Lösung mit Tierkohle, kleine Mengen schwach gelb gefärbter Nadeln, welche bei 245° schmelzen. Die Menge dieses Derivates war nicht ausreichend, um analysiert werden zu können; sollte es ein Acetylderivat sein, so würde es sich von dem Acetylaloxanthin Tildens schon durch die Farbe unterscheiden. Tilden stellte ein Monoacetylaloxanthin dar durch Kochen seines Aloxanthins mit Essigsäureanhydrid, reinigte es durch Absetzenlassen aus Eisessig und aus Alkohol und beschreibt es als ein braunes, körniges Produkt, welches mit der Muttersubstanz sehr grosse Aehnlichkeit habe.

Fasse ich das Resultat meiner Untersuchungen zusammen, so ergiebt sich:

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin in alkoholischer Lösung wird Aloe-Emodin gebildet. Zuckerabspaltung konnte bei diesem Prozesse bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Der Körper, den Rochleder als mit Rottlerin identisch angesehen hat, ist Aloe-Emodin.

Die Oxydation des Aloins mit Chromsäuregemisch ergiebt Produkte, aus denen sich ein gut krystallisierender Körper isolieren lässt, dessen Zusammensetzung jedenfalls nicht diejenige eines Tetraoxymethylanthrachinons ist.

Ob Beziehungen zwischen Alochrysin und Aloe-Emodin und zwischen Aloe-Emodin und dem von Tschirch und Pedersen dargestellten Alonigrin zu finden sind, wird der Zweck meiner weiteren Untersuchungen sein.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

111. Ueber das ätherische Oel von Cochlearia officinalis.

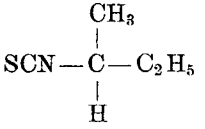
Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 9. I. 1899.)

Das ätherische Löffelkrautöl ist von A. W. Hofmann[1]) als sec-Butylsenföl erkannt und auch aus dem sec-Butylamin in der von ihm aufgefundenen Weise synthetisch dargestellt worden, so dass über die Natur des Oeles kein Zweifel sein kann. Wenn ich trotzdem dieses Oel von neuem zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht habe, so

[1]) Ber. 1874, 508 ff.

war der Grund dafür die Erwägung, dass bei der Konstitution des sec-Butylsenföles:



die Gegenwart des asymmetrischen Kohlenstoffatoms optische Aktivität desselben erwarten liess. Dass A. W. Hofmann nicht selbst sein Augenmerk darauf gerichtet hat, erklärt sich durch die einfache Thatsache, dass, zur Zeit der Bearbeitung des Löffelkrautöles (im Jahre 1874) durch Hofmann, die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom erst im Entstehen war.

Wie ich bereits auf der Naturforscherversammlung zu Düsseldorf 1898 mitgeteilt habe, habe ich die erwartete optische Aktivität des natürlichen Löffelkrautöles bei der näheren Untersuchung bestätigt gefunden.

Dadurch wurde aber das natürliche Löffelkrautöl Gegenstand vermehrten Interesses, da bei der leichten Ueberführbarkeit der Senföle in die zugehörigen Aminbasen zu erwarten war, dass sich aus dem optisch aktiven Senföl auch die optisch aktive Base würde herstellen lassen. Bereits in Düsseldorf musste ich jedoch mitteilen, dass alle diesbezüglichen Versuche insofern erfolglos geblieben seien, als das erhaltene Butylamin stets optisch inaktiv war. Die seitdem unausgesetzt weitergeführten Versuche sind leider alle in demselben Sinne verlaufen; nichtsdestoweniger soll bereits jetzt ein zusammenfassender Bericht gegeben werden, da die noch offen stehenden Wege erst nach geraumer Zeit erkennen lassen werden, ob sie zum erwünschten Ziele führen werden.

Darstellung des Löffelkrautöles.

A. W. Hofmann hat das ätherische Oel aus dem Löffelkraut in der üblichen Weise durch Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt und dabei eine ganz befriedigende Ausbeute, nämlich 0,034 % erhalten. Im Gegensatz dazu teilen Schimmel & Co. in ihrem Bericht vom Jahre 1894 mit, dass die Ausbeute aus frischem Kraut inkl. Wurzel nur 0,008 % betragen habe, so dass die Darstellung des Oeles aus natürlichem Material nahezu unerschwingliche Kosten bereite. Demgemäss empfiehlt die genannte Firma als Ersatz ein künstliches Präparat, das nach meinen Untersuchungen Isobutylsenföl ist, also als Ersatz des natürlichen sec-Butylsenföles für arzneiliche Zwecke nicht geeignet erscheint.

Bei meinen erfolglosen Versuchen, aus dem Löffelkraut das Glukosid zu isolieren, dem das Oel vermutlich seinen Ursprung verdankt, hatte ich beobachtet, dass die nach Möglichkeit gereinigten und von Fremdkörpern befreiten Extrakte auf Zusatz des wässerigen Auszuges von weissem Senf einen kräftigen, schön aromatischen Senfölgeruch annahmen. Dadurch konnte die Gegenwart des Glukosides in dem Extrakt und somit auch in dem trockenen Kraut als erwiesen angesehen werden. Später sah ich, dass diese Thatsache bereits vor über 50 Jahren von Simon[1]) erkannt worden ist. Jedenfalls aber hat diese Entdeckung Simons nicht die verdiente Würdigung gefunden, da sie, wohl in keinem Lehr- und Nachschlagebuch aufgenommen, völlig in Vergessenheit geraten ist.

Aber gerade das trockene Kraut, dessen Beschaffung keinerlei Schwierigkeiten macht und das sogar im Arzneibuch Aufnahme gefunden hat, ist ein sehr geeignetes Material für die Darstellung von sec-Butylsenföl und, wie die folgende Abhandlung zeigt, für die Darstellung des offizinellen Löffelkrautspiritus. Es ist nur nötig, das bei dem Trockenprozess des Krautes abgetötete Ferment, das vermutlich mit dem im schwarzen und weissen Senfsamen etc. vorkommenden Myrosin identisch ist, durch lebendes Ferment zu ersetzen und das geschieht am einfachsten durch den Zusatz von weissem Senfmehl, welches ein flüchtiges ätherisches Senföl nicht entwickelt[2]).

Danach gestaltete sich die Darstellung des Löffelkrautöles nach folgender Vorschrift:

Zu je $2^1/_2$ kg trockenen, geschnittenen Löffelkrautes (sine floribus), welches von der Firma Caesar & Loretz in Halle bezogen war, wurde $^1/_2$ kg weisses Senfmehl, das zuvor mit 5—10 Liter Wasser, resp. von früheren Destillationen herrührendem Destillatwasser angerührt wurde, hinzugefügt und noch soviel Wasser, dass eine breiige Konsistenz erreicht wurde; das Gemisch, welches dann über Nacht in einer verzinnten Destillierblase stehen blieb, wurde am folgenden Morgen mit gespannten Wasserdämpfen destilliert und das Destillat, da das Löffelkrautöl leichter wie Wasser ist, in einer Florentiner Flasche aufgefangen.

So wurden im ganzen 28 kg verarbeitet. Von den vereinigten Destillaten, auf denen das Oel als ein braunes Liquidum schwamm, wurde das letztere mit Hilfe eines Wollefadens abgezogen und dann über Chlorcalcium entwässert. Die Ausbeute betrug 60 g Oel. Aus dem noch mit dem Oel gesättigten Destillatwasser wurde dasselbe mit

---

[1]) Journ. d. Pharm. XXVI, 112.

[2]) Arch. d. Pharm. 1897, 88.

Kochsalz ausgesalzen und durch Schütteln mit Aether aufgenommen, aber nicht als solches gewonnen, sondern durch Ammoniak in den Butylthioharnstoff übergeführt. Ausbeute 7 g.

Die Gesamtausbeute an Oel kann demgemäss auf 66 g geschätzt werden. Quantitative Bestimmungen hatten ergeben, dass die mögliche Ausbeute noch grösser sein musste, da durch dieselben, auf trockenes Kraut berechnet, 0,305 % ermittelt wurden, woraus sich eine theoretische Ausbeute von 85,4 g berechnet, die im Fabrikbetriebe wenigstens annähernd erreicht werden dürfte.

Die aus dem trockenen Kraut erhältliche Menge steht in naher Beziehung zu dem von A. W. Hofmann im frischen Kraut ermittelten Gehalt an Senföl, 0,305 % zu 0,034 %. Ein Verlust an Glukosid beim Trocknen des Krautes ist daher nicht zu vermuten. Andererseits ist die Anwendung des trockenen Krautes zur Darstellung bei weitem bequemer. In der frischen Pflanze befinden sich Glukosid und Ferment höchst wahrscheinlich in verschiedenen Zellen, da die Senfölentwickelung erst nach dem Zerreiben der Blätter auftritt. Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, wird es daher nötig sein, die Zerkleinerung möglichst weit zu treiben. Beim trockenen Kraut hingegen, in dem der Protoplast abgestorben, der Zellinhalt infolgedessen bei Wasserzufuhr leicht dialysiert, ist eine weitgehende Zerkleinerung überflüssig und doch wird das Gesamtglukosid dem zugesetzten Fermente leicht zugänglich werden. Ich bin der Ansicht, dass der von Schimmel & Co. verzeichnete Misserfolg im wesentlichen auf die Schwierigkeit zurückzuführen ist, frisches Löffelkraut genügend zu zermahlen.

Ein von mir mit frischem Kraut vorgenommener Versuch verlief ebenfalls negativ, allerdings zum Teil wohl deshalb, weil das aus Thüringen bezogene Material bereits völlig abgeblüht und auf dem Transport in Gärung übergegangen war.

Eigenschaften des Löffelkrautöles.

Das naturelle Oel vom spez. Gewicht 0,94179 bei 20° (Wasser von 20° = 1) siedet zwischen 150 und 162° und zwar gingen von 42,8 g

bei 150—154° 6,3 g,
„ 154—156° 12,2 „
„ 156—158° 10,0 „
„ 158—162° 12,0 „ über,

während im Rückstand etwa 2 g eines dicklichen Oeles von braunschwarzer Farbe verblieben. Die erste Fraktion war durch Spuren Feuchtigkeit etwas getrübt, aber völlig farblos, die übrigen waren

farblos und wasserklar und nahmen auch bei der Aufbewahrung nur eine schwach gelbliche Färbung an.

Das Brechungsvermögen des naturellen Oeles war $d_{22} = 1{,}4932$; gegen den polarisierten Lichtstrahl war das Oel aktiv, und zwar lenkte es denselben im feuchten Zustande im Dezimeterrohr 52° 35′ nach rechts ab, nach dem Trocknen über Chlorcalcium hingegen nur 52° 3

Die einzelnen Fraktionen wichen hinsichtlich des Brechungsvermögens nur wenig von einander ab, um so mehr aber im spez. Gewicht und vor allem im spezifischen Drehungsvermögen, wie nachstehende Tabelle deutlich erkennen lässt. Zum Vergleich sind auch die für das „synthetische Löffelkrautöl" ermittelten Zahlen beigefügt. Die letzte Kolumne giebt den Prozentgehalt an reinem sec-Butylsenföl an, der auf maßanalytischem Wege ermittelt wurde.

Art des Oeles	Spez. Gew. Wasser von 20° = 1	α_D	$[\alpha]_D$	d_{22}	Proz. Gehalt an C_4H_9NCS
naturell	0,94179	+ 52° 3′	+ 55,27°	1,4932	97,12
Frakt. 150—54° unk.	0,94328	+ 48° 30′	+ 51,41°	1,4923	99,76
„ 154—56° „	0,94279	+ 50° 8′	+ 53,18°	1,4925	100,3
„ 156—58° „	0,94259	+ 55° 16′	+ 58,63°	1,4932	97,75
„ 158—62° „	0,94179	+ 59° 16′	+ 62,87°	1,4935	96,39
„synthet. Oel" Schimmel & Co. . .	—	0	0	1,4964	—

Der Gehalt an sec-Butylsenföl wurde in der Weise bestimmt, dass ein abgewogenes Quantum in Alkohol gelöst mit überschüssiger n/10 Silbernitratlösung und Ammoniakflüssigkeit versetzt 24 Stunden gut verschlossen stehen blieben. Vom ausgeschiedenen Schwefelsilber wurde quantitav abfiltriert und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure der Ueberschuss an n/10 Silberlösung durch Rhodanammonlösung, Eisenalaun als Indikator, zurücktitriert. Da nur kleine Mengen angewandt wurden, erklärt es sich, dass bei Fraktion II mehr als 100 % gefunden wurden.

Analysen:

1. Naturell. 0,0600 g verbrauchten 10,1 ccm n/10 Silberlösung = 0,058275 g Oel.

2.	Fraktion I.	0,0585 g	verbrauchten	10,15 ccm	=	0,0583625 g.
3.	„ II.	0,0490 „	„	8,55 „	=	0,04916 „
4.	„ III.	0,0881 „	„	15,15 „	=	0,0861125 „
5.	„ IV.	0,0887 „	„	14,87 „	=	0,08550 g C_4H_9NCS.

A. W. Hofmann hat als Siedepunkt für das künstlich aus sec-Butylamin dargestellte Oel 159,5°, für das naturelle Oel 159—163° angegeben, das spez. Gewicht zu 0,944 bei 12°.

Nach dem Siedepunkt wäre nun zu erwarten gewesen, dass die letzten Fraktionen meines Oeles am reichsten an sec-Butylsenföl gewesen wären. Die quantitativen Bestimmungen haben jedoch das Gegenteil ergeben. Gerade die beiden ersten Fraktionen, deren Siedepunkt bis 156° unkorr. geht, sind das reinste sec-Butylsenföl, während die letzten Fraktionen bereits durch einen höher siedenden Körper verunreinigt sind. Ueber die Natur des letzteren habe ich nur Vermutungen, da ich es nicht für meine Aufgabe hielt, zu dessen Erkennung grössere Mengen des schwer erhältlichen Materials zu verbrauchen. Bei der Bestimmung des sec-Butylsenfölgehalts auf massanalytischem Wege nach der oben angegebenen Vorschrift beobachtete ich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen äusserst angenehmen Geruch, der an den von Curaçaoschalen lebhaft erinnerte. Da der Hauptbestandteil des ätherischen Oeles dieser Droge Limonen ist, andererseits gerade dieses Terpen sich durch grosse Verbreitung auszeichnet und endlich das Abnehmen des spez. Gewichtes und die Zunahme des spezifischen Drehungsvermögens mit dem Siedepunkte in schöner Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des r-Limonens steht, halte ich die Gegenwart dieses Körpers für wahrscheinlich. r-Limonen siedet bei 175°, p. sp. = 0,846 und $[\alpha]_D = +106°$.

Sec.-Butylthioharnstoff.

Der durch Einwirkung von Ammoniak auf sec-Butylsenföl entstehende Thioharnstoff, der sec-Butylthioharnstoff, ist bereits von A. W. Hofmann dargestellt worden, und zwar sowohl aus dem naturellen Löffelkrautöl mit dem Schmelzpunkt 134°, also aus künstlichem sec-Butylsenföl mit dem Schmelzpunkt 133°. Von Interesse war nun die Frage, ob der aus dem naturellen Oel gewonnene Thioharnstoff noch optische Aktivität aufweisen würde. Der bei der Darstellung des Oeles als Nebenprodukt gewonnene, sowie auch aus Löffelkraut durch Destillation mit weissem Senfmehl und Auffangen

in Ammoniak bereitete Thioharnstoff wurden zu weiterem Studium verwendet. Beide erwiesen sich als vollständig identisch nicht nur im Schmelzpunkt, sondern auch im optischen Verhalten. Letzteres ist insofern von grosser Bedeutung, als dadurch der Beweis geliefert wird, dass die optische Aktivität des Löffelkrautöls durch Destillation nicht beeinflusst wird. Die chemische Zusammensetzung entspricht der erwarteten Formel $C_5H_{12}N_2S$.

1. 0,3218 g Substanz gaben 0,5359 g CO_2 und 0,2635 g H_2O.

2. 0,1836 g Substanz führten 27,8 ccm n/10 Silberlösung in Schwefelsilber über.

	Gefunden:		Berechnet für $C_5H_{12}N_2S$:
	I.	II.	
C	45,42	—	45,45
H	9,10	—	9,09
S	—	24,23	24,24.

Der Schmelzpunkt des mit Tierkohle gereinigten, völlig weissen sec-Butylthioharnstoffs lag bei 136—137° (Hofmann 134°), während der aus dem „synthetischen" Oele von Schimmel & Co. dargestellte Thioharnstoff bei 96—98° schmilzt (für den Isobutylthioharnstoff giebt A. W. Hofmann 93,5° an).

Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiert der d-Butylthioharnstoff, so soll er im Gegensatz zum inaktiven bezeichnet werden, in dünnen ansehnlichen Blättern; aus absolutem Alkohol in derben Tafeln. Ueber die Form der letzteren hatte Herr Dr. Schwantke die Güte, mir folgendes mitzuteilen:

„Krystallsystem monoklin. β nahezu 78°. Die Krystalle sind tafelig nach der Basis (001), zu der noch die Querfläche (100), eine Hemipyramide und (untergeordnet) ein Klinodoma treten.

Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis; Ebene der optischen Achsen die Symmetrie-Ebene. Auf der Basis sieht man im konvergenten Lichte eine Achse senkrecht, auf der Querfläche schief austreten."

Die Krystallform des optisch inaktiven sec-Butylthioharnstoff habe ich bisher noch nicht feststellen lassen können, da mir ein zweifelloses Präparat aus noch nicht zu erörternden Gründen bisher nicht zur Verfügung stand.

Optisches Verhalten des d-sec.-Butylthioharnstoffs.

Bei der grösseren Löslichkeit des d-Butylthioharnstoffs in Alkohol wurde zunächst das Verhalten einer alkoholischen Lösung studiert.

1. 0,7270 g Substanz (als Nebenprodukt gewonnen) wurden in 94%igem Alkohol zu 25 ccm gelöst. Spez. Gew. der Lösung 0,814824. Demnach berechnet sich der Prozentgehalt auf 3,568%. Die Ablenkung im 2,2 dm-Rohr betrug im Mittel von 5 Ablesungen 1° 27′ nach rechts.

Daraus folgt:

$$[\alpha]_D^{20} = +22{,}77^0 \text{ oder}$$
$$[M]_D^{20} = +30{,}06^0.$$

2. 0,7270 g Substanz (aus Löffelkraut direkt gewonnen), genau in derselben Weise gelöst, lenkten um $+1^0\ 28'$ im Mittel von 5 Ablesungen ab.

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{20} = +22{,}93^0$$
$$[M]_D^{20} = +30{,}27^0.$$

Die Konzentration ist von geringem Einfluss. In 8,385% Lösung in 94%igem Alkohol ($\alpha_D = 3^0\ 35'$) wurde $[\alpha]_D^{20} = +23{,}6^0$ ermittelt. Von um so grösserem ist das Lösungsmittel selbst.

1. Eine gesättigte wässerige Lösung, die 0,959% d-Butylthioharnstoff enthielt (Löslichkeit bei $15^0 = 1:104{,}1$), lenkte im 2,2 dm-Rohr $43'$ nach rechts ab.

$$[\alpha]_D = +33{,}97^0$$
$$[M]_D = +44{,}84^0.$$

2. 0,4985 g zu 50 ccm in Wasser aufgelöst, zeigten $\alpha_D = 44'$, woraus sich

$$[\alpha]_D = +33{,}45^0$$
$$[M]_D = +44{,}15^0$$

berechnen.

Das Drehungsvermögen in wässeriger Lösung ist also ungefähr um die Hälfte grösser als das in alkoholischer Lösung. Zum Vergleich sei hier auch das molekulare Drehungsvermögen — die spezifischen Werte sind zum Vergleich wenig geeignet — des sec-Butylsenföles angegeben, wie es sich aus dem spez. Drehungsvermögen der Fraktionen I und II berechnet:

$$[M]_D = +59{,}12^0 \text{ bis } +61{,}15^0.$$

Darstellung des sec.-Butylamins aus dem natürlichen Löffelkrautöl.

Die Ueberführung eines Senföles in das korrespondierende Amin kann nach A. W. Hofmann durch Einwirkung nascierenden Wasserstoffs, durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure, durch Erhitzen mit Wasser allein oder mit Salzsäure im Druckrohr bewirkt werden. Alle diese verschiedenen Wege, die zum Teil noch mannigfaltig variiert wurden, hatten stets nur inaktives Butylamin ergeben, so dass ich die Beschreibung der Versuche hier übergehen kann. Nur auf die Resultate, welche beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr erzielt wurden, muss etwas näher eingegangen werden, da sie einen interessanten Einblick in den Reaktionsverlauf gestatten.

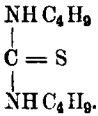
Wurde Löffelkrautöl mit etwa dem doppelten Volum Wasser 8—10 Stunden im Druckrohr auf 200^0 erhitzt, so bestand der Röhren-

inhalt nach dem Erkalten aus gelblichbraun gefärbten, grossblättrigen Krystallmassen. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck. Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entwichen in Strömen. Die Krystalle wurden von der alkalisch reagierenden Mutterlauge getrennt. Letztere erlitt auf Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion eine Trübung von sich ausscheidendem Schwefel, während gleichzeitig Schwefelwasserstoff entwich. Beim Eindampfen schieden sich noch kleine Mengen des krystallisierten Körpers aus, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Nach vollständiger Enfernung desselben war die Lösung inaktiv und bestand im wesentlichen aus sec-Butylaminchlorhydrat. Bei weitem die Hauptmenge des Löffelkrautöles war aber in den krystallisierten Körper übergegangen. Nach dem Reinigen mit Tierkohle wurde er aus verdünntem Alkohol in völlig weissen, langen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 108—110° erhalten.

1. 0,1480 g Substanz gaben 0,1417 g H_2O und 0,3135 g CO_2.
2. 0,1039 g führten 10,9 ccm n/10 Silbernitrat in Schwefelsilber über.

	Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{20}N_2S$:
	I.	II.	
C	57,77	—	57,45
H	10,64	—	10,64
S	—	16,79	17,02.

Die gefundenen Werte führen zu einem Dibutylthioharnstoff von der Formel:



Als zur weiteren Charakterisierung die in Frage stehende Verbindung auf nassem Wege nach Fritsch analysiert wurde, zeigte sich die auffällige Erscheinung, dass der gefundene Kohlenstoff, 56,85 und 57,22%, wohl auf die angenommene Formel hinwiesen, dass aber der Stickstoffgehalt bei weitem zu niedrig gefunden wurde. An Stelle der berechneten 14,89 % N wurden nur 10,18 und 9,11 % ermittelt. Es zeigte sich jedoch, dass der zu geringe Befund nur durch die Verbrennungsmethode veranlasst wurde. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab den erwarteten Gehalt, so dass an der Identität des vorliegenden Körpers mit einem Dibutylthioharnstoff nicht gezweifelt werden kann. Der zu niedrige Befund nach P. Fritsch ist, nach einem qualitativen Versuch zu urteilen, darauf zurückzuführen, dass bei der Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf den Dibutylthioharnstoff etwas Rhodanwasserstoff gebildet wird, der sich als solcher verflüchtigt und erst im Kupferoxydrohr zur Verbrennung gelangt. Wahrscheinlich ist dies jedoch nicht der einzige Grund.

Analysen:

1. 0,2032 lieferten nach Dumas 27,6 ccm feuchten Stickstoff bei 447 mm und 22°.

2. 0,2128 lieferten 28,6 ccm feuchten Stickstoff bei 745 mm und 20°.

	Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{20}N_2S$:
	I.	II.	
N	15,12	15,07	14,89.

In Löslichkeitsverhältnissen und Krystallform glich der so erhaltene Dibutylthioharnstoff durchaus einem Dibutylthioharnstoff, der durch Einwirkung von sec-Butylamin auf Löffelkrautöl dargestellt worden war. Nur der Schmelzpunkt des letzteren lag etwas niedriger, nämlich bei 102—102,5°. In der That sind die beiden Körper auch nicht mit einander identisch, wenn sie auch beide symmetrische sec-Dibutylthioharnstoffe sind. Der durch Erhitzen von Löffelkrautöl mit Wasser erhaltene besitzt zwei optisch aktive Butylgruppen, während der durch Einwirkung von sec-Butylamin, das natürlich als synthetisches Produkt inaktiv oder besser racemisch ist, auf Löffelkrautöl entstandene nur eine optisch aktive Butylgruppe enthält. Die beiden Dibutylthioharnstoffe sollen demgemäss als d. d-Dibutylthioharnstoff (dextro) resp. als r. d-Dibutylthioharnstoff bezeichnet werden (r. = racemisch).

Analysen des r. d-Dibutylthioharnstoffs:

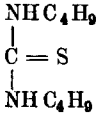
1. 0,1307 Substanz gaben 0,1280 g H_2O und 0,2771 g CO_2.

2. 0,0939 g führten 10 ccm n/10 Silberlösung in Schwefelsilber über.

	Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{20}N_2S$:
	I.	II.	
C	57,82	—	57,45
H	10,88	—	10,64
S	—	17,04	17,02.

Optisches Verhalten des d. d- und r. d-Dibutylthioharnstoffs.

Bei der symmetrischen Konstitution des Dibutylthioharnstoffs



wäre zu erwarten gewesen, dass das spez. und molekulare Drehungsvermögen des d. d-Dibutylthioharnstoffs doppelt so gross sein müsste als das des r. d-Dibutylthioharnstoffs. Das ist aber nicht der Fall. Bei Innehaltung vollständig gleicher Bedingungen erweist sich das Drehungsvermögen des d. d-Dibutylthioharnstoffs um ungefähr $^1/_{10}$ höher als das Doppelte der r. d-Verbindung.

1. d. d-Dibutylthioharnstoff:

0,6745 g in Alkohol von 94 % zu 25 ccm aufgelöst, lenkten den polarisierten Lichtstrahl für das gelbe Natriumlicht im Mittel von sieben Ablesungen um 2° 26′ nach rechts ab. Da das Gewicht der Lösung 20,324 g betrug, ergiebt sich p, der Prozentgehalt, = 3,3187, d, das spez. Gewicht, = 0,81296 bei 17°. Daher:

$$[\alpha]_D^{17} = +41^0; \quad [M]_D^{17} = +77{,}08^0.$$

2. r. d-Dibutylthioharnstoff:

0,6745 lenkten unter genau denselben Bedingungen den polarisierten Lichtstrahl um 1° 6′ nach rechts ab. Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{17} = +18{,}53^0; \quad [M]_D^{17} = +34{,}84^0.$$

Ein eingehendes Studium dieser physikalisch-chemischen Verhältnisse wäre für unsere ganzen Anschauungen von der optischen Aktivität von dem weitgehendsten Interesse, da sich nicht leicht so vollständig symmetrische Verbindungen mit so durchsichtigen Verhältnissen dürften darstellen lassen, wie die beschriebenen Thioharnstoffe. Wenn ich trotzdem auf eine Weiterbearbeitung dieses interessanten Gegenstandes in der angedeuteten Richtung zunächst verzichte, so geschieht dies aus dem Grunde, weil die mir zu Gebote stehenden Apparate nicht die genügende Feinheit besitzen, um absolut einwandfreie Resultate, auf denen sich theoretische Erörterungen aufbauen liessen, zu gewähren. Mit Sicherheit geht aus den Verhältnissen bei den beiden Thioharnstoffen schon jetzt hervor, dass von einer blossen additiven Wirkung der optisch aktiven Systeme keine Rede sein kann, wie man zeitweilig angenommen hat, sondern dass dabei eine Potenzierung zu verzeichnen ist. Sollte es noch gelingen, auch das optisch aktive Butylamin darzustellen, so würde das Interesse an dem Gegenstand noch vermehrt werden. Sicher ist der Dibutylthioharnstoff bei weitem instruktiver als beispielsweise die Weinsäure.

Es sollen hier noch einmal die molekularen Drehungsvermögen der optisch aktiven Butylderivate eine systematische Zusammenstellung finden:

Verbindung	$[M]_D$ =
Butylsenföl	+59,12 bis +61,15°
Butylthioharnstoff:	
a) alkoholische Lösung	+30,06 „ +30,27°
b) wässerige Lösung	+44,15°
d. d-Dibutylthioharnstoff	+77,08°
r. d-Dibutylthioharnstoff	+34,84°

Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Wasser oder Salzsäure auf Senföle.

Auch von rein chemischer Seite ist die Bildung des d. d-Dibutylthioharnstoffes beim Erhitzen mit Wasser von Interesse. A. W. Hofmann[1]) hat seinerzeit angenommen, dass die Reaktion beim Erhitzen von Senfölen mit Wasser oder Salzsäure nach folgenden Gleichungen vor sich ginge:

$$R \cdot NCS + H_2O = RNH_2 + COS$$
$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S,$$

dass also direkt die Bildung einer Aminbase erfolge. War diese Annahme richtig, so konnte unter den von mir eingehaltenen Bedingungen nur der d. r-Dibutylthioharnstoff entstehen, indem das zunächst gebildete Butylamin auf das noch unveränderte Butylsenföl einwirkte; denn ich habe, wie schon eingangs bemerkt wurde, beobachtet, dass stets nur inaktives Butylamin erhalten werden konnte. Da aber ein d. d-Dibutylthioharnstoff entstand, so ist keine andere Möglichkeit, als dass dessen Bildung direkt aus 2 Mol. Löffelkrautöl erfolgte nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_4H_9NCS \\ C_4H_9NCS \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_4H_9N \\ C_4H_9N \end{matrix}\!\!>\!C : S + COS$$

(mit H über und unter dem N)

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Der Einwand, dass das nascierende Butylamin noch optisch aktiv gewesen sein könnte, wird hinfällig durch eine Beobachtung, die bereits A. W. Hofmann machte, aber nicht zu deuten vermochte, andererseits durch das Verhalten des d. d-Dibutylthioharnstoffes beim Erhitzen.

A. W. Hofmann teilt mit[2]), dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Allylsenföl ausser Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff noch „eine zweite, äusserst hochsiedende Base, welche ein amorphes Platinsalz bildet" entstehe. Dieselbe sei „ölig, mit Wasserdämpfen nicht übertreibbar". Es sind dies Eigenschaften, welche auf den Diallylthioharnstoff durchaus passen. Derselbe ist zwar krystallisierbar, aber nur sehr schwierig, wird vielmehr meist als Oel erhalten[3]). Das Platinsalz desselben ist, wie Hofmann beschreibt, amorph. Die Bildung des Diallylthioharnstoffes bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure beweist, dass derselbe direkt aus dem Senföl entstanden sein muss, da unter den obwaltenden Bedingungen freies Allylamin nicht entstehen konnte.

---

[1]) Ber. 1868, 180 u. 81.

[2]) Ber. 1868, 181.

[3]) C. Rundqvist, dieses Archiv 1898, 475.

Der d. d-Dibutylthioharnstoff geht andererseits beim längeren Erhitzen mit Wasser im Druckrohr in Butylamin über.

1 g desselben wurde mit 5 ccm Wasser 15 Stunden auf 200, vorübergehend auf 240° erhitzt. Nach dieser Zeit waren die Krystalle verschwunden. Beim Oeffnen zeigte sich kein positiver Druck, sondern negativer. Die alkalisch reagierende Flüssigkeit brauste beim Ansäuern mit Salzsäure auf und entwickelte Schwefelwasserstoff. Offenbar war die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\begin{matrix} C_4H_9NH \\ C_4H_9NH \end{matrix}\!\!>\!CS + H_2O = 2\,C_4H_9NH_2 + COS$$

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Die beiden Gase wurden aber von dem gebildeten Amin in salzartiger Form gebunden; aus dem Grunde war in dem Rohr nach dem Erkalten kein Druck zu bemerken. Der starke Druck nach dem Erhitzen von Löffelkrautöl mit Wasser hingegen wurde durch die freien Gase bedingt. Aminbase hatte sich zunächst nur in geringem Umfange gebildet. Das erhaltene Amin erwies sich, nach Beseitigung geringer Mengen unzersetzten d. d.-Dibutylthioharnstoffes durch Ausschütteln mit Aether, als völlig inaktiv. Zur Charakterisierung des gebildeten Amins wurde dasselbe in das Goldsalz verwandelt. Zu meinem Erstaunen wurden zwei verschiedene Goldsalze erhalten, die beide anscheinend Butylaminchloroaurat waren, aber sich wesentlich durch den Schmelzpunkt unterschieden.

Das zuerst krystallisierende bestand aus schönen grossen Tafeln von starkem Glanz, die lufttrocken ein Mol. Wasser enthielten und bei 50—52° schmolzen, wasserfrei, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, bei 110°. Die aus den Mutterlaugen anschiessenden Krystalle hingegen waren wasserfrei und schmolzen bei etwa 150°.

Das Goldsalz eines von Kahlbaum bezogenen sec-Butylamins zeigte den Schmp. 157—158°. Verschiedene, noch anderweitig beobachtete Anomalien lassen mich vermuten, dass das zunächst gebildete sec-Butylamin beim andauernden Erhitzen unter Druck mit Wasser zum Teil eine Umlagerung erfahren habe. Bevor diese Frage durch (bereits begonnene) Versuche nicht völlig aufgeklärt ist, sollen auch die analytischen Daten eine Veröffentlichung nicht finden.

Versuche, das inaktive sec.-Butylamin in die optisch aktiven Komponenten zu spalten.

Alle Versuche, das synthetische, inaktive sec-Butylamin in die beiden aktiven Komponenten zu spalten, sind bisher erfolglos geblieben. Angewendet wurde bisher zu den Versuchen die d-Milchsäure, die

d-Bromkampfersulfonsäure und die Weinsäure. Von letzterer wurde das saure Salz, welches ziemlich gut krystallisiert, der fraktionierten Krystallisation unterworfen und dies Verfahren bei den einzelnen Fraktionen wiederholt. Ein Erfolg war bisher nicht zu verzeichnen, auch nicht als eine Impfung mit Cytisinrechtstartrat vorgenommen wurde.

Alle Fraktionen zeigten in 4,492 % Lösung eine Ablenkung von $1^0\,45'$ im 2,2 dm-Rohr. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +17{,}51^0$; $[M]_D = +38{,}87^0$.

Da $[M]_D$ für Kaliumbitartrat $= +42{,}5^0$,
„ Natriumbitartrat $= +41{,}2^0$,
„ Ammoniumbitartrat $= +42{,}8^0$

ist, weist der für das Butylaminbitartrat gefundene Wert zweifellos auf das Salz der inaktiven Base hin.

Es sollen nunmehr noch Versuche angestellt werden, ob die Spaltung unter dem Einfluss von Schimmelpilzen erfolgen wird. Da diese Versuche voraussichtlich viel Zeit in Anspruch nehmen werden, habe ich die bisherigen Resultate mitteilen zu sollen geglaubt, damit mir das Recht der Weiterbearbeitung gewahrt bleibe.

Bei der Darstellung des Löffelkrautöles und bei der Ausführung der Analysen ist mir Herr Apotheker H. Wagner in dankenswerter Weise behilflich gewesen. Herrn Geheimrat Schmidt bin ich für die Liberalität, mit der mir die zum Teil recht kostspieligen Materialien zur Verfügung gestellt wurden, zum verbindlichsten Danke verpflichtet.

---

112. Darstellung und Prüfung des Spiritus Cochleariae.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 9. I. 1899.)

Der Löffelkrautspiritus ist nach dem Deutschen Arzneibuche (III. Ausgabe) aus frischem Löffelkraut in der Weise darzustellen, dass das gequetschte Kraut mit Weingeist und Wasser in bestimmten Mengenverhältnissen der Destillation unterworfen wird. Auf das Fehlerhafte dieser Vorschrift ist schon von verschiedenen Seiten aufmerksam gemacht worden, so auch zuletzt von meiner Seite auf der Naturforscherversammlung zu Düsseldorf 1898. Die Zugabe des Weingeistes von vornherein zu dem Löffelkraut wird die Wirkung des vorhandenen Fermentes auf das wahrscheinlich zu Grunde liegende Glykosid vernichten. Es müsste also zum mindesten erst das Ende der Fermentwirkung abgewartet werden, bevor das vorgeschriebene Quantum Weingeist zugegeben wird.