

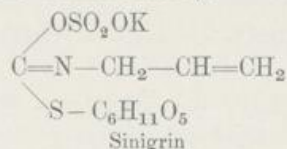
Semen Sinapis.

Brassica nigra (L.) Koch. — Cruciferae — Sinapeae — Brassicinae.

Bestandteile: Sinigrin, Sinapinsäure (s. S. 454), Sinapin (s. S. 453), fettes Öl¹⁾, Myrosin.

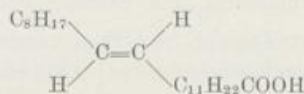
— *Sinigrin*²⁾, $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$ (myronsaures Kalium), kristallisiert in glänzend weißen, leicht zerreiblichen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°. In Wasser ist es leicht löslich zu einer neutral reagierenden, bitter schmeckenden, linksdrehenden Flüssigkeit ($[\alpha]_D = -15^\circ 13'$ bis $-15^\circ 43'$). In kaltem Alkohol ist Sinigrin schwer löslich, leichter in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Sinigrin besitzt die Konstitution³⁾:



In der wäßrigen Lösung des Sinigrins erzeugt Silbernitrat, unter Abspaltung von Glukose, einen weißen Niederschlag von Senfölsilbersulfat⁴⁾:

¹⁾ Das fette Öl besteht aus den Glyceriden der Behensäure ($C_{22}H_{44}O_2$), Erucasäure

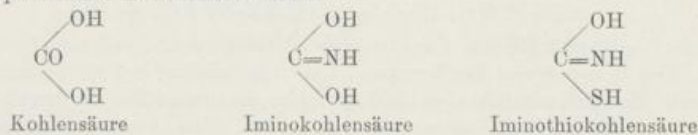


und den Glyceriden flüssiger Fettsäuren. Spezifisches Gewicht bei 15° C: 0,916—0,920. (Goldschmiedt, B. d. Wiener Akad. 1870, 2, 451.)

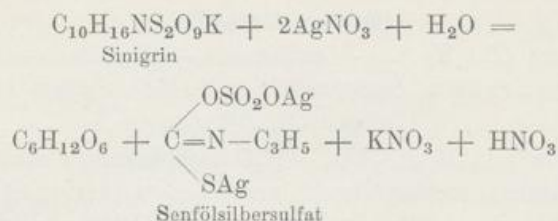
²⁾ Robiquet und Bussy, Compt. rend. 10 (1840) 4. Will und Körner, A. 125 (1863) 257. Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 44; B. 30 (1897) 2322.

Sinigrin ist auch in verschiedenen andern Brassicaarten und in der Wurzel von Cochlearia Armoracia nachgewiesen worden. (Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 577.)

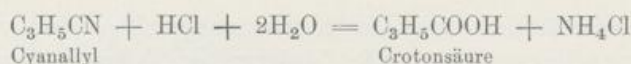
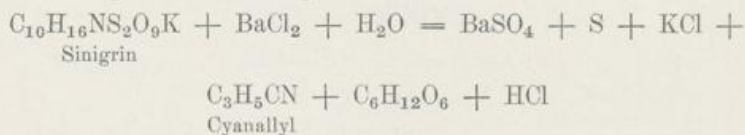
³⁾ Sinigrin ist zu betrachten als das Kaliumsalz einer substituierten Iminothio-kohlensäure. In derselben ist das Hydroxylwasserstoffatom durch den Schwefelsäure-rest, das Wasserstoffatom der Iminogruppe durch die Allylgruppe und dasjenige der SH-Gruppe durch den Zuckerrest ersetzt:



⁴⁾ Die durch Abspaltung von Traubenzucker aus Sinigrin entstehende Säure, welche dem „Senfölsilbersulfat“ zugrunde liegt, wird nach dem Vorschlage von Gadamer (Arch. d. Ph. 237 (1899) 120) als Sinigrinsäure bezeichnet. Senfölsilbersulfat ist demnach sinigrinsaures Silber.

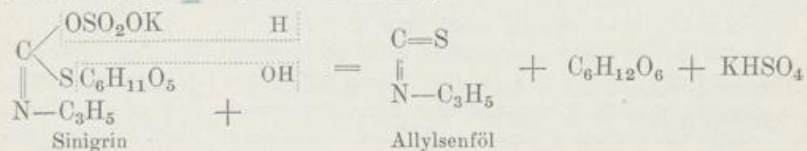


Durch Chlorbaryum entsteht in der wäßrigen Lösung keine Fällung, erst bei anhaltendem Kochen findet allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat statt, dabei erfolgt ein vollständiger Zerfall des Moleküls im Sinne folgender Gleichung:

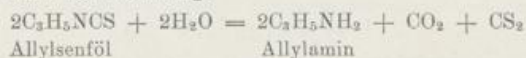


Durch Erhitzen mit Barytwasser wird Sinigrin unter sofortiger Abscheidung von Baryumsulfat und Bildung von Senföl zersetzt.

Emulsin, Hefe oder Speichel bewirken keine Spaltung des Sinigrins. Durch Myrosin wird es gespalten in Allylsenföl, Glukose und saures schwefelsaures Kalium¹⁾:



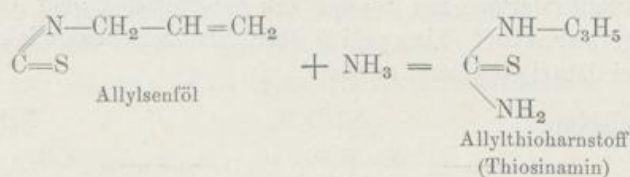
¹⁾ Die Spaltung verläuft nicht quantitativ. Es entstehen dabei Allyleynid (CNC_3H_5), Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Die Bildung des Schwefelkohlenstoffes verläuft nach der Gleichung:



Der Wirkungswert des Myrosins ist ein beschränkter und wird durch das sich bildende Monokaliumsulfat beeinträchtigt. Der nachteilige Einfluß desselben kann durch vorsichtige Neutralisation gehoben werden. Die Ausbeute an Senföl aus reinem Sinigrin kann durch Zusatz von Calciumkarbonat erhöht werden, bei Senfmehl vermindert dieser Zusatz die Ausbeute. Dieses Verhalten ist vermutlich auf den Gehalt des Samens an einem Körper basischer Natur (Sinapin?) zurückzuführen (Gadamer, B. 30 (1897) 2323).

— Allylsenföl¹⁾, C_3H_5NCS (Isosulfocyanssäureallylester), ist eine dünnflüssige, farblose bis gelbe, lichtbrechende, optisch inaktive Flüssigkeit von stechendem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei $150,7^\circ$, das spezifische Gewicht beträgt $1,017^2$). Es ist in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

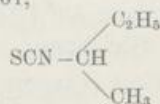
Mit Ammoniak vereinigt sich Allylsenföl zu Allylthioharnstoff (Thiosinamin) vom Schmelzpunkt 74° ,



¹⁾ Andere in Pflanzen vorkommende Senföle sind:

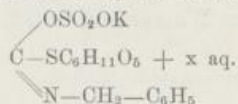
— Crotonylsenföl, $\text{SCN}-\text{C}_4\text{H}_7$, aus den Samen von *Brassica napus* (Sjol-
lema, Chem. Centralbl. 1901, II, 299).

— Sekundäres Butylsenföl,



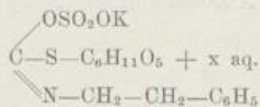
aus *Cochlearia officinalis* (Gadamer, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 92; 239 (1901) 283).

— Benzylsenföl, $\text{SCN}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, aus Glukotropaeolin,



dem Glukosid von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum* (Gadamer, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 111, 510).

— Phenyläthylsenföl, $\text{SCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ aus der Wurzel von *Reseda odorata* (Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie 50 (1894) 555) und aus Glukonasturtiin



dem Glukosid von *Nasturtium officinale* und *Barbarea praecox* (Gadamer, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 517).

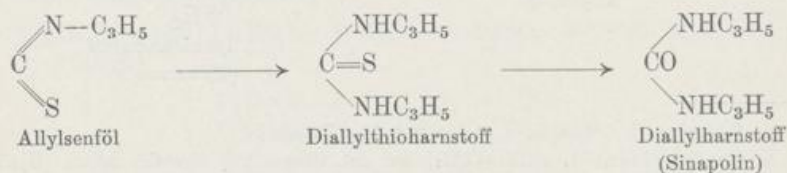
— p-Oxytoluylsenföl (p-Oxybenzylsenföl), $\text{SCN}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, aus weißem Senf (s. S. 453).

²⁾ Der Siedepunkt des Senföles des Handels liegt zwischen $148-156^\circ$, das spezifische Gewicht schwankt zwischen $1,016$ und $1,022$, steigt aber manchmal bis $1,030$. Bei einem bedeutenden Gehalt an Allylcyanid sinkt das spezifische Gewicht bis unter 1.

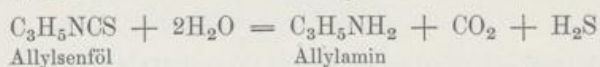
das durch Digerieren mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd in Allylcyanamid (Sinamin) übergeht:



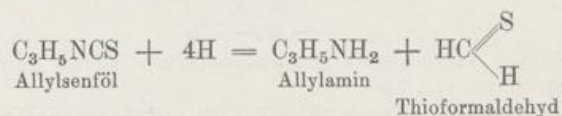
Durch Erwärmen mit Wasser und Bleihydroxyd geht Allylsenföhl in Diallylharnstoff (Sinapolin) über, als Zwischenprodukt bildet sich dabei Diallylthioharnstoff:



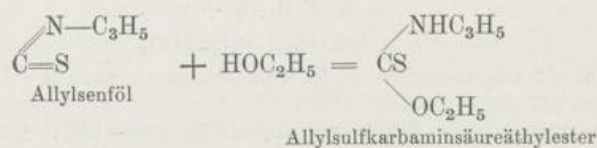
Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° zerfällt Allylsenföhl nach der Gleichung:



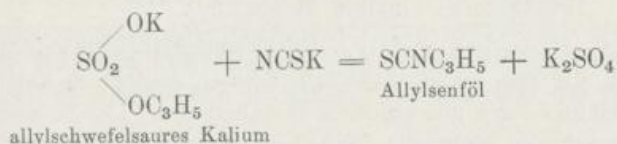
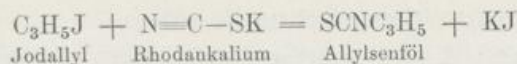
Durch naszierenden Wasserstoff wird Allylamin und Thioformaldehyd gebildet:



Durch Erhitzen mit Alkohol entsteht Allylsulfkarbaminsäureäthylester:

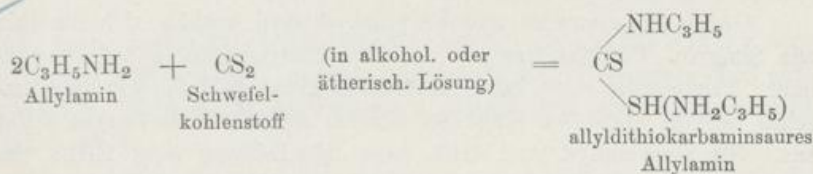


Synthetisch wird Senföhl dargestellt durch Erhitzen von Rhodankalium (in Alkohol) mit Jodallyl oder durch trockene Destillation von allylschwefelsaurem Kalium mit Rhodankalium:

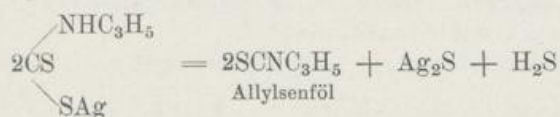
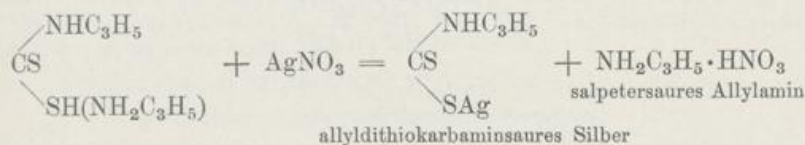


Bei der Reaktion bildet sich zuerst Rhodanallyl, das sich beim Erhitzen in das isomere Allylsenföl umlagert.

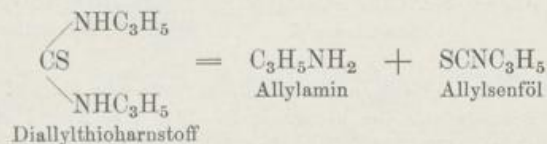
Senföl entsteht ferner nach folgenden Reaktionen ¹⁾:



Kocht man die wäßrige Lösung dieses Aminsalzes mit Silbernitrat, Sublimat oder Eisenchlorid oder versetzt man die alkoholische Lösung mit Jodtinktur, so entsteht Senföl:



Auch durch Destillation des Diallylthioharnstoffes mit Phosphorsäureanhydrid kann Senföl dargestellt werden:



¹⁾ Hofmann'sche Senfölreaktion zum Nachweis primärer Amine.