

## Zur Kenntniss der schwefelhaltigen Verbindungen der Cruciferen.

Von

**William J. Smith.**

(Der Redaction zugegangen am 6. April 1888.)

Man kennt bis jetzt nur einige wenige organische schwefelhaltige Verbindungen, welche ausser dem Eiweiss und ähnlichen Substanzen im thierischen Organismus vorkommen, das Taurin, das Cystin, und Rhodanverbindungen, ausserdem die Aetherschwefelsäuren verschiedener Verbindungen der aromatischen Reihe. Mit Ausnahme der Aetherschwefelsäuren entstehen die Stoffe im Thierkörper ausschliesslich aus dem Eiweiss. Die Aetherschwefelsäuren dagegen werden aus Schwefelsäure und organischen Verbindungen unter Wasserabspaltung gebildet, sie stehen also in weniger directer Beziehung zu dem Eiweiss als die erstgenannten Stoffe.

In den Pflanzen treten zahlreiche schwefelhaltige Verbindungen auf, von welchen man directe Beziehungen zum Eiweiss noch nicht kennt. Es ist wahrscheinlich, dass ein derartiger näherer Zusammenhang dieser Stoffe, wie er im Thierkörper besteht, im Allgemeinen nicht vorkommt. Es ist indessen sehr bemerkenswerth, dass nur einzelne Pflanzenfamilien dadurch ausgezeichnet sind, dass sie schwefelhaltige Verbindungen besonderer Art erzeugen; hierher gehören vor Allem die Cruciferen.

Dass organische Schwefelverbindungen, welche in keiner directen Beziehung zum Eiweiss in Samen und anderen Theilen der Cruciferen vorkommen, ist seit langer Zeit bekannt. Bussy<sup>1)</sup> hat aus dem schwarzen Senf das myronsaure Kalium

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie, Bd. 34, S. 223.

schon im Jahre 1840 isolirt. Aber erst 20 Jahre später wurde festgestellt, dass der Schwefel der Myronsäure nicht ausschliesslich dem bei der Spaltung auftretenden Senföl angehört. Ludwig und Lange<sup>1)</sup> beobachteten zuerst, dass diese Säure nicht bloss Senföl, sondern auch Schwefelsäure liefert; sie gaben aber eine falsche Formel für diese Zersetzung, weil sie glaubten, dass sie eine schwefelige — statt eine schwefelsaure Gruppe enthalte. Ein Jahr später (1861) gaben Will und Körner<sup>2)</sup> einen vorläufigen Bericht ihrer Analyse der Myronsäure und zeigten, dass sie die Elemente von Zucker, Senföl und Schwefelsäure enthält, dass sie tatsächlich eine Aetherschwefelsäure ist. Sie machten<sup>3)</sup> auch später auf die Wahrscheinlichkeit einer Analogie zwischen der Constitution der Myronsäure und derjenigen des Albumens aufmerksam, weil in beiderlei Substanzen der Schwefel theilweise mit Kohlenstoff und theilweise mit Sauerstoff verbunden ist. Seitdem wurde noch eine Aetherschwefelsäure in einer Crucifere entdeckt, das Sinalbin, in den Samen von *Sinapis alba* von Will<sup>4)</sup>. Dieses Glykosid ist bis jetzt in keiner anderen Pflanze der Familie der Cruciferen gefunden worden. Man weiss aber, dass Myronsäure, obwohl tatsächlich nur aus *Sinapis nigra* isolirt, in verschiedenen anderen Cruciferen existirt, weil Allylsenföl aus denselben erhalten worden ist.

## 1. Ueber den Gehalt verschiedener Cruciferensamen an Aetherschwefelsäuren.

Das Vorkommen der Aetherschwefelsäuren in den Pflanzen ist bis jetzt wenig beachtet worden. Tammann<sup>5)</sup> hat eine kleine Menge davon in keimenden Erbsen entdeckt. Es schien daher zunächst von Interesse, zu ermitteln, ob in den Cruciferensamen die schwefelhaltigen organischen Verbindungen stets Aetherschwefelsäuren darstellen, und in welcher Ver-

1) Zeitschr. Chem. Pharm., 1860.

2) Annalen der Chemie, Bd. 119, 1861.

3) Annalen der Chemie, Bd. 125, 1863.

4) Chem. Centralbl., Bd. 148, 1870.

5) Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. 9, 1885.

breitung die letzteren in den Pflanzen obengenannter Familie vorkommen.

Da das Ferment, welches die Aetherschwefelsäuren der Cruciferen spaltet, durch Salzsäure von 0,3% zerstört oder unwirksam gemacht wird, während eine Säure von dieser Concentration das Glykosid, d. h. die Aetherschwefelsäure, auch bei längerer Einwirkung nicht zersetzt, so war es nicht schwer, den Gehalt der Aetherschwefelsäuren in den Cruciferen genau zu bestimmen. Dabei wurde in folgender Weise verfahren:

5 gr. des gepulverten Samens wurden mit Salzsäure von 0,3% ausgezogen. Die filtrirte Lösung wurde mit Chlorbarium versetzt, der etwa ausgefällte schwefelsaure Baryt wurde am folgenden Tage abfiltrirt und gewogen. Das Filtrat dieses Niederschlages wurde mit 20 bis 30 ccm. starker Salzsäure versetzt und 2 Stunden lang gekocht. Dabei trat immer eine völlige Spaltung des Glykosid ein und eine entsprechende Abscheidung von Bariumsulfat. Letzteres wurde abfiltrirt und gewogen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer grösseren Zahl quantitativer Bestimmungen enthalten, welche über die Mengen der gepaarten und der nicht gepaarten Schwefelsäure in den Samen verschiedener Cruciferen Aufschluss geben:

Procentgehalt der Samen an Schwefel			
	in Form von ungepaarter Schwefelsäure.	in Form von gepaarter Schwefelsäure.	in beiden Formen.
<i>Sinapis nigra</i> . . . . .	0,0038	0,5096	0,5134
» . . . . .	0,0066	0,4846	0,4912
» . . . . .	0	0,4887	0,4887
» . . . . .	—	0,4791	—
» . . . . .	0	—	—
<i>Rhaphanus sativus</i> . . . . .	—	0,4318	—
» . . . . .	0	0,4213	0,4213
» . . . . .	—	0,3988	—
» . . . . .	0	0,3440	0,3440
» . . . . .	0	0,3424	0,3424

## Procentgehalt der Samen an Schwefel

	in Form von ungepaarter Schwefelsäure.	in Form von gepaarter Schwefelsäure.	in beiden Form-n.
<i>Lepidium sativum</i> . . . . .	0,0018	—	—
» . . . . .	—	0,4483	—
<i>Sinapis alba</i> . . . . .	0	—	—
» . . . . .	—	0,4370	—
<i>Cheiranthus annuus</i> . . . . .	0	0,4637	0,4637
<i>Iberis</i> . . . . .	0	0,4620	0,4620
» <i>amara</i> . . . . .	0	0,3526	0,3526
<i>Lunaria</i> . . . . .	0	0,3770	0,3770
<i>Alyssum Benthami</i> . . . . .	0	0,3625	0,3625
<i>Matthiola bicornis</i> . . . . .	0	0,3169	0,3169
<i>Brassica oleracea</i> . . . . .	0	0,2956	0,2956
» <i>napus</i> . . . . .	0	—	—
» . . . . .	0	0,2711	0,2711
» <i>rapa</i> . . . . .	0	—	—
» . . . . .	0	0,1562	0,1562
» . . . . .	0	0,1397	0,1397
<i>Hesperis</i> . . . . .	0	0,2706	0,2706
<i>Erysimum Perowyskianum</i> . . . . .	0,0299	0,2425	0,2724
» . . . . .	0,0569	0,2412	0,2981
<i>Nasturtium officinale</i> . . . . .	0,0040	—	—
» . . . . .	—	0,2720	—
» . . . . .	0	0,2865	0,2865
<i>Cochlearia officinalis</i> . . . . .	0	—	—
» . . . . .	—	0,2538	—
» . . . . .	—	0,2497	—
<i>Isatis tinctoria</i> . . . . .	0,0885	—	—
» . . . . .	0,1064	—	—
» . . . . .	—	0,2466	—
<i>Arabis alpina</i> . . . . .	0,0253	0,1047	0,1300

Es ist ersichtlich, dass nur die Samen von *Isatis tinctoria* eine merkwürdige Menge ungepaarter Schwefelsäure enthalten, und da die Hülle bei diesen viel beträchtlicher ist, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass die ungepaarte Schwefelsäure von der Hülle herrührte. Diese Vermuthung wurde durch die folgenden Analysen bestätigt, in welchen man so viel wie möglich Samen und Hülle von einander trennte.

	Ungepaarte Säure.	Gepaarte Säure.
5 gr. Hüllen von Samen fast befreit	0,0680 gr. Ba SO <sub>4</sub>	0,0201 gr. Ba SO <sub>4</sub>
5 gr. Samen von Hüllen fast befreit	0,0026 gr. Ba SO <sub>4</sub>	0,1142 gr. Ba SO <sub>4</sub>

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, enthalten die Samen von *Sinapis nigra* die grössten Mengen an gebundener Schwefelsäure. Es war desshalb von Interesse, zu erfahren, wie die Gesammtmenge des Schwefels im schwarzen Senf sich zu der Menge von gepaarter plus ungepaarter Schwefelsäure verhält. Man wird kaum fehlgehen, wenn man die Differenz dieser beiden Werthe für Schwefel auf die in den Samen enthaltenen Eiweisskörper berechnet. Es wurde zu diesem Zwecke die Gesammtmenge an Schwefel in zwei Proben von schwarzem Senf ermittelt. Der Versuch ergab in einem Falle 1,64, im anderen 1,69% Schwefel. Somit ist wenig mehr als  $\frac{1}{3}$  des Schwefels in Form von Eiweiss und  $\frac{2}{3}$  in Form von Myronsäure in Senf enthalten.

Dass die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure im Senf ein einfaches Mittel ist, um die aus dem Senfsamen darstellbare Menge an ätherischem Senföl zu ermitteln, darauf mag hier nur beiläufig hingewiesen werden.

## 2. Spaltung der Aetherschweifelsäure durch die in den Samen enthaltenen Fermente.

Die Abspaltung der Schwefelsäure aus den Glykosiden, bezw. Aetherschweifelsäuren, in den Cruciferensamen durch das in den Samen gleichfalls enthaltene Ferment tritt ein, wenn man die gepulverten Samen mit Wasser bei Sommer-temperatur stehen lässt. Allein der Verlauf dieser Spaltung ist ein sehr verschiedener bei den verschiedenen Arten.

Bei manchen Samen, z. B. *Brassica napus*, findet die Spaltung der Aetherschweifelsäure sehr langsam statt, so zwar, dass dieselbe nach 1—2 Tagen kaum begonnen hat; in anderen Fällen, wie bei *Sinapis alba* und *Lepidium sativum*, ist diese Zersetzung in 1—2 Tagen so gut wie beendigt.

Die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuche sind wieder mit je 5 gr. der gepulverten Samen ausgeführt worden. Letztere wurden in 200 chem. destillirtem Wasser vertheilt, bei ca. 20—25° eine bestimmte Zeit lang bei Seite gestellt. Sollte die Einwirkung der Fermente unterbrochen werden, so fügte man so viel Salzsäure hinzu, dass die gesammte Flüssigkeit 0,3% Chlorwasserstoff enthielt. Hierauf wurde in der abfiltrirten Lösung die Menge der abgespaltenen und der noch gebundenen Schwefelsäure in der oben beschriebenen Weise ermittelt.

	Mit Wasser.	Procentgehalt an Schwefel			Spaltung des Glykosides in Procenten der urspr. Gesammt- menge.
		in Form von ungepaarter Schwefel- säure.	in Form von gepaarter Schwefel- säure.	entsprech. der Gesammt- Schwefel- säure.	
Sinapis nigra . . .	1 Tag	0,3900	0,1177	0,5077	76,8
„ . . .	3 Tage	0,3149	0,1058	0,4207	74,8
„ . . .	4 Tage	0,3861	0,0322	0,4183	92,3
Raphanus sativus . . .	1 Tag	0,3493	0,0814	0,4307	81,1
„ „ . . .	mehr als 3	0,3779	0,0761	0,4540	83,2
Lepidium sativum . . .	1 Tag	0,4109	0,0440	0,4549	90,3
„ „ . . .	7 Tage	0,4337	0	0,4337	100
Sinapis alba . . .	1 Tag	0,3714	0,0654	0,4368	85,0
Brassica rapa	1. 1 Tag	0,0627	0,0902	0,1529	41,0
„ „	2. mehr als 2	0,0478	0,0990	0,1468	32,5
Brassica napus	1. 1 Tag	0,0026	0,2698	0,2724	0,95
„ „	2. mehr als 2	0,0013	0,2838	0,2851	0,45
„ „	3. 3 Tage	0,1895	0,1020	0,2915	65,0
„ „	4. mehr als 3	0,1441	0,0970	0,2411	59,7
Nasturtium officinale	1 Tag	0,1094	0,1506	0,2600	42,0
Cochlearia officinalis	1 Tag	0,1592	—	—	—
„ „	1 Tag	0,1548	0,1149	0,2697	57,3
„ „	mehr als 3	0,1633	0,0726	0,2359	69,2
Isatis tinctoria . . .	1 Tag	0,1757	0,1113	0,2870	61,2
„ „ . . .	mehr als 3	0,2222	0,1344	0,3566	62,3

Die in der Tabelle enthaltenen Versuche sind alle während des Sommers bei Zimmertemperatur angestellt worden, wobei die täglichen Schwankungen der Temperatur nicht notirt wurden, obschon die Wirkung der Fermente in einer

gewissen Abhängigkeit von der Temperatur stehen muss. Unregelmässigkeiten beim Verlauf der Schwefelsäureabspaltung (s. Tabelle bei *Brassica napus* und *Brassica rapa*) sind ohne Zweifel durch Temperaturunterschiede herbeigeführt worden. Da es sich aber hier wesentlich um vergleichende Beobachtungen handelte, konnte der Einfluss der Temperatur im einzelnen Falle unberücksichtigt bleiben.

### 3. Ueber das Verhalten der Aetherschwefelsäuren bei der Keimung.

Dass die Myronsäure des schwarzen Senfs bei der Keimung zerlegt wird, ist schon durch frühere Beobachter festgestellt worden. Ich habe mich bemüht, den Einfluss des Keimungsprocesses bei Rettig auf die schwefelhaltigen Verbindungen des Samens genau zu verfolgen. Die Versuche wurden mit 5 gr. der Samen so ausgeführt, dass letztere auf benetztem Filtrirpapier in einer Glasschale ausgebreitet wurden. Die Schale wurde, um die Verdunstung zu verhüten, mit einer Glasplatte bedeckt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurden die gekeimten Samen oder jungen Pflanzen zerrieben, und zur Bestimmung der präformirten und der gebundenen Schwefelsäure ebenso behandelt, wie es früher bei den Samen beschrieben worden ist.

Das Resultat dieser Versuche war zunächst, dass die Aetherschwefelsäure (das Glykosid) des Rettigsamens während der Keimung allmählig völlig gespalten wird: am 2. bis 3. Tage der Keimung war in der Regel etwa die Hälfte der gebundenen Schwefelsäure abgespalten, nach 11—12 Tagen war diese Spaltung nahezu beendigt. Nachdem der ganze Vorrath des schwefelhaltigen Glykosides bei der Keimung zerlegt ist, findet bald wieder eine Neubildung dieser Substanz statt, welche in einige Wochen alten Pflänzchen stets wieder in bemerkenswerther Menge sich vorfindet. Die frischen Blätter von 3 bis 4 Wochen alten Rettigpflänzchen enthielten beispielsweise an Schwefel in Form von schwefelsauren Salzen 0,035% gegenüber 0,0209% Schwefel in Form von Aetherschwefelsäure.

Folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Abspaltung der Aetherschwefelsäure bei der Keimung von Rettigsamen vom 2. bis zum 20. Tage des Keimungsprocesses im Dunkeln:

	Procentgehalt gekeimter Samen an Schwefel			Verhältniss der durch Keimung ab-gespaltenen Schwefel-säure zur Gesamt-menge.	Dauer des Keimens.
	in Form von ungepaarter Schwefel-säure	in Form von gepaarter Schwefel-säure.	in beiden Formen.		
Raphanus sativus .	0,2552	0,1377	0,3929	64,9 0/0	2 Tage
„	0,2362	0,1972	0,4334	54,4 0/0	3
„	0,2571	0,0593	0,3164	81,2 0/0	5
„	0,2571	0,0904	0,3475	73,1 0/0	6
„	0,3616	0,0066	0,3682	98,2 0/0	11
„	0,3349	0,0060	0,3409	98,2 0/0	11
„	0,4062	0,0019	0,4081	99,5 0/0	12
„	0,3869	0,0042	0,3911	98,1 0/0	20

Hierbei ist noch zu bemerken, dass bei obigen Versuchen die keimenden Samen von Pilzen nicht absolut frei waren.

Einige Beobachtungen zeigten, dass die Keimung im Licht merklich langsamer statt hat als im Dunkeln. Bei einigen Pflanzen ist dieser Einfluss des Lichts auf das Wachstum der Keimlinge ermittelt worden<sup>1)</sup>. Tammann<sup>2)</sup> hat an Erbsen beobachtet, dass dieselben, bei der Keimung im Dunkeln, weniger gebundene Schwefelsäure enthalten, als wenn die Keimung im Lichte erfolgt. Ich habe zwei Versuche angestellt, welche deutlich zeigen, dass die Zersetzung der Aetherschwefelsäure des Rettigsamens, bei der Keimung im Dunkeln, entsprechend dem schnelleren Wachstum der Keimlinge, rascher erfolgt als bei Lichtzutritt.

	Procentgehalt der gekeimten Samen an Schwefel			Ab-gespaltene Schwefel-säure in Pro-centen der gesammten Schwefel-säure.	Dauer des Keimens.			
	in un-gepaarter Schwefel-säure.	in gepaarter Schwefel-säure.	in beiden Formen.					
1.)	Raphanussativus	0,2893	0,0687	0,3580	80,8	7 Tage	Im Lichte	
			0,2959	0,0140	0,3099	95,4	7	Im Dunkeln
2.)			0,2007	0,1344	0,3351	59,8	9	Im Lichte
			0,2566	0,0610	0,3176	80,7	9	Im Dunkeln

1) Pfeffer, Pflanzenphysiol., 1881, Bd. 2, S. 137 ff.

2) Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. 9, 1885.

Der Unterschied der Gesamtschwefelsäure der Samen, vor und nach dem Keimen, darf wohl dem Verbrauch von Schwefel bei der Eiweissbildung zugeschrieben werden. Man könnte somit die Aetherschwefelsäuren als eine Vorstufe bei der Eiweissbildung in diesen Pflanzen ansehen. Indessen ist die von mir beim Keimen beobachtete durchschnittliche Abnahme der Gesamtschwefelsäure doch nicht grösser, als die Differenzen von einzelnen Bestimmungen in verschiedenen Proben des ungekeimten Samens. Jedenfalls sprechen die mitgetheilten Versuche in keinem Falle dafür, dass bei der Keimung des Rettigsamens eine Zunahme der Gesamtschwefelsäure stattfindet. Tammann ist bei seinen Beobachtungen über die Keimung der Erbsen zu einem entgegengesetzten Resultate gelangt: er fand dabei eine Zunahme der Schwefelsäure, welche auf Kosten von zersetztem Eiweiss erfolgt sein muss.

#### 4. Ueber die Fermente der Cruciferensamen.

Es wurde weiterhin versucht, zu ermitteln, ob das die Aetherschwefelsäuren spaltende Ferment in den verschiedenen Cruciferen dasselbe ist oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde zunächst festgestellt, dass das in den Samen enthaltene Ferment vollkommen zerstört wird, wenn man die gepulverten Samen in einem dünnwandigem Glasgefäss, welches oben offen ist, eine Zeit lang (1 Stunde) in kochendem Wasser erhitzt. Wurde der so von Ferment befreite Samen mit Wasser extrahirt, so enthielt der Wasserauszug bei Rettigsamen und bei schwarzem Senf überhaupt keine nachweisbare Menge von ungepaarter Schwefelsäure.

	Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure.	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.
Raphanus sativus (5 gr.) . . . . .	0	0,1552 gr.
Sinapis nigra (5 gr.) . . . . .	0	

Ferner wurde festgestellt, dass das in den Samen enthaltene Ferment nicht bloss das in gleichen Samen enthaltene

Glykosid zu zersetzen im Stande ist, sondern in wesentlich grösserer Menge. Denn wenn man einen fermentfrei gemachten Auszug der Samen mit einem fermenthaltigen Extracte derselben Samen vermischt und stehen lässt, so wird eine erheblich grössere Menge Schwefelsäure abgespalten, als der Gesamtmenge von Aetherschwefelsäure entspricht, welche in dem fermenthaltigen Auszuge der Samen enthalten ist.

5 gr. gepulverte und fermentfreie plus 5 gr. gepulverte frische Samen 3 Tage in Wasser:

	Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure.	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.	Gesamt-Bariumsulfat.
Raphanus sativus.	0,2234 gr.	0,1081 gr.	0,3315 gr.

5 gr. gepulverte frische Samen mehr als 3 Tage in Wasser:

	Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.	Gesamt-Bariumsulfat.
Raphanus sativus.	0,1389 gr.	0,0290 gr.	0,1679 gr.

5 gr. fermentfreie plus 5 gr. fermenthaltige Samen 3 Tage in Wasser:

	Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure.	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.	Gesamt-Bariumsulfat.
Sinapis nigra . . .	0,3389 gr.	0,0313 gr.	0,3702 gr.

5 gr. gepulverte frische Samen 4 Tage in Wasser:

	Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure.	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.	Gesamt-Bariumsulfat.
Sinapis nigra . . .	0,1404 gr.	0,0190 gr.	0,1594 gr.

Durch weitere Versuche wurde ermittelt, dass das Ferment des Rettigsamens das Glykosid des Senfsamens, ebenso dass das Ferment des Senfsamens das Glykosid des Rettigsamens zerlegt.

5 gr. gepulverte fermentfreie Samen von *Sinapis nigra* plus  
5 gr. gepulverte fermenthaltige Samen von *Raphanus sativus*  
3 Tage in Wasser:

Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure.	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.	Gesamt-Bariumsulfat.
0,3041 gr.	0,0388 gr.	0,3429 gr.

5 gr. gepulverte frische Samen von *Raphanus sativus* mehr  
als 3 Tage in Wasser:

Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure.	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.	Gesamt-Bariumsulfat.
0,1389 gr.	0,0292 gr.	0,1681 gr.

5 gr. gepulverte fermentfreie Samen von *Raphanus sativus*  
plus 5 gr. gepulverte fermenthaltige Samen von *Sinapis nigra*  
4 Tage in Wasser:

Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure.	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.	Gesamt-Bariumsulfat.
0,1764 gr.	0,1333 gr.	0,3097 gr.

5 gr. gepulverte frische Samen von *Sinapis nigra* 4 Tage  
in Wasser:

Bariumsulfat von ungepaarter Schwefelsäure.	Bariumsulfat von gepaarter Schwefelsäure.	Gesamt-Bariumsulfat.
0,1404 gr.	0,0190 gr.	0,1594 gr.

Da das Ferment einer Art Samen auf das Glykosid eines anderen wirken kann, so wird der Betrag der durch

Versetzung der verschiedenen Auszüge entstehenden Zerspaltung, wenn das Ferment in allen Fällen das gleiche ist, *ceteris paribus*, nicht nur von der Menge des Fermentes und des Glykosides abhängen, sondern auch von der mehr oder weniger leichten Spaltbarkeit, d. h. der Natur, des Glykosides abhängig sein. Weil nun das Glykosid nicht in allen Cruciferensamen identisch (vielmehr bei den meisten verschieden) ist, wurden Ermittlungen über die Natur des Fermentes in der Art angestellt, dass man in mehreren Fällen das Ferment einer Crucifere auf das Glykosid, welches in den Samen anderer Cruciferenarten enthalten ist, einwirken liess.

5 gr. fermentfreie und 5 gr. fermenthaltige Samen von *Raphanus sativus* blieben 3 Tage mit 200 ccm. Wasser in Berührung; nach Zerstörung des Fermentes durch Salzsäure wurde abfiltrirt und in der Lösung wie früher gepaarte und ungepaarte Schwefelsäure bestimmt.

Bei einem zweiten Versuch wurden 5 gr. fermentfreie Samen von *Sinapis nigra* mit 5 gr. fermenthaltigen Samen von *Raphanus sativus* in gleicher Weise behandelt. Das Ergebniss des Versuches ist folgendes:

	Procentgehalt an Schwefel		
	1) in Form von ungepaarter Schwefelsäure.	2) in Form von gepaarter Schwefelsäure.	entsprechend der Gesamt-Schwefelsäure.
Glykosid von <i>Raphanus sativus</i> + Ferment (und Glykosid) von <i>Raphanus sativus</i> . .	0,3050	0,1486	0,4536
Glykosid von <i>Sinapis nigra</i> + Ferment (und Glykosid) von <i>Raphanus sativus</i> . .	0,4181	0,0533	0,4714

In einer weiteren Reihe von Versuchen liess man die Fermente verschiedener Cruciferensamen auf fermentfreie Samen von *Raphanus sativus* und in einer zweiten Reihe dieselben Fermente auf das Glykosid von *Sinapis nigra* einwirken.

Glykosid von *Raphanus sativus*:

Mit dem Ferment (plus Glykosid):	Procentgehalt an Schwefel		
	in Form von ungepaarter Schwefelsäure.	in Form von gepaarter Schwefelsäure.	entsprechend der Gesamt-Schwefelsäure.
Von <i>Lepidium sativum</i> . . . . .	0,1933	0,2373	0,4306
„ <i>Cochlearia officinalis</i> . . . . .	0,1625	0,2061	0,3686
„ <i>Brassica rapa</i> . . . . .	0,1236	0,1692	0,2928
„ <i>Brassica napus</i> . . . . .	0,1279	0,1489	0,2768

Glykosid von *Sinapis nigra* (Myronsäure Kali):

Mit dem Ferment (plus Glykosid):	Procentgehalt an Schwefel		
	in Form von ungepaarter Schwefelsäure.	in Form von gepaarter Schwefelsäure.	entsprechend der Gesamt-Schwefelsäure.
Von <i>Lepidium sativum</i> . . . . .	0,3787	0,0316	0,4103
„ <i>Cochlearia officinalis</i> . . . . .	0,3124	0,0468	0,3592
„ <i>Brassica rapa</i> . . . . .	0,2680	0,0452	0,3132
„ <i>Brassica napus</i> . . . . .	0,3501	0,0611	0,4112

In der ersten Versuchsreihe, in welcher auf das Glykosid von *Raphanus sativus* die Fermente von *Lepidium sativum*, *Cochlearia officinalis*, *Brassica rapa* und *Brassica napus* einwirkten, betrug die abgespaltene Schwefelsäuremenge in Procenten von der Gesamt-Schwefelsäure:

44,9            44,1            42,2            46,3.

Als das Glykosid von *Raphanus sativus* durch das von schwarzem Senf, *ceteris paribus*, ersetzt wurde, veränderten sich diese procentischen Werthe zu:

92,2            87,0            85,6            85,1.

Aus den Versuchen der beiden Tabellen geht hervor, dass das Glykosid von schwarzem Senf durch die Fermente der verschiedenen Cruciferensamen stets leichter gespalten wird, als das Glykosid von *Raphanus sativus*. Eine Consequenz dieser Thatsache ist natürlich der Schluss, dass im

Raphanus sativus kein myronsaures Kali, sondern ein davon verschiedenes Glykosid enthalten ist. Diesen Nachweis kann man (natürlich) auch auf anderem Wege noch einfacher führen: denn bei der Destillation von Rettigsamen, welcher zerkleinert einige Tage lang mit Wasser in Berührung war, erhält man kein Allylsenöl (vergl. Pless, Annal. der Chemie, Bd. 58, S. 36).

Sehr bemerkenswerth erscheint die Thatsache, dass das Ferment von Brassica napus, welches auf das Glykosid derselben Pflanze so langsam einwirkt (s. S. 424), dass die Abspaltung der Schwefelsäure erst nach 2—3 Tagen bemerklich wird, auf das Glykosid von Raphanus sativus viel energischer einwirkt, und das myronsaure Kali ebenso leicht spaltet, als das im Senf enthaltene Ferment (Myrosin).

Man kann daher wohl den Schluss ziehen, dass alle Cruciferensamen ein und dasselbe Ferment enthalten; dass dagegen die Aetherschwefelsäuren (Glykoside) hinsichtlich ihrer Spaltbarkeit durch das Ferment die grössten Unterschiede zeigen.

Es ist bekannt, dass in vielen Fällen bei der Keimung diejenigen Fermente erst gebildet oder vermehrt werden, deren Wirkung während der Keimung in die Erscheinung tritt.

Eine directe Bestimmung, ob bei der Keimung von Cruciferensamen das Ferment zunimmt, ist nicht wohl ausführbar. Doch liess sich zeigen, dass das Ferment während der Keimung an seiner Wirksamkeit bis zum 6. Tage nichts verloren hat.

Die 3 und 6 Tage alten Keimlinge aus je 5 gr. Samen von Raphanus sativus wurden einerseits mit verdünnter Salzsäure (von 0,3% HCl) behandelt, eine andere gleiche Menge von Keimlingen wurde mit Wasser zerrieben und 24 Stunden lang der weiteren Einwirkung des in den Pflänzchen enthaltenen Fermentes überlassen. In beiderlei Auszügen wurde die gepaarte und ungepaarte Schwefelsäure bestimmt. Zum Vergleich wurde dieselbe Behandlung mit je 5 gr. ungekeimten Samen durchgeführt:

---

 Procentgehalt an Schwefel
 

---

Gekeimt:	in Form von ungepaarter Schwefel- säure.	in Form von gepaarter Schwefel- säure.	entsprech. der Gesamt- Schwefel- säure.	
Nach der Keimung.				
3 Tage	0,2362	0,1972	0,4334	) Mit 0,3% Salzsäure be- handelt.
6 »	0,2571	0,0904	0,3475	
3 »	0,3831	0,0280	0,4111	) Mit Wasser während 24 Stunden behandelt.
6 »	0,3955	0	0,3955	
Ohne Keimung.				
	0	0,4213	0,4213	) Mit 0,3% Salzsäure be- handelt.
	0,2395	0,1974	0,4369	

In Samen, welche nach der Keimung für eine bestimmte Zeit in Berührung mit Wasser geblieben sind, entsteht eine grössere Menge ungepaarter Schwefelsäure als in anderen, welche, ohne gekeimt zu haben, gleich behandelt werden. Doch nach der Keimung zeigt sich die Wirkung des Ferments als eine fortdauernde, so lange noch unzersetztes Glykosid vorhanden ist.

Prof. Baumann's Laboratorium in Freiburg i. B.