Ueber die Darstellung von Löffelkrautöl und -Spiritus aus dem Samen von Cochlearia officinalis.

Von Dr. W. Urban.

(Eingegangen den 12. XI. 1903.)

Gelegentlich einer Untersuchung über d-Butylthioharnstoffe und -Harnstoffe brauchte ich größere Mengen von Löffelkrautöl, welches fast reines sec. Butylsenföl ist. Der Preis dieses Oeles ist verhältnismäßig hoch, und so wollte ich versuchen, dasselbe aus anderem als dem üblichen Material darzustellen, nämlich statt aus dem Kraut von *Cochlearia offic.* aus dem Samen, nachdem J. Gadamer bei einem Vorversuch das reichliche Vorkommen von Senföl in demselben konstatiert hatte.

Das frische Kraut, aus welchem das Oel gewöhnlich gewonnen wird, liefert 0,04—0,065% Ausbeute[1]); aus getrocknetem erhielt Gadamer[2]) 0,224% statt der nach vorher ausgeführten Gehaltsbestimmungen zu erwartenden 0,305%. Da 100 kg frisches Kraut rund 10 kg trockenes liefern, ist die Darstellung aus frischem Kraute weit lohnender, als aus trockenem, zumal da Schimmel & Co.[3]) aus diesem nur 0,18% Ausbeute zu erzielen vermochten. Der Preis des trockenen Krautes ist nun von dem des Samens wenig oder garnicht verschieden; deshalb wäre die Darstellung aus dem Samen, wenn dieser eine bessere Ausbeute als das Kraut lieferte, eventuell lohnend.

Ich ließ mir daher von der Samenhandlung Metz & Co. in Steglitz bei Berlin Löffelkrautsamen kommen, dessen Gehalt an d-Butylsenföl ich in der von Gadamer[4]) angegebenen Weise bestimmte; ich destillierte hierbei das Senföl in 75 ccm $^n/_{10}$ Silberlösung und 15 ccm Ammoniak hinein. Hierbei ermittelte ich einen Gehalt von 0,485—0,492% d-Butylsenföl; dabei war es von keinem bemerkbaren Einfluß, ob bei der Bestimmung ein Zusatz von weißem Senfmehl stattgefunden hatte oder nicht.

Dieses Resultat ermutigte mich damals (August 1900), einen Versuch zur Darstellung des Oeles aus dem Samen in etwas größerem Maßstabe zu machen.

---

[1]) Briefliche Mitteilung von Schimmel & Co.
[2]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 93 ff.
[3]) Briefliche Mitteilung.
[4]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 372 ff.

4,5 kg Samen wurden gestoßen und durch Auspressen von der Hauptmenge des fetten Oeles befreit. Leider war ich dann gezwungen, den Samen in diesem Zustande ca. 4 Wochen liegen zu lassen, ehe ich zur Destillation schreiten konnte. Der Gehalt an ätherischem Oel ging dabei zurück; einige Gehaltsbestimmungen, die ich damit ausführte, ergaben nur noch 0,25% Oelgehalt. Die praktische Ausbeute blieb dahinter noch weit zurück. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Die resultierenden Krystalle waren nach der Behandlung mit Tierkohle rein weiß und zeigten den Schmelzpunkt 137°; sie bestanden, wie auch die Untersuchung im Laurentschen Halbschattenapparat zeigte, aus reinem d-Butylthioharnstoff[1]).

Damit war erwiesen, daß das ätherische Oel aus dem Samen von Cochlearia offic. identisch ist mit dem aus dem Kraut gewonnenen. Eine praktische Verwendung dieser Beobachtung ist vielleicht im Großbetriebe möglich; da jedoch mein Versuch im kleinen so wenig Erfolg hatte, wiederholte ich ihn nicht. Eine andere Verwendung im pharmazeutischen Laboratorium lag indessen nahe, nämlich die Darstellung des Spiritus Cochleariae aus dem Samen statt aus dem Kraut. Dieses Verfahren hätte vor allen Dingen den Vorzug, daß das Ausgangsmaterial wesentlich haltbarer und zugleich kompendiöser wäre als das Kraut. Ich nahm daher kürzlich auf Veranlassung von Herrn Prof. Gadamer diese Versuche wieder auf.

Ich ließ mir wieder im September 1903 von Metz & Co. ein Muster Samen kommen, fand jedoch zu meinem Erstaunen bei einer Gehaltsbestimmung, die ich in üblicher Weise vornahm, nur 0,3% Oel. Da mir die genannte Firma mitteilte, daß das gesandte Muster von älterer Ernte stamme, die neue aber in einigen Wochen hereinkomme, erbat ich mir ein Muster der neuen Ernte, das ich im Oktober erhielt. Aber auch hierbei erreichte der Gehalt nicht den vor 3 Jahren festgestellten. Zugleich machte ich die eigentümliche Beobachtung, daß ich durch Zusatz von weißem Senf höhere Resultate erzielte als ohne ihn. Ich führte je zwei Versuche mit und ohne diesen Zusatz aus und erhielt folgende Resultate:

			Mittel:
Ohne Senfmehl:	I. 0,2394	II. 0,2492	0,2443
Mit Senfmehl:	III. 0,3474	IV. 0,3654	0,3564.

Der Senfölgehalt war aber immer noch höher als der des Krautes und so nahm ich die Darstellung des *Spiritus Cochleariae* aus dem Samen in Angriff.

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 97 ff.

Darstellung des Spiritus Cochleariae.

Das Arzneibuch verlangt einen Löffelkrautspiritus von 0,06 bis 0,07% Senfölgehalt. Wie man sich aber durch Nachrechnen leicht überzeugen kann, würde dieser Gehalt nur erreicht werden, wenn das Ausgangsmaterial einen Gehalt von 0,3—0,35% Senföl hat, also mehr als im Kraut bisher bei der Bestimmung nach Gadamer gefunden ist. Da nun der Same im Durchschnitt, wie oben erwähnt, etwa 0,35% enthielt, machte ich einen Versuch im kleinen, der Vorschrift des Arzneibuches im wesentlichen folgend, indem ich aus 40 g Samen, den ich pulverte und vom fetten Oel befreite[1]), 10 g weißem Senfmehl, 400 g Wasser und 150 g 90%igem Alkohol 200 g Löffelkrautspiritus darstellte. Bei der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Gehaltsbestimmung verbrauchten aber 50 ccm Filtrat nicht 2,2—2,5 ccm $^{n}/_{10}$ Rhodanammoniumlösung, sondern nur 0,9 ccm; der Spiritus war also viel zu stark, und der aus dieser Berechnung ermittelte Gehalt des Samens hätte demnach 0,533% Oel betragen!

Wie war das aber zu erklären? Ich vermutete, daß ich bei den kürzlich vorgenommenen Gehaltsbestimmungen den Fehler gemacht hatte, keinen hinreichenden Ueberschuß von Silberlösung vorgelegt zu haben. Ich machte daher noch eine Bestimmung, bei der ich statt 50 ccm 75 ccm Silberlösung vorlegte und zugleich, um Verluste zu vermeiden, einen langen Vorstoß bei der Destillation benutzte, der bis auf die Oberfläche der ammoniakalischen Silberlösung reichte, und ich erhielt hierbei ein Resultat, welches mit den früheren übereinstimmte, nämlich 0,49% Senföl.

Nunmehr führte ich eine zweite Darstellung von Löffelkrautspiritus aus, unter Anwendung folgender Mengenverhältnisse:

200 g Löffelkrautsamen,
50 g weißes Senfmehl,
3 kg Wasser und
1,125 Alkohol (90%)

und fing 1,5 kg Destillat auf. Dieser Löffelkrautspiritus entsprach nunmehr völlig den Anforderungen des Arzneibuches.

Es wäre demnach zu erwägen, ob nicht der Spiritus Cochleariae aus dem Samen statt aus dem Kraute darzustellen wäre, da man an dem Ausgangsmaterial immerhin spart, und da andererseits, wie schon erwähnt, der Same vor dem Kraut den Vorzug der größeren Haltbarkeit und des geringeren Volumens hat.

---

[1]) Anm. Das Entfetten dürfte nach meinen Versuchen an dem Samen von Sinapis nigra entbehrlich sein. J. Gadamer.

Versuche zur Darstellung des Glukosides von Cochlearia officinalis.

Wegen seines höheren Oelgehaltes bildete aber der Same auch ein besseres Ausgangsmaterial zur eventuellen Darstellung des Glukosids, welches jedenfalls dem ätherischen Oel zu Grunde liegt, als das Kraut. Dieses Glukosid mußte, falls es dem Sinigrin analog zusammengesetzt war, in einer Menge von ungefähr 1,75% im Samen enthalten sein.

Ich versuchte das Glukosid aus einer Menge von 4 kg Löffelkrautsamen, im April 1901 von Metz & Co. in Steglitz bezogen, mittelst des Verfahrens zu gewinnen, welches Gadamer[1]) zur Gewinnung des Sinigrins aus dem schwarzen Senf angewandt hatte.

Der gepulverte Same wurde zunächst mit Petroläther erschöpft, um ihn vom fetten Oel zu befreien, hierauf mit Alkohol ausgekocht und mit dem vom Filtrat abdestillierten Alkohol noch zweimal ebenso behandelt. Die vereinigten Alkoholextrakte wurden auf etwa 200 ccm eingedampft. Der scharf abgepreßte, ausgekochte Samen wurde getrocknet, der Preßkuchen zerrieben und 12 Stunden mit der dreifachen Menge destillierten Wasser maceriert, abgepreßt und noch drei Stunden mit der doppelten Menge Wasser maceriert. Die vereinigten wässerigen Auszüge wurden, da sie sauer reagierten, mit Baryumkarbonat neutralisiert, filtriert und im Vakuum vom Wasser zum größten Teile durch Destillation befreit. Das zurückgebliebene Extrakt wurde zweimal mit Alkohol ausgekocht, wobei sich kautschukartige Massen ausschieden, und die vereinigten Filtrate auf 50 ccm eingeengt. Dieses Extrakt wurde zur Hälfte in eine Dialysierhülse gebracht, nachdem etwas Chloroform zugesetzt war, um die Ansiedelung von Schimmelpilzen zu verhüten, ein Mittel, welches sich jedoch nicht bewährte. Jeden Tag wurde das Dialysat abgegossen und die Hülse wieder in destilliertes Wasser gesetzt. Die ersten Dialysate gaben mit Silbernitrat einen weißen, schnell grau werdenden Niederschlag, der die dem sinigrinsauren Silber: $C_4H_5NAg_2S_2O_4$ entsprechende Verbindung enthalten mochte. Um dieselbe in die eventuell gut krystallisierende Ammoniakverbindung überzuführen, wurde der Niederschlag abgesaugt, in Ammoniak gelöst, filtriert und über Schwefelsäure ins Vakuum gebracht. Aus der schnell schwarz werdenden Flüssigkeit schieden sich jedoch jedesmal nur mikroskopische Chlorsilberkrystalle aus.

Die in der Dialysierhülse zurückgebliebene Flüssigkeit wurde in eine große, flache Schale über Aetzkalk gebracht. Nach längerer Zeit war ein trockenes, sprödes Extrakt zurückgeblieben, das an der Luft schnell Feuchtigkeit anzog. Ich nahm in zwei Proben dieses trockenen Extrakts, natürlich unter Zuhilfenahme einer ausreichenden Menge von

[1]) Habilitationsschrift, Marburg 1897.

weißem Senfmehl, Senfölbestimmungen vor, die einen Gehalt von 4,5% Butylsenföl ergaben; unter der Annahme, daß das Glukosid dem Sinigrin analog zusammengesetzt ist, nur daß für die Allylgruppe die Butylgruppe zu setzen wäre, würde das einem Glukosidgehalte von 16,8% entsprechen.

Die andere Hälfte des noch nicht dialysierten Extrakts wurde mit Alkohol ausgekocht. Das Filtrat trübte sich beim Erkalten; der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt; die im ersten Moment weiße Fällung zersetzte sich augenblicklich unter Schwärzung.

Das vom Alkohol Ungelöste wurde mit Wasser aufgenommen und ein Teil der Lösung der Dialyse unterworfen. Das Dialysat enthält kein Chlorid mehr; der Niederschlag mit Silbernitrat war jedoch ebenso zersetzlich wie die früher erhaltenen.

Der Rest der wässerigen Lösung wurde mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und über Aetzkalk in den Exsiccator gebracht, um durch allmähliche Konzentration des Alkohols das im Alkohol event. unlösliche Glukosid zur Abscheidung zu bringen. Allmählich schied sich am Boden der Krystallisierschale eine anscheinend krystallinische Substanz aus, die an der Luft zerfließlich war. Die Lösung dieser Substanz gab mit Silbernitrat ebensolche leicht zersetzliche Niederschläge wie die Dialysate. Ob diese krystallinische Substanz das gesuchte Glukosid war, konnte sonach nicht entschieden werden, da sie weder in Gestalt ihrer Silberverbindung noch rein erhalten werden konnte. Die Versuche wurden daraufhin bis auf weiteres aufgegeben, da keine Hoffnung mehr war, auf dem betretenen Wege das Ziel zu erreichen. Soviel scheint aber aus den Versuchen hervorzugehen, daß das dem sec. Butylsenföl zu Grunde liegende Glukosid leicht zur Abspaltung von Schwefel neigt und sich so wesentlich von dem Sinigrin und verwandten Glukosiden unterscheidet.