Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut und
Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.

Zur Kenntnis des Oeles der Samen von *Strychnos nux vomica*.

Von A. Heiduschka und R. Wallenreuter.

(Eingegangen den 9. VI. 1912.)

In seinem Bericht über ausländische Fette teilt A. Schröder¹⁾ auch einige Analysenresultate eines Oeles aus den Samen von *Strychnos nux vomica* mit. An dieser Stelle finden sich dann auch Angaben älterer Autoren, aus denen aber nichts über das Unverseifbare des Strychnusöls hervorgeht. Schröder führt darüber nur folgendes an: „Die unverseifbare Substanz bestand auch hier aus Phytosterin neben einer kolophoniumähnlichen Masse.“ Kurze Zeit nachher haben F. Harwey und S. M. Wilkie²⁾ weitere Mitteilungen über die Zusammensetzung des Fettes von *Nux vomica* gemacht. Das Unverseifbare beschreiben sie als eine gelbe, wachsartige, klebrige Masse, ähnlich dem wasserfreien Wollfett und von unangenehmem Geruch. Sie bestimmten den Gehalt des Oeles an unverseifbaren Bestandteilen zu 12% und fanden für das Unverseifbare eine viel höhere Jodzahl, als sie dem Cholesterin oder Phytosterin zukommt. Nach dem Reinigen mit Alkohol erhielten sie eine Substanz, die unbestimmte Farbenreaktionen gab, welche denen des Phytosterins und Cholesterins aber nur ähnelten. Krystallinische Stoffe konnten Harwey und Wilkie auf keine Weise erhalten.

Angeregt durch diese Angaben, insbesondere in bezug auf den hohen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen, untersuchten wir ein uns von der Firma Merck in Darmstadt hergestelltes Fett aus Samen *Strychni* nach dieser Richtung.

Das Oel war zähflüssig, von brauner Farbe, mit schwach grüner Fluoreszenz; der Geruch war unangenehm, der Geschmack etwas bitter. Die üblichen Bestimmungswerte sind folgende: Verseifungszahl 124,4, Reichert-Meißl-Zahl 3,7, Hehner-Zahl (ohne Berücksichtigung des Unverseifbaren) 81, Säurezahl 18,5, Säuregrad 330,4, Jodzahl (v. Hübl) nach drei Stunden 64,5, nach 18 Stunden 67,6.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 243, 633.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. XXIV, No. 13; Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie 12, 189.

Diese Zahlen stimmen nur zum Teil mit denen von Schröder und mit denen von Harwey und Wilkie überein; aber auch die Angaben dieser Autoren weichen bei verschiedenen Konstanten wesentlich voneinander ab. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich sowohl in der Gewinnungsart des Oeles, als auch in der Herkunft der verwendeten Samen.

Das Unverseifbare gewannen wir in der von Heiduschka und Glöth¹⁾ angegebenen Weise mittels des dort beschriebenen Extraktionsapparates. Der bei der direkten Extraktion mit Aether erhaltene Rückstand wurde auch hier nochmals verseift und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers und Trocknen im Wasserdampftrockenschrank blieb ein brauner, harzartig riechender Rückstand. Die Menge des so erhaltenen Unverseifbaren betrug ca. 20%; seine Jodzahl, nach v. Hübl ausgeführt, war nach 3 Stunden 45,4, nach 18 Stunden 60,2, also bei weitem nicht so hoch, wie sie Harwey und Wilkie angeben; bei der einen Probe bestimmten diese Autoren eine Jodzahl von 112,9 bei der anderen von 80,1. Ihre Angaben in bezug auf die phytosterinähnlichen Reaktionen des Unverseifbaren konnten wir bestätigen. Bei der Salkowskischen Reaktion²⁾ (Chloroformlösung + konzentrierte Schwefelsäure) färbte sich das Chloroform braun und die Schwefelsäure gelb; an der Berührungsstelle bildete sich ein roter Ring, und sowohl Chloroform wie Schwefelsäure zeigten bald eine grüne Fluoreszenz. Bei der Liebermann-Burchard'schen Reaktion³⁾ (Chloroformlösung + Essigsäureanhydrid + konzentrierte Schwefelsäure), trat zunächst eine rotbraune Färbung mit grüner Fluoreszenz und später eine schmutzig grüne Färbung auf. Auf folgendem Wege gelang es uns, im Gegensatz zu Harwey und Wilkie, krystallinische Produkte zu erhalten:

Das Unverseifbare wurde in heißem Essigsäureanhydrid gelöst, dann zwei Tage ruhig stehen gelassen; hierbei schied sich zuerst aus dem stark braun gefärbten Essigsäureanhydrid eine gelbliche Masse aus; später besonders beim Abnutschen, wahrscheinlich infolge der Konzentration und Abkühlung, entstand eine zweite Abscheidung eines gut krystallisierenden Stoffes. Dieser Stoff krystallisierte in schönen, farblosen Blättchen und hatte nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol einen Schmelzpunkt von

¹⁾ Pharm. Centralh. 1909, No. 17; vergl. auch Böhm er, Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel I, 21.

²⁾ Arch. d. ges. Physiol. 1872, 6, 207.

³⁾ Ber. 18, 1804. Burchard, Dissertation, Rostock 1889.

121°. Den üblichen Phytosterinreaktionen¹⁾ gegenüber verhielt er sich folgendermaßen:

Salkowski-Hesse: Chloroform gelblich, Schwefelsäure blutrot.

Moleschott: Gelbrote Färbung, auf Zusatz von Jodtinktur etwas stärkere Rotfärbung.

Liebermann: Im durchfallenden Lichte rote Farbe, im auffallenden grüne Fluoreszenz.

Hirschsohn: Keine Reaktion.

Mach: Nach dem Auswaschen mit Wasser blauschwarzer und roter Rückstand.

Jodzahl (nach v. Hübl bei 20 Stunden): 57,2.

Die qualitative Untersuchung dieser Krystalle ergab nur das Vorhandensein von C, H, O. Die quantitative Analyse lieferte folgende Werte:

1. 0,1078 g Substanz: 0,3260 g CO₂ und 0,1158 g H₂O.

2. 0,1170 g Substanz: 0,3546 g CO₂ und 0,1246 g H₂O.

	1.	2.
C	82,47	82,66%
H	12,01	11,91%

Diese Werte entsprechen annähernd folgender empirischen Formel C₄₀H₇₀O₂, nach welcher der Kohlenstoffgehalt 82,3% und der Wasserstoffgehalt 12,11% beträgt.

Um zu sehen, ob dieser Stoff eine acetylierbare OH-Gruppe enthält, die bei obigem Reinigungsverfahren aller Wahrscheinlichkeit nach acetyliert worden wäre, unterzogen wir die erhaltenen Krystalle folgendem Verseifungsprozeß:

5 g dieses Stoffes wurden mit 190 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge vier Stunden lang am Rückflußkühler verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt und das ausgefallene Produkt mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es resultierte so ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 99° und einer Jodzahl (nach v. Hübl bei 20 Stunden) 79,7. Den vorher erwähnten Reaktionen gegenüber verhielt sich der Stoff folgendermaßen:

Salkowski-Hesse: Chloroform und Schwefelsäure blieben farblos. An der Berührungsstelle bildete sich ein roter Ring.

Liebermann: Im durchfallenden Lichte erschien die Flüssigkeit gelbrot, im auffallenden grün fluoreszierend.

(Schluß folgt.)

¹⁾ Rosenthaler, Grundzüge d. chem. Pflanzenuntersuch., Berlin 1904, S. 54.

Wenn wir annehmen, daß der vorige Stoff $C_{40}H_{70}O_2$ eine Acetylgruppe enthält, so mußte durch die Verseifung eine Verbindung entstehen, die sich prozentisch um einen Mindergehalt an C und H, entsprechend der Gruppe CH_2CO unterscheidet; es mußte demnach ein Stoff resultieren, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{38}H_{68}O$ entspricht, eine Annahme, die tatsächlich durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse:		
0,1082 g Substanz:	0,3342 g CO_2 und	0,1214 g H_2O .
Berechnet auf die Formel $C_{38}H_{68}O$:	Gefunden:	
C 84,36	84,24%	
H 12,68	12,55%	

Die bei der Reinigung des rohen Unverseifbaren aus dem Essigsäureanhydrid sich zuerst ausscheidende gelbliche Masse ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ebenfalls nahezu weiße Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt durch weiteres Umkrystallisieren sich nicht mehr änderte; er betrug 221° . Den Phytosterinreaktionen gegenüber verhielt sich dieser Stoff folgendermaßen:

Salkowski-Hesse: Anfangs war weder Chloroform noch Schwefelsäure gefärbt; später zeigte die Schwefelsäure eine gelbe Farbe.

Liebermann: Die Flüssigkeit färbte sich schön purpurrot.

Bei der qualitativen Untersuchung wurde auch hier nur C und H nachgewiesen; die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

1. 0,1138 g Substanz: 0,3402 g CO_2 und 0,1182 g H_2O .
2. 0,1557 g Substanz: 0,4667 g CO_2 und 0,1609 g H_2O .

	1.	2.
C	81,53	81,75%
H	11,61	11,56%

Das entspricht einer empirischen Formel von $C_{32}H_{54}O_2$, wonach der Gehalt an Kohlenstoff 81,63%, an Wasserstoff 11,57% beträgt.

Auch dieser Stoff wurde in der gleichen Weise wie vorher dem Verseifungsprozeß unterworfen. Dabei resultierte ein Krystallpulver, das nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte; er betrug 186° . Die Analyse dieses Stoffes ergab zunächst keine übereinstimmenden Werte. Es wurden im Durchschnitt 85,71% C 11,79% H gefunden. Diese Resultate lassen erkennen, daß aller Wahrscheinlichkeit nach eine Acetylgruppe abgespalten worden ist, und daß der ursprünglich erhaltene Stoff vom Schmelzpunkt 221° eine acetylierte OH-Gruppe besitzt. Weitere Reinigungsversuche müssen noch vorgenommen werden, ehe eine Aufklärung über die wirkliche Zusammensetzung dieser Verbindung durchgeführt werden kann.

Beim direkten Behandeln des Unverseifbaren mit auf ungefähr 0° gekühltem Petroläther (Siedepunkt 50°) wurde übrigens ein Stoff erhalten, der sich den Phytosterinreaktionen gegenüber ganz gleich verhält wie der soeben erwähnte, und auch bei nahezu derselben Temperatur, nämlich bei 184°, schmilzt.

Eine Verbindung, die die Salkowsk'sche und Liebermann'sche Reaktion fast genau so wie Phytosterin gab, ließ sich in ganz geringer Ausbeute aus dem Unverseifbaren erhalten beim Extrahieren mit 80%igem Alkohol. Nach monatelangem Stehen schieden sich dann aus diesem geringe Mengen in krystallinischer Form ab; der Schmelzpunkt dieser Krystalle betrug 165°.

Als vergleichendes Prüfungsverfahren bewährte sich bei den vorstehenden Untersuchungen die schon von dem einen von uns und Scheller¹⁾ angegebene modifizierte Liebermann'sche Methode, die folgendermaßen ausgeführt wird:

Zu 1—3 ccm einer Benzollösung der zu untersuchenden Substanz, welche sich in einer geeigneten Kolorimeterröhre befindet, wird ein frisch bereitetes Gemisch von 2 ccm Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,83) hinzugegeben und gut durchgeschüttelt.

Bei der Ausführung dieser Reaktion traten bei den einzelnen Stoffen folgende Färbungen ein. Es zeigte die Verbindung vom Schmelzpunkt:

121° nur eine gelblich grüne Färbung,

99° eine deutliche gelbe Färbung,

221° eine schwach rosarote Färbung,

186° eine violette Färbung,

165° deutliche Phytosterinreaktion, ähnlich wie Stigmasterin.

Durch diese vorläufigen Untersuchungsergebnisse wurde zunächst die schon bekannte Tatsache bestätigt, daß das Oel von Samen *Strychni* einen großen Anteil von Unverseifbarem hat. Aus diesem konnten drei verschiedene krystallinische Stoffe von uns isoliert werden, wovon zwei in guter Ausbeute zu erhalten sind. Diese beiden geben zwar auch Farbenreaktionen, die aber von denen des Phytosterins sich wesentlich unterscheiden, und nur der dritte Stoff, der in sehr geringer Ausbeute sich gewinnen läßt, gibt fast die gleichen Reaktionen wie Phytosterin. Wir sind jetzt damit beschäftigt, diese drei Stoffe in größerer Menge darzustellen, um sie näher studieren und nach Möglichkeit ihre Zusammensetzung und Konstitution feststellen zu können.

¹⁾ Dissertation, München 1909.