

# MITTHEILUNGEN

DER

## NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN ZÜRICH.

N<sup>o</sup> 66.

1851.

**Prof. Eduard Schweizer. Ueber die flüchtigen Säuren des fetten Oeles des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*).**

Die reifen Samen des Spindelbaums enthalten in beträchtlicher Menge ein fettes Oel, das hin und wieder von den Landleuten durch Auspressen dargestellt, und als Mittel gegen Ungeziefer in den Haaren von Menschen und Thieren und bisweilen auch gegen alte Schäden und Wunden gebraucht wird.

Dieses Oel, dessen Eigenschaften den Gehalt an eigenthümlichen Stoffen vermuthen liessen, wurde im Jahr 1833 von Riederer einer chemischen Untersuchung unterworfen. (Buchner's Repert. Bd. 44, und Berzelius Lehrb. der Chemie Bd. 7, pag. 549.) Riederer fand darin einen harzartigen Bitterstoff, dem er den Namen *Evonymin* gab, und eine flüchtige fette Säure, die er aber nicht näher untersuchte. Er erhielt dieselbe durch Verseifung des Oeles und Destillation der Seife mit Phosphorsäure in wässriger Lösung, von der er bloss angibt, „dass sie sauer reagire und im Uebrigen der flüchtigen Oelsäure von *Croton Tiglium* ähnlich sei.“ Nachdem ich durch Wiederholung des Versuches im Kleinen diese Angabe bestätigt gefunden, stellte ich mir die Aufgabe, die Natur dieser Säure bestimmter zu ermitteln,

da die flüchtigen Fettsäuren Glieder einer höchst interessanten chemischen Reihe sind.

Das fette Oel des Spindelbaumes ist sowohl in den Samen als in den pomeranzengelben Samenhüllen enthalten. Nach einer Beobachtung Nägeli's befindet sich der Farbstoff in den letztern nicht im aufgelösten Zustande, sondern ist als eine körnige Masse an den Wandungen der Zellen abgelagert. Erst beim Auspressen löst sich der Farbstoff in dem Oele auf und ertheilt demselben eine braungelbe Farbe. — Was die Eigenschaften des Oeles betrifft, so sind dieselben im Allgemeinen folgende: Es besitzt eine dickliche Consistenz, in dünnen Schichten eine hellgelbe Farbe, einen widerlichen Geruch wie Repsöl und einen bitteren, hintennach kratzenden Geschmack. Es erstarrt erst bei — 12 bis 15°. Mit dem festen Fette scheidet sich dabei auch der grösste Theil des Farbstoffes aus, der, wenn das Oel wieder aufthaut, nicht vollständig wieder verschwindet, sondern in schön rothen Körnern an den Wandungen des Glases zurückbleibt. Schüttelt man das Oel mit warmem Wasser, so erhält das letztere einen bitteren Geschmack ohne eine Färbung anzunehmen. Die Angabe von Riederer, dass das mit dem Oele geschüttelte Wasser Lakmus röthe, habe ich nicht bestätigt gefunden. Im Weingeist ist es schwer löslich, hingegen löst es sich sehr leicht in Aether auf. Eine Lösung des Oeles in einem Gemenge von Alkohol und Aether gab mir mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, während Riederer einen pflasterartigen Niederschlag von »Spindelbaumölsaurem Bleioxyd« erhalten haben will.

Durch Verseifen des Oeles mit Kali erhält man eine schöne gelbe Seife. Aus der durch Zersetzung derselben mittelst Salzsäure ausgeschiedenen Oelsäure schei-

det sich nach einiger Zeit Margarinsäure in farblosen Warzen aus; der noch flüssige Theil ist braungelb gefärbt. — Das Oel, dessen ich mich zu meinen Versuchen bediente, war wenige Tage vorher gepresst worden; die Quantität desselben betrug ca.  $1\frac{1}{2}$  Maass.

Da die flüchtigen Fettsäuren mit den Alkalien keine seifenartige Verbindungen geben, sondern mit denselben leicht lösliche Salze bilden, so vermuthete ich, die flüchtige Säure sei nach der Verseifung des Oeles in der Unterlage enthalten und schlug daher zu ihrer Darstellung folgenden Weg ein: Die braun gefärbte Unterlage wurde von der Seife getrennt, durch Schwefelsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedampft. Die rückständige Masse wurde hierauf mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure einer Destillation im Sandbade unterworfen. Die Destillation war sehr schwer auszuführen, da das in Menge sich ausscheidende schwefelsaure Kali heftiges Aufstossen verursachte, das durch Anwendung der in solchen Fällen gebräuchlichen Mittel nicht verhindert werden konnte. Gegen Ende der Destillation zeigten sich im Halse der Retorte einige Krystalle. Das Destillat reagirte stark sauer, zeigte einen sauren, scharfen Geschmack und den Geruch der Essigsäure. Beim Schütteln mit Aether ging die Säure grösstentheils in den letztern über und konnte dann durch Abdestilliren der aetherischen Lösung auf dem Wasserbade leicht im concentrirten Zustande erhalten werden.

Bei einer anderen Bereitung wurde die nach dem Abdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten Unterlage erhaltene Masse mehrmals mit Weingeist extrahirt und aus dem Rückstand, der nach dem Verdunsten der vereinigten weingeistigen Auszüge blieb, die flüchtige

Säure durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden. Indem auf diese Weise zuerst die grosse Menge des schwefelsauren Kalis entfernt worden, konnte die Destillation mit Schwefelsäure leichter ohne Stossen vollständig zu Ende geführt werden.

Nachher vereinfachte ich das Verfahren noch mehr auf die Weise, dass ich die abgedampfte neutralisirte Unterlage mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzte und das Ganze alsdann wiederholt mit Aether schüttelte. Der Aether nahm fast bloss die flüchtige organische Säure in sich auf, während die übrigen Stoffe mit der Schwefelsäure in der wässrigen Lösung zurück blieben.

In der von der Unterlage durch Pressen getrennten Seife war nur noch eine kleine Menge der flüchtigen Säure enthalten, wie ich mich durch Destillation der Seife mit Schwefelsäure überzeugte.

Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung, die bei der Darstellung der Säure jedesmal erhalten wurde, blieb die letztere als eine ölige Flüssigkeit vorstechend saurem Geruch und scharf saurem Geschmack zurück. Wurde dieselbe mit wenig Wasser in Berührung gebracht, so erstarrte sie unter Wärmeentwicklung fast grösstentheils zu einer krystallinischen, etwas bräunlich gefärbten Masse.

Um die auf diese Weise ausgeschiedene feste Substanz im reinen Zustande zu erhalten, wurde sie von dem noch flüssigen Theile abgepresst, wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt, dann getrocknet und zuletzt der Sublimation unterworfen.

Die so gereinigte Substanz besitzt nun folgende Eigenschaften:

Sie bildet nach der Sublimation lange, sehr dünne

krystallinische Blättchen und Nadeln von starkem Glanze. Sie ist vollkommen farblos und geruchlos, besitzt hingegen einen erwärmenden, hintennach scharf säuerlichen Geschmack. Sie schmilzt leicht, ihre Dämpfe reizen zum Husten, sie brennt mit leuchtender russiger Flamme. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, in kochendem Wasser löst sie sich hingegen in grosser Menge auf; die gesättigte heisse Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich. Ebenso löst sie sich sehr leicht in den Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit einer Säure versetzt, so entsteht ein milchiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in einen krystallinischen verwandelt. Die gesättigte ammoniakalische Lösung der Substanz gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Ammoniak leicht löst, und mit Eisenchlorid einen röthlich gelben Niederschlag.

Hiernach wäre die Substanz nichts anders als Benzoesäure, was durch die Analyse des Silbersalzes vollkommen bestätigt wurde.

0,382 Gr. des Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen in einem Porcellantiegel 0,181 Gr. reines Silber = 0,194 Gr. Silberoxyd (das Aeq. des Silbers zu 108,1 angenommen.)

Hiernach besteht das Salz in 100 Theilen aus: 50,78 Silberoxyd und 49,22 Säure. Das benzoesaure Silberoxyd enthält nach der Formel  $\text{Ag O}, \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_3$  in 100 Theilen: 50,67 Silberoxyd und 49,33 Benzoesäure.

Die von der Benzoesäure abgepresste Flüssigkeit enthielt noch Benzoesäure, hauptsächlich aber eine flüchtigere stark riechende Säure. In der Kälte schied sich ein grosser Theil der noch aufgelösten Benzoesäure aus.

Um die letzten Theile der Benzoesäure aus der Flüssigkeit zu entfernen, wurde dieselbe mit kohlensaurem Natron gesättigt, dann durch Abdampfen concentrirt, hierauf mit etwas Schwefelsäure versetzt und die dabei abgeschiedene Benzoesäure durch Filtration getrennt. Das saure Filtrat wurde abermals mit Natron gesättigt, zur Trockniss abgedampft, der Rückstand mit concentrirter Phosphorsäure der Destillation unterworfen und so die zweite Säure in concentrirtem Zustande rein erhalten.

Dieselbe besass vollkommen die Eigenschaften einer concentrirten Essigsäure. Sie zeigte denselben Geruch und Geschmack, dasselbe Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul und zu neutralen Eisenoxysalzen. Ferner entwickelte das Natronsalz, mit arseniger Säure in einer Röhre erhitzt, den eigenthümlichen Geruch des Alkarsins.

Die Identität dieser Säure mit der Essigsäure wurde auch durch die Analyse des Silbersalzes vollständig bewiesen.

0,350 Gr. des Silbersalzes lieferten 0,225 Gr. Silber = 0,242 Gr. Silberoxyd. Das Salz besteht mithin in 100 Theilen aus: 69,14 Silberoxyd und 30,86 Säure.

Das essigsaure Silberoxyd enthält nach der Formel  $\text{Ag O, C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3$  in 100 Theilen: 69,48 Silberoxyd und 30,52 Essigsäure.

Nach dieser Untersuchung ist also in dem Spindelbaumöl keine eigenthümliche flüchtige Fettsäure enthalten, sondern was Riederer als solche bezeichnete, ist ein Gemenge von Benzoesäure und Essigsäure. Der scharfe Geschmack des Gemenges rührt von der Benzoesäure, der Geruch von der Essigsäure her. Die bei der Darstellung aus der ätherischen Lösung erhaltene

ölartige Flüssigkeit ist als eine concentrirte Lösung von Benzoessäure in Essigsäure zu betrachten. Wird dieselbe mit Wasser in Berührung gebracht, so verbindet sich die Essigsäure mit dem letztern, und die Benzoessäure scheidet sich, da sie in der wässrigen Säure viel schwerer löslich ist, grötentheils ab.

Es fragt sich nun, auf welche Weise kommen die beiden Säuren in dem Spindelbaumöl vor? — Riederer scheint anzunehmen, es sei die »scharfe Spindelbaumölsäure« zum Theil wenigstens mit dem Evonymin, dem in dem Oele enthaltenen Bitterstoffe, verbunden. Was zuerst diesen Bitterstoff betrifft, so stellte Riederer denselben nicht im reinen Zustande dar, sondern sein Evonymin war, wie auch schon Grundner<sup>\*)</sup> bemerkte, ein Gemenge des Bitterstoffs mit dem harzartigen Farbstoff. Wird, wie schon bemerkt, das Oel mit warmem Wasser geschüttelt, so nimmt dieses einen bitteren Geschmack an, ohne sich dabei im Geringsten gelb zu färben. Ich behandelte eine bedeutende Menge des Oeles mit kochendem Wasser und dampfte das letztere, nachdem es sich vollständig geklärt hatte, auf dem Wasserbade zur Trockniss ein. Ich erhielt auf diese Weise ein wenig Bitterstoff als eine kaum gefärbte extractähnliche Masse. Als ich dieselbe nun mit Schwefelsäure einer Destillation unterwarf, erhielt ich keine Spur weder von Essigsäure noch von Benzoessäure, woraus hervorgeht, dass diese Säuren in dem Oele nicht an den Bitterstoff gebunden sein können. Sie können daher nur entweder im freien Zustande oder in Verbindung mit der Fettbasis, dem Glycyloxyd, in dem Oele enthalten sein.

---

\*) Buchner's Rept. Bd. 47, pag. 315.

Wie ich mich wiederholt überzeugte, zeigt Wasser, welches längere Zeit mit dem frischgepressten Oele geschüttelt worden, keine Spur von einer sauren Reaction. Ebenso wenig reagirt Wasser, welches mit dem Oele einer Destillation unterworfen worden ist, sauer. Hingegen zeigt die alkoholische Auflösung deutlich saure Reaction auf Lakmuspapier.

Da Wasser weder durch Schütteln noch durch Destillation mit dem Oele eine saure Reaction annimmt, so kann die Essigsäure nicht frei vorkommen. Sie muss daher an Glycyloxyd gebunden als eigentliches Fett, als Acetin, vorhanden sein. Wenn auch eine solche Verbindung bis jetzt nicht beobachtet worden ist, so hat ihre Existenz nichts Auffallendes, da ja die Essigsäure ein Glied der Reihe der Fettsäuren ausmacht, und der Buttersäure und Baldriansäure z. B., deren Fette bekannt sind, sehr nahe steht.

Die saure Reaction der alkoholischen Lösung des Oeles hingegen macht es wahrscheinlich, dass die Benzoesäure frei, in dem Oele bloss aufgelöst, vorkommt. Dass in diesem Falle das mit dem Oele geschüttelte Wasser keine saure Reaction annimmt, lässt sich aus der bedeutenden Löslichkeit der Benzoesäure in fetten Oelen erklären. Dieses Vorkommen der Benzoesäure scheint nicht zufällig zu sein, wenn man die gleichzeitige Bildung von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoesäure bei der Einwirkung von oxydirenden Stoffen auf die Proteinkörper damit zusammenhält.

Versuche, um aus andern fetten Oelen, wie z. B. aus dem Repsöl und Ricinusöl nach der angegebenen Methode flüchtige Fettsäuren und Benzoesäure abzuscheiden, gaben mir bis jetzt ein negatives Resultat. Ich er-



hielt höchstens Spuren von Essigsäure, welche, beiläufig bemerkt, auch in dem Schweineschmalz von Chevreul in sehr geringer Menge nachgewiesen worden ist.

---

**Professor Dr. Stannius aus Rostock, Neue physiologische Versuche** (mitgetheilt von C. Ludwig).

Bei einem Besuche in Zürich war College Stannius aus Rostock so gütig, uns im physiologischen Institute die wesentlichsten der hier unter I. mitzutheilenden Versuche zu zeigen. Auf meinen Wunsch war er bereit, um ihre Veröffentlichung zu beschleunigen, dieselben an diesem Orte niederzulegen.

I. Versuche am Herzen.

Die in folgenden Blättern mitzutheilenden Versuche sind sämmtlich am Herzen kräftiger, frisch gefangener Frösche angestellt, und haben, vielfach wiederholt, constant die gleichen Ergebnisse herbeigeführt.

1. Anlegung einer Ligatur aus seidenen Fäden, um die beiden nervi vagi hat keinen augenscheinlichen Einfluss auf den Rhythmus der Bewegungen des Froschherzens.

2. Sind die beiden nervi vagi durch Seidenfäden fest umschnürt, so erfolgt auf Application der Electroden des electromagnetischen Rotations-Apparates, mag die letztere oberhalb der Ligaturstellen des Nerven oder an der medulla oblongata statt haben, kein Stillstand des Herzens. Werden die Electroden dagegen unterhalb der Ligaturstellen applicirt, so steht das Herz still.

3. Wird successive um jede der drei Hohlvenen eine feste Ligatur gelegt, so schlägt das Herz fort.