

Was die Eigenschaften der Senföle anlangt, so zerfallen sie bei der Reduktion natürlich in die verschiedensten Moleküle, teilweise geht die Reduktion bis zum Schwefelwasserstoff. Durch naszierenden Wasserstoff aus Zink und Salzsäure entstehen Thioformaldehyd und primäre Amine, z. B.: $\text{CSNC}_2\text{H}_5 + 4\text{H} = \text{HCSH} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Bei der Behandlung mit Halogenen tritt Verharzung ein (vgl. A. 285, 154); erhitzt man die Senföle mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° , so zerfallen sie in primäre Amine, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure; z. B.: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. — Beim Erwärmen mit geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure zerfallen sie in Amine und Kohlenoxysulfid, z. B. $\text{CSNCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_2\text{CH}_3$. — Mit Ammoniak bzw. mit Aminen vereinigen sich die Senföle zu alkylierten Thioharnstoffen, wie wir bereits bei den Aminen sahen. — Von der Einwirkung organischer Verbindungen sei erwähnt, daß sie mit Carbonsäuren alkylierte Säureamide und COS liefern, z. B.: $\text{CSNCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{COS} + \text{N} \begin{array}{l} \text{HCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{array}$; mit Säureanhydriden entstehen alkylierte Säureimide und COS (B. 26, 2848). Für das Allylsenföle haben wir hiernach

folgende Umsetzung: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{COS} + \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{array}$. Mit

Metallen und ihren Verbindungen reagieren Senföle ebenfalls; die wichtigste Umsetzung für uns ist die, daß wir beim Kochen der alkoholischen Lösung mit HgO oder HgCl_2 den Schwefel der Senföle durch O ersetzen können, so daß wir demnach von den Estern der Isothiocyansäure zu den Estern der gewöhnlichen Cyansäure gelangen, z. B.: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + \text{HgO} = \text{HgS} + \text{CONC}_3\text{H}_5$; diese Ester geben mit Wasser sofort Dialkylharnstoffe, z. B.: $\text{CONC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CONHC}_3\text{H}_5$, und weiter $2\text{CONHC}_3\text{H}_5$

$+ 2\text{KOH} = \text{CO} \begin{array}{l} \text{NHC}_3\text{H}_5 \\ \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{array} + \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Diese letztere Verbindung ist das Sinapolin; dasselbe erscheint also als ein Umwandlungsprodukt des Senföls.

Die Eigenschaften des Indols, Skatols vgl. bei diesen.

Identifizierung.

Betrachten wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile, soweit sie soeben beschrieben wurden, so erkennen wir, daß einige Derivate besonders leicht herzustellen sind, daß ferner das äußere Verhalten nur weniger Eigenschaften geeignet erscheint, dadurch einen bestimmten Bestandteil der ätherischen Öle in einem Öl als solchen nachzuweisen. Kurzum der Nachweis eines Bestandteils, seine Identifizierung, ist einmal abhängig von der mehr oder weniger größeren Leichtigkeit, mit welcher wir die Verbindung aus dem ätherischen Öl abtrennen können, sowie von diesem Abscheidungsprodukt selbst, sei es, daß es der Bestandteil selbst ist oder ein Derivat des-

selben. Die Abtrennung kann durch rein physikalische Kräfte erfolgen, indem wir z. B. Abkühlung eintreten lassen und durch partielle Kristallisation bestimmte Verbindungen heraustrennen; oder aber wir nehmen eine Trennung vor, indem wir zur fraktionierten Destillation schreiten. In den meisten Fällen wird jedoch die Abscheidung der Verbindung erfolgen, indem wir Reaktion mit einem anderen Molekül eintreten lassen. Das entstehende neue Molekül kann nun entweder wiederum in das ursprüngliche durch Spaltung usw. zurückverwandelt werden, oder aber dies ist nicht der Fall. In allen Fällen nun, sei es, daß wir die betreffende Verbindung selbst abscheiden, sei es, daß wir ein Derivat gewinnen, welches sich in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandeln läßt oder nicht, immer müssen wir zur weiteren Identifizierung Eigenschaften anführen, welche uns gestatten den betreffenden Bestandteil sofort wiederzuerkennen. Dies können nun hinwiederum physikalische oder chemische Eigenschaften sein; vor allen Dingen kommt der Schmelzpunkt in Betracht, Siedepunkt, Polarisierung, weniger wichtig ist in diesem Falle der Brechungsexponent. Die chemischen Eigenschaften sind natürlich in den einzelnen Fällen außerordentlich verschieden wichtig.

Für ungesättigte Terpene haben wir die Tetrabromide, dann die Verbindungen mit Halogenwasserstoff, schließlich die Nitrolamine, ev. Nitrosite kennen gelernt. Für Alkohole ist häufig der Acetyl- oder Benzoyl-ester charakteristisch, ferner das Urethan oder das Phenylurethan, auch die Phthalestersäure oder ihr Silbersalz; für die Aldehyde können wir Oxime, noch besser kristallinische Semicarbazone erwarten, für die Ketone dergleichen; Säuren sind ev. an ihrem Schmelzpunkt oder Siedepunkt zu erkennen, häufig haben ihre Amide einen konstanten Schmelzpunkt. Ester lassen sich am besten verseifen und an ihren Komponenten erkennen. Das Cineol ist durch seine Halogenwasserstoffverbindungen am besten charakterisiert. Phenole geben in vielen Fällen gut kristallisierte Bromderivate; die in den ätherischen Ölen vorkommenden Phenoläther enthalten gewöhnlich eine ungesättigte Seitenkette, so daß schon direkt ein gut kristallisiertes Bromderivat erhalten wird oder nach ihrer ev. Umwandlung in die Isoverbindung. Mercaptane, Thioäther geben mit Quecksilberchlorid oder Platinchlorid charakteristische Niederschläge. Senföle liefern mit Ammoniak gut kristallisierende Verbindungen. Nitrile lassen sich zu Aminen reduzieren. Die Identitätsreaktionen für Amine sind besonders zahlreich; sie bilden häufig charakteristische Salze mit anorganischen und organischen Säuren (Oxalsäure, Pikrinsäure), ferner Salze mit den Chloriden der Edelmetalle; ich erinnere ferner an das Benzolsulfochlorid, an die Thioharnstoffe, die durch Einwirkung von Phenylsenfölen gebildet werden, ferner an die ev. Bildung der Alkohole aus Aminen durch Einwirkung von salpetriger Säure, schließlich an die Umsetzung mit Benzaldehyd usw., wodurch Benzylidenverbindungen entstehen. — Welche von diesen Verbindungen wir in den einzelnen Fällen nehmen, hängt demnach ab von der Konstanz ihrer Eigenschaften und davon, daß diese Eigenschaften den betreffenden Molekülen allein zukommen.