktion ist empfindlicher.

Nitrobenzol ist ein starkes Gift; es sind Fälle bekannt, wo 20, „ja sogar 7 bis 8 Tropfen den Tod verursachten“¹⁾. Schon die Berührung der Haut mit Nitrobenzol kann gefährlich werden.

Künstlicher Moschus.

Der natürliche Moschus verdankt seinen Geruch einem zu etwa 0,5 bis 2% darin enthaltenen, Muskön genannten Keton, über dessen chemische Zusammensetzung bis jetzt nur soviel bekannt ist, daß ihm die Formel $C_{15}H_{28}O$ bzw. $C_{16}H_{30}O$ zukommt²⁾. Muskön ist ein dickes, farbloses Öl, das in Wasser nur wenig, in Alkohol aber in jedem Verhältnis löslich ist. Es

¹⁾ Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, Band II, S. 799. Stuttgart, 1906.

²⁾ Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 73 (1906), 488; vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 98.

hat einen kräftigen, höchst angenehmen, reinen Moschusgeruch, der im konzentrierten Zustand etwas an den Duft trockner Tannennadeln erinnert und besonders lieblich in größerer Verdünnung hervortritt. Mit dem Jonon teilt es die Eigenschaft, die Riechnerven rasch zu ermüden, man ist daher immer nur kurze Zeit imstande den Moschusgeruch des Muskons wahrzunehmen. Es siedet bei 2 mm von 142 bis 143°, bei 752 mm von 327 bis 330°; im letzteren Falle scheint teilweise Zersetzung einzutreten. Von Derivaten des Muskons sind bekannt das Oxim, Nadeln vom Smp. 46°, und das Semicarbazon, das aus Alkohol in feinen, weißen, bei 133 bis 134° schmelzenden Prismen kristallisiert. Beide Derivate sind geruchlos, durch verdünnte Schwefelsäure wird aus dem Semicarbazon wieder Muskon abgespalten.

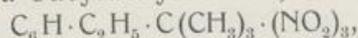
Etwas ganz anderes ist nun das künstliche Präparat. Zwischen ihm und dem Naturprodukt besteht nur eine gewisse Ähnlichkeit der Gerüche, wie man sie häufiger beobachten kann, so z. B. zwischen Nitrobenzol und Bittermandelöl. Im einen wie im anderen Falle ist das Ersatzmittel chemisch völlig verschieden von dem betreffenden Naturprodukt und gibt daher auch den Geruch des letzteren nur bis zu einem gewissen Grade richtig wieder. Gegenwärtig befinden sich unter dem Namen „Künstlicher Moschus“ eine ganze Reihe von Fabrikaten im Handel, die größtenteils hochnitrierte tert.-Butyltoluole, und tert.-Butylxylole sind oder zu diesen in naher Beziehung stehen. Charakteristisch für diese Verbindungen ist die tertiäre Butylgruppe; treten an ihre Stelle andere Gruppen, so entstehen nur schwach oder garnicht nach Moschus riechende Körper¹⁾. Durch besonders starken Moschusgeruch zeichnen sich im allgemeinen die Verbindungen mit drei Nitrogruppen aus, auch kann unbeschadet der Geruchsstärke eine dieser Nitrogruppen durch die Cyangruppe, Aldehydgruppe, Halogen oder einen Säurerest vertreten sein; je nachdem eine derartige Gruppe eingetreten ist, spricht man von Cyanidmoschus, Aldehydmoschus, Halogenmoschus und Ketonmoschus. Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sollen kurz beschrieben werden.

¹⁾ Vgl. hierzu Baur, Berl. Berichte **24** (1891), 2832; **31** (1898), 1344; Baur u. Bischler, *ibidem* **32** (1899), 3647.

Trinitro-tert.-butyltoluol, $C_6H \cdot CH_3 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$, hat insofern noch ein besonderes Interesse, als es die zuerst (unter dem Namen „Tonquinol“ und „Musc Baur“) in den Handel gebrachte moschusartig riechende Verbindung ist. Man erhält sie durch Kondensation von Isobutylchlorid und Toluol mittels Aluminiumchlorid und Nitrieren des Reaktionsproduktes. Bei der Kondensation findet eine Umlagerung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe statt. Von Vorteil ist es, die Präparate vor dem Nitrieren sehr sorgfältig zu reinigen. Trinitrobutyltoluol kristallisiert aus Alkohol in gelblichweißen Nadeln, die bei 96 bis 97° schmelzen.

Trinitro-tert.-butylxylool, $C_6(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$, wird in gleicher Weise dargestellt wie das vorhergehende. Gelblich weiße Nadeln vom Smp. 110°.

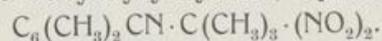
Trinitro-tert.-butyläthylbenzol,



soll sich in Alkohol leicht lösen und deshalb schwer kristallisiert zu erhalten sein.

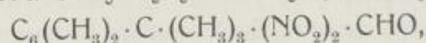
Dinitro-tert.-butyljodxylool, $C_6J(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2$, resultiert beim Nitrieren von tert.-Butyljodxylool und bildet gelbe, bei 105° schmelzende Kristalle.

Dinitro-tert.-butylxylylcyanid, Cyanidmoschus,



Prismatische Kristalle vom Smp. 110⁰¹).

Dinitro-tert.-butylxylylaldehyd, Aldehydmoschus,



löslich in Alkohol und Benzol, kristallisiert aus Ligroin in tafelförmigen, schwach gelben Kristallen vom Smp. 112°.

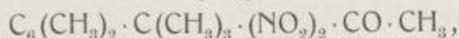
Ketonmoschus bildet sich durch Kondensieren des entsprechenden Säurechlorids mit tert.-Butyltoluol oder Xylool bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Nitrieren der entstehenden Kondensationsprodukte. Baur²⁾ hat folgende dargestellt:

Dinitroaceto-tert.-butyltoluol, Methyl-dinitrobutyltoluol-keton, $C_6H \cdot CH_3 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, breite Nadeln vom Smp. 131°.

¹⁾ Baur-Thurgau, Berl. Berichte 33 (1900), 2567.

²⁾ Baur-Thurgau, Berl. Berichte 31 (1898), 1344.

Dinitroaceto-tert.-butylxylol,



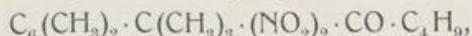
Smp. 136°, löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw., schwieriger in Ligroin und 60-prozentiger Essigsäure.

Dinitrobutyryl-tert.-butylxylol,



ist das Butyrylketon des Dinitro-tert.-butylxylols, Smp. 128°.

Dinitrovaleryl-tert.-butylxylol,



bildet, aus Alkohol umkristallisiert, lange, schwach gelbe Nadeln vom Smp. 151°.

Im Handel finden sich außer den genannten noch weitere moschusartig riechende Körper, außerdem dürften aber auch oft Gemische verschiedener Verbindungen vorkommen, wie u. a. daraus hervorzugehen scheint, daß sich manche Handelspräparate durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation in Verbindungen von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegen lassen.

Der künstliche Moschus löst sich nicht in Wasser und ist im allgemeinen auch nur schwer löslich in Alkohol. Als geeignetes Lösungsmittel zur Herstellung haltbarer, relativ konzentrierter Lösungen sind Cinnamein und Benzylbenzoat empfohlen worden. Nach Koehler¹⁾ nimmt letzteres von Moschus „Baur“ und Ketonmoschus bei gelindem Erwärmen bis zu 20% auf und hält sie selbst bei +10° noch in Lösung; auch auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol tritt keine Ausscheidung ein. Mann²⁾ will sogar mit Cinnamein 50-prozentige haltbare Lösungen erhalten haben. Nach Schimmel & Co.³⁾ besitzen beide Lösungsmittel ziemlich dasselbe Lösungsvermögen, Benzylbenzoat eher noch ein etwas größeres als Cinnamein. Jedenfalls kommt es hierbei auch darauf an, was für ein Moschusprodukt zur Anwendung kommt.

Verfälscht wird der künstliche Moschus häufig mit Acetanilid, früher kamen sogar als „Moschus Baur“ Präparate in den Handel,

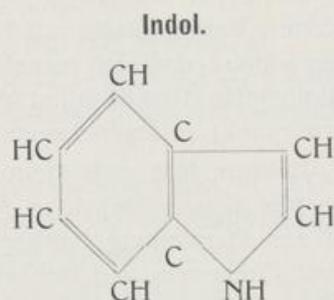
¹⁾ Pharm. Ztg. 49 (1904), 1083.

²⁾ Seifensieder Ztg. u. Revue über die Harz-, Fett- u. Ölindustrie 32 (1905), 112; Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 123.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 124.

die nach eigener Angabe der Fabrikanten zu 90% aus Antifebrin bestanden. Auch Verfälschungen mit Zimtsäure sind beobachtet worden. Die genannten Zusätze können schon durch Behandeln mit heißem Wasser von dem darin unlöslichen Moschus getrennt werden, andere werden sich durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol zu erkennen geben, in dem, wie gesagt, die künstlichen Moschusprodukte ziemlich schwer löslich sind. Antifebrin kann durch die Isonitril- und Essigsäurereaktion charakterisiert werden.

Amidoverbindungen.



Indol, dessen Vorkommen im tierischen Organismus als Produkt der Darmverdauung schon seit langem bekannt ist und das man auch längst künstlich herzustellen vermag, ist erst neuerdings im Pflanzenreich beobachtet worden und zwar zuerst von Hesse¹⁾ als Bestandteil des Jasminblütenöls. Später wurde es noch im Neroliöl sowie im Stammholz von *Celtis reticulosa*²⁾ gefunden. Auch in den Blumen von *Caladium*-Arten, *Murraya exotica* und *Visnea Mocanera* hat man Indol nachweisen können, aber nur durch seine Farbreaktion.

Indol bildet glänzende, weiße Blättchen, die sich aber unter dem Einfluß von Licht und Luft sehr bald dunkel färben. Der Smp. liegt bei 52°, der Sdp. bei 253 bis 254° (korr.). Es löst

¹⁾ Berl. Berichte 32 (1899), 2612.

²⁾ Herter, Journ. biol. Chem. 5 (1909), 489. Nach Apotheker Ztg. 24 (1909), 885.

sich leicht in heißem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das gewöhnliche Handelsprodukt hat einen äußerst widerwärtigen, fäkalartigen Geruch; erst nach sorgfältiger Reinigung erhält man ein Präparat, dessen Geruch nicht gerade unangenehm ist und besonders in der Verdünnung blumigen Charakter zeigt.

Lösungen von Oxalsäure¹⁾ oder von p-Dimethylaminobenzaldehyd²⁾ werden von Indol rot gefärbt.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Indol mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumbisulfit entsteht ein Hydrosulfonsäurederivat, das, aus Methylalkohol umkristallisiert, aus weißen, seideglänzenden Blättchen besteht³⁾.

Zur Isolierung des Indols ist das Pikrat (lange, rote, stark glänzende Nadeln) am meisten geeignet. Hesse⁴⁾ gibt für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indols folgende Vorschrift:

Das rohe Blütenöl wird mit ca. 10% Pikrinsäure versetzt und bis zur Auflösung des beim Zusatz der Pikrinsäure entstehenden Niederschlages auf etwa 50 bis 60° erwärmt. Zu der erkalteten Lösung, aus der sich ein reichlicher Niederschlag von Indolpikrat abscheidet, wird ein großer Überschuß von Petroläther gesetzt, wobei ein aus Indolpikrat und dem größten Teil der unverbrauchten Pikrinsäure bestehender, kristallinischer, je nach dem Gehalt an Indolpikrat mehr oder weniger rot gefärbter Niederschlag ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Petroläther gewaschen, mit Ammoniak oder Sodälösung erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdämpfen destilliert. Man erhält dadurch das gesamte, im Blütenöl befindliche Indol in fast reinem Zustande.

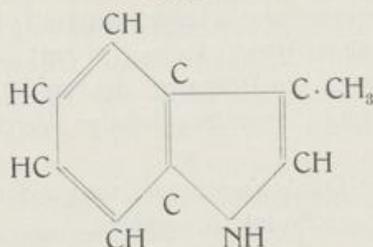
¹⁾ Borzi. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei 13 (1904), 372; Verschaffelt, Rec. trav. bot. Néerland. 1 (1904). Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 121.

²⁾ Weehuizen, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1325; Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47 (1906), 15; Gautier u. Noyer, Compt. rend. Soc. biol. vom 19. Dez. 1908, Ref. Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 256. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 142 und Oktober 1909, 213.

³⁾ Hesse, loc. cit. 2615.

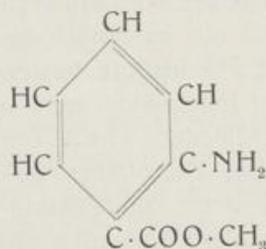
⁴⁾ Loc. cit. 2612.

Skatol.



Skatol (β -Methylindol) ist nur im Zibet und im Holz von *Celtis reticulosa*, sowie in einem aus Deutsch-Ostafrika stammenden Holze¹⁾ nachgewiesen worden. Es bildet weiße, bei 95° schmelzende und bei 265 bis 266° siedende Blättchen von starkem Fäkalgeruch. Das Chlorhydrat, $2C_9H_9N \cdot HCl$, schmilzt bei 167 bis 168°, die Pikrinsäureverbindung kristallisiert aus Benzol in dunkelroten, glänzenden Nadeln vom Smp. 172 bis 173°²⁾. Die Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd wird durch Skatol blau gefärbt³⁾. Skatol findet, ebenso wie Indol, Verwendung bei der Herstellung künstlicher Blumengerüche.

Anthranilsäuremethylester.



Zu den basischen Bestandteilen ätherischer Öle zählt der Anthranilsäuremethylester, der im Jahre 1895 von Walbaum im Neroliöl entdeckt und später im Tuberosenöl, Champacablütenöl (?), Ylang-Ylangöl, spanischen Orangenblütenöl, süßen Pomeranzenschalenöl, westindischen Limettöl (?), Bergamottblätteröl, Jasminblütenöl und Gardeniaöl nachgewiesen wurde.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 80.

²⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

³⁾ Weehuizen, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1325; Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47 (1906), 25; Gautier u. Noyer, Compt. rend. Soc. biol. vom 19. Dez. 1908; Ref. Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 256. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober, April 1909, 142; Oktober 1909, 213.

Nach dem Geruch zu schließen, müssen auch die Blüten von *Lathyrus odorata*, *Robinia Pseudo-Acacia*, *Philadelphus Coronarius* und von verschiedenen Äpfelsorten den Ester enthalten. Synthetisch läßt er sich leicht gewinnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von Anthranilsäure.

Anthranilsäuremethylester bildet große, flächenreiche Kristalle, die in festem Zustande und in Lösung, besonders in alkoholischer, prachtvoll blau fluoreszieren. Einmal geschmolzen, bleibt er selbst bei niedriger Temperatur lange Zeit flüssig. Der Geruch des unverdünnten Esters ist nicht sehr lieblich, aber ganz charakteristisch; im verdünnten Zustande erinnert er an den Duft der Orangenblüte. Die Konstanten der aus Neroliöl isolierten Verbindung sind:

Erstp. 24°, Smp. 24 bis 25°, Sdp. 132° (14 mm), d_{15}° 1,168 (überschmolzen)¹⁾.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich löslich in Wasser und flüchtig mit Wasserdampf.

Von Derivaten sind zu nennen das Pikrat, gelbe Nadeln vom Smp. 103,5 bis 104°²⁾, sowie das Thiophenylketotetrahydrochinazolin, das sich quantitativ beim Erhitzen von Anthranilsäuremethylester mit Phenylsenföl auf 100 bis 120° bildet. Die Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge, sehr schwer in Alkohol, schmilzt oberhalb 300° und sublimiert schon bei 160 bis 170°.

Aus den ätherischen Ölen läßt sich der Ester leicht isolieren durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein in der Kälte auskristallisierendes Sulfat entsteht, das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und durch Soda wieder zerlegt werden kann³⁾.

Hesse und Zeitschel⁴⁾ benutzen dieses Sulfat zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäureesters, indem sie folgendermaßen verfahren:

Ca. 25 g des betreffenden Öles werden in 2 bis 3 Teilen trockenem Äther gelöst, die Lösung wird in einer Kältemischung auf

¹⁾ Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 59 (1899), 352.

²⁾ Freundler, Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 882. Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde gefunden 105 bis 106°.

³⁾ Walbaum, loc. cit.

⁴⁾ Berl. Berichte 34 (1901), 296.

mindestens 0° abgekühlt und dann unter stetem Umrühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 5 Volumen Äther zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und bis zur Geruchlosigkeit mit trockenem Äther ausgewaschen, sodann wird er in Wasser, event. unter Zusatz von etwas Alkohol, gelöst und, ohne vorher zu filtrieren¹⁾, mit Halbnormal-Kalilauge titriert. Werden bei Anwendung von s g Öl a ccm Lauge verbraucht, so ist der Prozentgehalt des ersteren an Anthranilsäuremethylester

$$\frac{a \cdot 3,775}{s}$$

Die Lösung wird nun mit überschüssiger Halbnormal-Kalilauge versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die nicht zur Verseifung gebrauchte Lauge wird mit Halbnormal-Schwefelsäure zurücktitriert. Der Prozentgehalt an Ester berechnet sich aus der Formel:

$$\frac{b \cdot 7,55}{s}$$

wo b die zur Verseifung gebrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge bedeutet. a muß doppelt so groß sein wie b.

Bei dieser Methode werden neben Anthranilsäuremethylester auch andere basische Verbindungen (Methylantranilsäuremethylester) mitbestimmt. Zur Vermeidung dessen hat E. Erdmann²⁾ ein anderes Verfahren vorgeschlagen, bei dem er die Eigenschaft des Anthranilsäuremethylesters verwertet, als primäre aromatische Base Azofarbstoffe zu bilden. Der Ester wird aus dem ätherischen Öl mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung mit einer 5-prozentigen Natriumnitritlösung diazotiert und mit einer alkalischen Lösung von β -Naphthol (0,5 g β -Naphthol in 0,5 ccm Natronlauge und 150 ccm Wasser unter Zusatz von 15 g kohlen-saurem Natron gelöst) titriert. Der dabei entstehende Farbstoff fällt unlöslich aus, und durch Tüpfelproben läßt sich der Endpunkt der Reaktion genau erkennen. Nach Hesse und Zeitschel³⁾ hat das Erd-

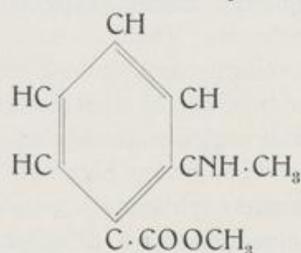
¹⁾ Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 246. Anm.

²⁾ Berl. Berichte 35 (1902), 24.

³⁾ Ibidem 2355.

mannsche Verfahren den Nachteil, daß die Isolierung des Esters aus dem Öl nicht quantitativ ist. Um befriedigende Resultate zu erhalten, ist der Ester in der oben geschilderten Weise als Sulfat abzuschneiden, im übrigen kann man dann nach der einen oder anderen Methode verfahren. Will man Anthranilsäuremethylester neben Methylantranilsäuremethylester bestimmen, so empfiehlt es sich beide Verfahren zu kombinieren.

Methylantranilsäuremethylester.



Methylantranilsäuremethylester findet sich im Mandarinen- und Mandarinenblätteröl und vielleicht auch im Rautenöl. Ebenso wie Anthranilsäuremethylester zeigt Methylantranilsäuremethylester sowohl unverdünnt als auch in Lösungen blaue Fluoreszenz. Die Konstanten des aus dem Mandarinenöl isolierten Körpers sind:

Smp. 18,5° bis 19,5°, Sdp. 130 bis 131° (13 mm), d_{15}^0 1,120¹⁾.

An einem synthetischen Produkt mit 98% Ester ermittelten Schimmel & Co.:

Erstp. 17,8°, Smp. 18°, d_{20}^0 1,1238, $\alpha_D \pm 0^0$, n_{D20}^0 1,57963, löslich in 10 Vol. 70- und in 3 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Außer durch seine Konstanten kann man den Ester noch durch die Verseifungsprodukte charakterisieren. Die Methylantranilsäure kristallisiert aus Alkohol in weißen, prismatischen Kristallen, die bei 179° schmelzen und in Lösung blau fluoreszieren.

Sulfide.

Von Sulfiden tritt Schwefelwasserstoff, H₂S, häufig bei der Destillation von Samen auf, so z. B. bei der Verarbeitung von Anis und besonders von Kümmel. Im Öl des schwarzen Senfs sind geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff, CS₂, enthalten. Beide Produkte entstehen wohl infolge von Zersetzungsprozessen.

¹⁾ Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 136.

Ferner ist Dimethylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, Sdp. 37° , im amerikanischen Pfefferminzöl und im Réunion- wie im afrikanischen Geraniumöl¹⁾ aufgefunden worden. Spuren eines Merkaptans hat man im Bärlauchöl (von *Allium ursinum*) beobachtet, während den Hauptbestandteil dieses Öles Vinylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}$, (Sdp. 101° ; d 0,9125) und dessen höhere Schwefelungsstufen ausmachen. Weitere ungesättigte Sulfide und Polysulfide, darunter wahrscheinlich Allyldisulfid, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_2$, und Allylpropyldisulfid, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{S}_2$, kommen neben anderen schwefelhaltigen Verbindungen im Knoblauch-, Zwiebel- und Asantöl vor.

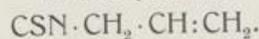
Alle diese Verbindungen sind durch einen höchst widerwärtigen, anhaftenden Geruch ausgezeichnet. Sie sollen in den Pflanzen zum Teil in glucosidartiger Bindung vorhanden sein.

Hingewiesen sei an dieser Stelle auf eine von Hartwich²⁾ veröffentlichte Zusammenstellung von Pflanzen, bei denen das Vorkommen von schwefelhaltigen ätherischen Ölen nachgewiesen oder aus dem Geruch anzunehmen ist.

Senföle.

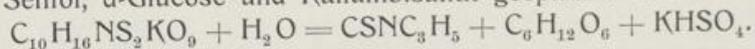
Eine besondere Gruppe bilden die durch ihren scharfen Geruch ausgezeichneten Ester der Isothiocyansäure, die allgemein als Senföle bezeichnet werden; ihr typischer Repräsentant ist das gewöhnliche Allylsenföl, das hier gleich an erster Stelle besprochen werden soll.

Isothiocyanallyl.



Isothiocyanallyl, Allylsenföl oder schlechthin Senföl genannt, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Öls der Senfsamen und ist außerdem aus folgenden Pflanzen isoliert worden: *Alliaria officinalis*, *Capsella Bursa pastoris*, *Cardamine*- und *Sisymbrium*-Arten, *Cochlearia Armoracia* und *Thlaspi arvense*.

Das Senföl kommt im Senfsamen und den übrigen hier genannten Pflanzen nicht frei vor, sondern in Form eines Sinigrin genannten Glucosids (myronsaures Kali), das durch die Wirkung des eiweißartigen Ferments Myrosin bei Gegenwart von Wasser in Senföl, d-Glucose und Kaliumbisulfat gespalten wird:



¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 50.

²⁾ Apotheker Ztg. 17 (1902), 339.

Neben dieser Reaktion finden noch andere statt, die die Ursache für zwei im natürlichen Senföl nie ganz fehlende Substanzen, Cyanallyl und Schwefelkohlenstoff, sind.

Oberhalb 70° wird das Myrosin zerstört und dadurch unwirksam; bei einer Einwirkungstemperatur von 0° bilden sich neben Allylsenföl auch Spuren des isomeren Rhodanallyls $\text{CNSC}_3\text{H}_5^1$). Von Interesse ist auch eine von Guignard²⁾ gemachte Beobachtung, wonach aus Sinigrin enthaltenden Pflanzen unter dem Einfluß von Quecksilberdampf, Schwefelkohlenstoff oder Anaestheticis Senföl frei wird.

Auf chemischem Wege gewinnt man das Senföl durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium oder auch durch trockne Destillation letzterer Verbindung mit einer äquivalenten Menge eines allylschwefelsauren Salzes. Durch den Einfluß der Wärme findet eine Umlagerung der Rhodangruppe in die Isothiocyanguuppe statt.

Isothiocyanallyl ist ein farbloses, mit der Zeit gelblich werdendes, optisch inaktives Öl von sehr stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt es heftig brennend und blasenziehend, die Dämpfe sind besonders für die Lungen außerordentlich schädlich. Es löst sich in etwa 8 Vol. 70-prozentigen Alkohols und ist mit 90-prozentigem Alkohol in jedem Verhältnis klar mischbar, ebenso mit Äther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Sdp. 150,7° (728,9 mm), $d_{10,1^\circ}$ 1,0173³⁾.

Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. an im Großbetrieb hergestellten, synthetischen Präparaten sind die Eigenschaften des Allylsenföles:

Sdp. in der Hauptsache 151 bis 153° (760 mm), 30,2° (5 mm), d_{15° 1,020 bis 1,025, n_{D20° 1,527 bis 1,530.

Beim Mischen kleiner Mengen Senföl mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter stürmischer Entwicklung von Kohlenoxysulfid⁴⁾ und schwefliger Säure⁵⁾ schwefelsaures Allylamin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, das als klare, wenig

¹⁾ E. Schmidt, Berl. Berichte 10 (1877), 187.

²⁾ Compt. rend. 149 (1909), 91.

³⁾ Kopp, Liebigs Annalen 98 (1856), 375.

⁴⁾ A. W. Hofmann, Berl. Berichte 1 (1868), 182.

⁵⁾ Flückiger, Arch. der Pharm. 196 (1871), 214.

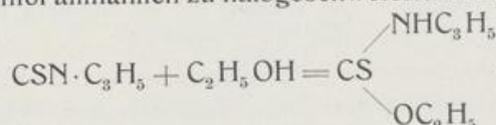
gefärbte, unter Umständen erstarrende Flüssigkeit im Reagenzrohr zurückbleibt. Als ungesättigte Verbindung addiert Senföl Brom unter Bildung eines öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Dibromids $\text{CSN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$.

Das zum Nachweis des Senföls geeignetste Derivat ist der Allylthioharnstoff (Thiosinamin), $\text{CS} \begin{cases} \text{NHC}_3\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, rhombische, bei

74° schmelzende Prismen, die einen schwach lauchartigen Geruch und Geschmack besitzen und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Verbindung bildet sich beim Versetzen von Senföl mit überschüssigem Ammoniak und etwas Alkohol; gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Über die quantitative Bestimmung von Senföl vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Am Licht färbt sich Senföl nach und nach rötlichbraun, während sich an der Gefäßwandung ein schmutzig orangegelber, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehender Körper in Form einer dünnen Haut abscheidet.

Durch längere Berührung mit Wasser oder mit Schwermetallen, wie Kupfer, Silber, Zinn, Quecksilber, tritt Zersetzung des Senföls unter Bildung von Cyanallyl ein; die Metalle vereinigen sich mit dem abgeschiedenen Schwefel zu Sulfiden. Auch mit Äthylalkohol setzt sich Senföl allmählich zu halbgeschwefeltem Allylurethan um:

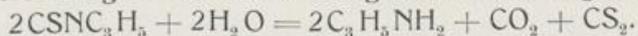


Hierin ist die Ursache zu suchen, weshalb Senfspiritus mit der Zeit an Wirkung verliert.

Woher der im Senföl (auch im künstlichen Öle) stets anzutreffende Schwefelkohlenstoff stammt, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Zwar bildet sich, wie aus den angestellten Versuchen hervorgeht¹⁾ bei einstündigem Kochen von Senföl mit Wasser am Rückflußkühler kein Schwefelkohlenstoff, wohl aber tritt dieser Körper neben Kohlensäure in nachweisbaren Mengen auf, wenn Wasser mit Senföl im zugeschmolzenen Rohr, also unter Druck, auf 100 bis 105° mehrere Stunden lang erhitzt wird. Man kann an-

¹⁾ Gadamer, Arch. der Pharm. 235 (1897), 53.

nehmen, daß das Senföl im Momente des Entstehens reaktionsfähiger ist, und daß das Wasser unter den gegebenen Verhältnissen eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung veranlaßt.



Schwefelkohlenstoff bildet sich auch bei gewöhnlicher Tempe bei längerer Berührung von Wasser mit Senföl.

Außer diesem Hauptvertreter der Senföle sind noch einige andere zu nennen, die hier nur kurz beschrieben werden sollen.

Isothiocyanpropenyl, $\text{CSN}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, soll nach Pomeranz¹⁾ in kleinen Mengen im Senföl vorkommen. Für das künstliche Öl glaubt er das dadurch bewiesen zu haben, daß bei der Oxydation neben viel Ameisensäure auch etwas Essigsäure entstanden war.

Sekundäres Butylsenföl, $\text{CSN}\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, das Isothiocyanat des sekundären Butylalkohols, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Löffelkrautöles (*Cochlearia officinalis*) und konnte außerdem aus dem Kraut von *Cardamine amara* abgeschieden werden. Auch dieses Senföl kommt nicht fertig gebildet in den Pflanzen vor, sondern in Form eines Glucocochlearin genannten Glucosids²⁾.

Sek.-Butylsenföl ist eine optisch aktive, farblose Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch des Cochleariaöls.

Sdp. 159,5°, d_{15}^{20} 0,944³⁾.

Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° bildet sich der optisch aktive, bei 135 bis 136° schmelzende Thioharnstoff. In alkoholischer Lösung verliert das Öl allmählich seine ursprüngliche Schärfe, wahrscheinlich, ebenso wie Allylsenföl, infolge Bildung eines halbgeschwefelten Urethans.

Das im Handel befindliche, sogenannte „künstliche Löffelkrautöl“ ist Isobutylsenföl, $\text{CSN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_3)_2$, und daher mit jenem nicht identisch. Es siedet bei 162° und liefert einen bei 93,5° schmelzenden Sulfoharnstoff.

Crotonylsenföl, $\text{CSN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, ist, gleichfalls in Form eines Glucosids, in den Rapssamen (*Brassica Napus*)

¹⁾ Liebigs Annalen 351 (1907), 354.

²⁾ Ter Meulen, Recueil des trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 444. Nach Chem. Zentralbl. 1905, II. 1255.

³⁾ A. W. Hofmann, Berl. Berichte 7 (1874), 513.

enthalten¹⁾. Es wird in Freiheit gesetzt, wenn man diese mit dem an Myrosin besonders reichen weißen Senf einmischt und der Wasserdampfdestillation unterwirft. Ter Meulen²⁾ gelang es, das von ihm Gluconapin genannte Glucosid in allerdings nicht ganz reiner Form abzuscheiden.

Crotonylsenföl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch an Meerrettig und Allylsenföl erinnert. Sdp. 174° unter geringer Zersetzung; d_{40}^{110} 0,933. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man den bei 64° schmelzenden, in feinen Nadeln kristallisierenden Thioharnstoff.

Auf die Gegenwart von Crotonylsenföl im Raps wurde man zuerst dadurch aufmerksam, daß Rapskuchen bei Tieren Vergiftungserscheinungen hervorriefen. Mit den von Hofmann³⁾ und von Charon⁴⁾ künstlich dargestellten Crotonylsenfölen ist das der Rapssamen nicht identisch, sondern nur isomer.

Benzylsenföl, $\text{CSN} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6 \text{H}_5$, entsteht bei der fermentativen Spaltung des in der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) enthaltenen Glucosids Glucotropaeolin, $\text{C}_{14} \text{H}_{18} \text{KNS}_2 \text{O}_9 + x \text{H}_2 \text{O}$, das sehr wahrscheinlich auch in der gewöhnlichen Kresse (*Lepidium sativum*) vorkommt⁵⁾. Es hat einen scharfen Kressengeruch und bildet mit Ammoniak einen bei 162° schmelzenden Thioharnstoff.

Phenyläthylsenföl, $\text{CSN} \cdot \text{C}_2 \text{H}_4 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$, bildet den Hauptbestandteil des Resedawurzelöls. Rettigartig riechende Flüssigkeit; Smp. des Sulfoharnstoffs 137°.

p-Oxybenzylsenföl, $\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{OH}^{(1)} \cdot \text{CH}_2 \text{NCS}^{(4)}$. Das im weißen Senf vorkommende Glucosid Sinalbin, $\text{C}_{30} \text{H}_{42} \text{N}_2 \text{S}_2 \text{O}_{15}$, liefert bei der Einwirkung von Myrosin neben d-Glucose und Sinapinbisulfat ein Senföl obiger Zusammensetzung. Dieses Sinalbin-senföl verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur spurenweise, daher hat mit Wasser angeriebener weißer Senf zwar einen scharfen Geschmack, ist aber fast geruchlos.

¹⁾ SjoHema, Recueil des trav. chim. des P.-B. 20 (1901), 237. Nach Chem. Zentralbl. 1901, II. 299.

²⁾ Recueil des trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 444. Nach Chem. Zentralbl. 1905, II. 1255.

³⁾ Berl. Berichte 7 (1874), 514.

⁴⁾ Annal. Chim. Physiol. VII. 17, 262. Nach Chem. Zentralbl. 1901, II. 300.

⁵⁾ Gadamer, Arch. der Pharm. 237 (1899), 510; Berl. Berichte 32 (1899), 2338.