

120. Ueber das Damascenin, ein Bestandteil der Samen von *Nigella Damascena* L.

Vorläufige Mitteilung von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 1. VIII. 1899.)

Die Samen der verschiedenen *Nigella*-Arten sind bereits wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, so dass in der Litteratur bereits eine ganze Reihe daraus isolierter, mehr oder minder charakterisierter Bestandteile aufgeführt sind, welche A. Schneider in seiner Inaugural-Dissertation, Erlangen 1890, übersichtlich zusammengestellt hat. Da indessen die Samen der verschiedenen *Nigella*-Arten in ihrem Aeussern einander sehr ähnlich sind, so dürfte wohl, wie bereits Greenish und Schneider vermuten, in den meisten Fällen nur ein Gemisch derselben untersucht sein. A. Schneider hat sich zuerst speziell mit den Samen von *Nigella Damascena* beschäftigt, welche die längst bekannte Eigenschaft zeigen, bei gelindem Zerreiben zwischen den Fingern einen eigentümlichen Geruch zu entwickeln, welcher meist als erdbeerartig bezeichnet wird. Bei dem Versuche, diesen Riechstoff zu isolieren, stiess Schneider auf einen anderen interessanten Körper, alkaloidartiger Natur, welcher von ihm als „Damascenin“ bezeichnet wurde. Dieser Körper findet sich nach den Angaben von Schneider nur in den Samen von *Nigella Damascena*, nicht dagegen in denen von *Nigella sativa* und *arvensis*. Schneider beschäftigte sich vorwiegend nur mit diesem, als Damascenin bezeichneten Körper, stellte denselben in reinem Zustande dar und untersuchte sowohl die freie Base als auch einige Salze derselben. Er erteilte auf Grund einer Elementaranalyse des freien Damascenins demselben die Formel $C_{10}H_{15}NO_8$. Da indessen die Salze nur unvollständig analysiert sind, andererseits auch die vorliegenden analytischen Daten sowohl bei der freien Base, wie auch bei den Salzen zum Teil ziemlich erhebliche Differenzen mit den für die Formel berechneten aufweisen, so schien es wünschenswert, diesen Körper aufs neue zu untersuchen, eine Aufgabe, der ich mich auf Veranlassung des Herrn Geh. Rats Professor Schmidt unterzog. Dieses Damascenin hatte bereits seit langer Zeit die Aufmerksamkeit des Geh. Rats Schmidt in Anspruch genommen, als es bisher der einzige alkaloidartige Körper war, der sich in einem ätherischen Oele vorfindet.

Darstellung des Damascenins.

Schneider stellte nach verschiedenen Vorversuchen das Damascenin in der Weise dar, dass er die zerquetschten Samen in der

Kälte mit Benzin wiederholt (3 mal) extrahierte, die Benzinpressflüssigkeiten fraktionsweise mit Salzsäure (1 T. HCl 25 % + 3 T. H₂O) ausschüttelte, die salzsauren Flüssigkeiten mit Natriumkarbonat im Ueberschuss versetzte, den Niederschlag aus der ersten Fraktion abfiltrierte und dessen Filtrat mit Chloroform ausschüttelte. Die zweite und dritte salzsaure Ausschüttelung wurde, da mit Na₂CO₃ nur ein geringer Niederschlag entstand, direkt mit Chloroform ausgeschüttelt. Dem durch Soda erhaltenen Niederschlage wurde der gesuchte Körper mit absolutem Alkohol entzogen. Hierbei verblieb derselbe nach dem Verdunsten des Alkohols als öliger Rückstand, welcher bei starker Abkühlung mit Eis krystallinisch erstarrte.

Ich versuchte aus 1 kg der zermahlenden Samen zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen das Damascenin zu gewinnen. Hierbei gingen ausser dem ätherischen Oel jedoch nur geringe Mengen dieses Körpers über, die auch nach Zusatz von MgO, resp. später von Soda zu dem in Wasser suspendierten Samen bei erneuter Destillation nicht wesentlich vermehrt wurden.

Schneider macht in seiner Dissertation noch auf die Möglichkeit verschiedener anderer Methoden der Darstellung des Damascenins aufmerksam. Unter Berücksichtigung dieser Angaben verfuhr ich behufs Gewinnung grösserer Mengen dieser Base in folgender Weise:

Da das Damascenin nur in der Samenschale, wie ich mich durch einen Versuch überzeugte, enthalten ist, so verwendete ich die Samen (18 kg von Rump & Lehnert, Hannover, bezogen) im ganzen Zustande, übergoss dieselben in einem grossen irdenen Topfe mit einem Gemische aus 1 T. Salzsäure 25 % und 3 T. Wasser und liess bedeckt, unter Ergänzung der verdunsteten Flüssigkeit, etwa 4 Tage bei mässiger Temperatur (40—50°) stehen. Hierauf wurde die Flüssigkeit von den Samen ohne zu pressen abgelassen, während der im Topfe verbliebene Rückstand von neuem mit obigem Salzsäuregemisch übergossen und zur Extraktion auf das Dampfbad gestellt wurde. Die abgelassene, braun gefärbte, fast klare Flüssigkeit filtrierte ich durch etwas Watte und machte sie mit Soda alkalisch. Hierdurch bildete sich ein Niederschlag und zugleich trat ein eigentümlicher blütenartiger, etwas narkotischer Geruch auf, welcher von der in Freiheit gesetzten Base herrührte. Ich schüttelte nun die Flüssigkeit, ohne den Niederschlag abzufiltrieren, mit Petroläther aus. Hierbei ist es erforderlich, die Masse nur durch gelindes, langsames Bewegen des Gefässes mit dem Petroleumäther zu erschöpfen, da durch heftiges Schütteln der Petroläther stark emulgiert und dann nur schwer von der eingeschlossenen, wässrigen Flüssigkeit zu trennen ist. Das Damascenin wird hierbei mit prachtvoll blauer Fluorescenz von dem Petroläther aufgenommen.

Dieser Lösung in Petroläther entzog ich das Damascenin wieder durch Schütteln mit Salzsäure (1 T. HCl 25 % + 2 T. H₂O), indem auf 3—4 l Petroläther 200 ccm dieses Salzsäuregemisches angewendet wurden. Die Salzsäure nimmt, sobald sie das Damascenin aufnimmt, eine gelbe bis braune Färbung an. Nach etwa 5—10 Minuten langem, kräftigem Schütteln ist der grösste Teil des Damascenins von der Salzsäure gebunden. In dem Masse, wie das Damascenin von der Salzsäure aufgenommen wird, nimmt die schön blaue Fluorescenz des Petroläthers, bis zum fast völligen Verschwinden derselben, ab. Um die letzten Mengen Damascenin aus dem Petroleumäther herauszubringen, schüttelte ich denselben noch zweimal je mit einer neuen Menge frischer Salzsäure aus. Die am meisten gesättigte Salzsäure benutzte ich sodann stets wieder zur ersten Ausschüttelung einer neuen Menge Petroläthers, während ich die weiteren Ausschüttelungen immer mit der weniger gesättigten resp. mit frischer Säure vornahm. Den durch Salzsäure vom Damascenin befreiten Petroläther benutzte ich hierauf direkt von neuem, um der alkalischen, wässrigen Flüssigkeit das Damascenin zu entziehen; es bedurfte eines etwa fünfmaligen Ausschüttelns, ehe das Damascenin aus den alkalischen Flüssigkeiten vollständig entfernt war.

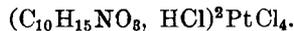
Wenn der Petroläther, trotz sanften Schüttelns, zuweilen doch stark emulgierte und sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer von der eingeschlossenen wässrigen Flüssigkeit trennen liess, so brachte ich diese Emulsionen in einen grossen mit Rückflusskühler resp. Steigrohr versehenen Kolben und erwärmte das Gemisch einige Zeit gelinde auf dem Dampfbade, dann trennte sich der Petroläther und die wässrige Flüssigkeit in zwei scharf gesonderte Schichten, die im Scheidetrichter sich gut von einander abheben liessen.

Die durch Ausschütteln des Petroläthers erzielten salzsauren Lösungen des Damascenins, die meist eine gelbbraune Farbe besaßen, dunstete ich bei gelinder Wärme auf dem Dampfbade ein. Hierbei wurde die Flüssigkeit tief braun gefärbt und schied kleine Mengen braunschwarzer Flocken ab, die wohl Verunreinigungen harzartiger Natur sein dürften. Ich entfernte dieselben durch Filtration und dunstete die klare Lösung zuletzt bei ganz mässiger Wärme (etwa 40°) soweit ein, dass an den Seiten des Gefässes krystallinische Ausscheidungen sich zeigten. Bei ruhigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisierte alsdann das salzsaure Damascenin in schönen Nadeln aus, welche ich absog, während die Mutterlaugen weiter eingengt und die noch darin enthaltenen Mengen Damascenin durch weiteres Auskrystallisieren gewonnen wurden. Das so erhaltene Damascenin sah grauweiss aus und war schon ziemlich rein. Zur

weiteren Reinigung löste ich dasselbe nochmals in salzsäurehaltigem Wasser, erwärmte auf etwa 80° und fügte etwas frisch ausgeglühte Tierkohle zu, wodurch ich eine nur noch schwach gelb gefärbte Lösung erzielte, aus der beim Eindunsten bis zur Krystallisation das Damasceninhydrochlorid fast rein weiss auskrystallisierte bzw. nach dem Absaugen der Mutterlauge rein weiss zurückblieb.

Auf diese Weise erhielt ich bei der erstmaligen Extraktion der Samen mit Salzsäure etwa schon $\frac{3}{4}$ des darin enthaltenen Damascenins; ich zog dieselben nun noch ein zweites und ein drittes Mal durch je 4 tägige Digestion mit HCl aus und erhielt hierdurch noch weitere Mengen des Körpers. Aus dem 4. Auszuge gewann ich jedoch nur noch sehr geringe Mengen Alkaloid, so dass man mit dreimaliger Extraktion die Samen so ziemlich als erschöpft betrachten kann, wenigstens lohnt die Mühe des Schüttelns dann kaum noch der Arbeit, die man darauf verwendet, sowie der dabei erzielten Ausbeute. Ich erhielt nach dieser Methode aus 18 kg Samen etwa 110 g reines salzsaures Salz.

Damasceninplatinchlorid



Ueber dieses Salz macht Schneider bereits einige Angaben bezüglich seiner Darstellung und Zusammensetzung. Fügt man Platinchlorid zu der konzentrierten Lösung des Damasceninhydrochlorids, so entsteht sofort ein Niederschlag, der sich beim Rühren in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver verwandelt. Versetzt man eine verdünnte Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so bleibt dieselbe anfangs klar, jedoch nach einigem Stehen ($\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde) schießen gelbbraunliche Nadeln an, die sich fortwährend vergrössern und oft, besonders bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit eine beträchtliche Länge annehmen. Aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol 95 % und Wasser, dem etwas Salzsäure und Platinchlorid zugefügt ist, lässt sich das Salz ohne Zersetzung umkrystallisieren; es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen harten, beiderseits abgestumpften Prismen, fast quantitativ wieder aus. Beim Zerreiben der Krystalle bemerkt man auch schwach den der freien Base zukommenden eigentümlichen blütenartigen Geruch. Bei einstündigem Trocknen des zerriebenen Salzes bei anfangs 70°, später 100°, erlitt dasselbe keinen Gewichtsverlust. Schneider beobachtete einen Wasserverlust von 0,964 % bei vierstündigem Erhitzen des Salzes auf 120°. Indessen dürfte der bei dieser Temperatur eingetretene Gewichtsverlust wohl eher einer geringen Zersetzung des Platinsalzes unter Verflüchtigung von etwas freiem Damascenin, als einem Wassergehalte zuzuschreiben sein.

I. 0,1382 g des getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0336 g Pt = 24,29 %.

II. 0,1224 g des getrockneten Salzes hinterliessen 0,0296 g Pt = 24,18 %.
Beim Verbrennen mit Bleichromat ergaben 0,2980 des bei 70° getrockneten Salzes

$$0,1062 \text{ H}_2\text{O} = 3,95 \% \text{ H}$$

$$0,3294 \text{ CO}_2 = 30,14 \% \text{ C}$$

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas ausgeführt. Ich erhielt aus 0,2514 g bei 70° getrockneten Salzes 9 ccm N bei 24° und 748 mm Druck, entsprechend 0,009927 g N bei normalem Druck und normaler Temperatur = 3,94 % N.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{HCl})^2\text{PtCl}_4$:
H = 3,95 %	3,98 %
C = 30,14 %	29,86 %
N = 3,94 %	3,48 %
Pt = 24,24 %	24,20 %
24,18 %	

Der Schmelzpunkt ist kein scharfer. Ich fand denselben zwischen etwa 194—198°. Das Salz färbt sich beim Erhitzen immer dunkler, ist bei 190° fast schwarz und beginnt bei etwa 194° zu schmelzen und im Kapillarröhrchen in die Höhe zu steigen. Schneider giebt die Schmelzpunkte wesentlich niedriger an: bei 165°. An Platin fand Schneider 24,94 % Pt.

Goldsalz des Damascenins.

Fügt man zu einer stark mit HCl angesäuerten, nicht zu verdünnten Lösung des Damascenins Goldchlorid und lässt vor Licht möglichst geschützt stehen, so scheiden sich nach kurzer Zeit kleine schwach gelb gefärbte, nadelförmige, meist kreuzweis übereinander liegende Krystalle aus. Ehe jedoch die völlige Abscheidung derselben beendet ist, beginnt bereits eine Reduktion unter Braunfärbung der Lösung sich bemerkbar zu machen, welche schnell bis zur Abscheidung brauner Flocken fortschreitet. Ich suchte den zuerst gebildeten, noch unveränderten Niederschlag des Doppelsalzes durch möglichst schnelles Absaugen vor Reduktion zu bewahren; allein trotz dieser Vorsichtsmaßregel und selbst beim Aufbewahren unter völligem Lichtabschluss hatte sich derselbe bereits nach kurzer Zeit ganz dunkel gefärbt, so dass er infolge der Abscheidung von metallischem Gold zur Analyse wenig geeignet war. Auch die Zufügung von Alkohol und Aether hinderten das Eintreten der Reduktion nicht. Auch Schneider erwähnt in seiner Arbeit bereits dieses Verhalten des Goldsalzes.

Bestimmung der Methoxylgruppen im Damascenin.

In jüngster Zeit ist von H. Walbaum¹⁾ aus dem Neroliöle ein Bestandteil isoliert, welcher von Demselben als Methyl ester der Anthranil-

¹⁾ J. f. p. Chem. 1899, 950.

säure erkannt wurde. Da nun mit diesem von Walbaum beschriebenen Körper das freie Damascenin in seinen physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeiten aufweist (die bei gewöhnlicher Temperatur ölige Beschaffenheit beider, der niedrige Schmelzpunkt: Damascenin 27° , Methylester der Anthranilsäure $25,5^{\circ}$, die bläuliche Fluorescenz der Krystalle, sowie besonders der Lösungen, ferner der namentlich im verdünnten Zustande hervortretende blütenartige Geruch), so lag die Vermutung nahe, dass in dem Damascenin auch ein Körper von ähnlicher chemischer Beschaffenheit, esterartiger Natur, vorliege. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der ev. vorhandenen Methoxylgruppen bediente ich mich des von Zeisel¹⁾ angegebenen Verfahrens, und zwar benutzte ich für diesen Zweck das leicht zu erhaltende Platinsalz des Damascenins. 0,1990 g der bei 70° getrockneten Substanz ergaben nach vierstündiger Einwirkung der Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) $0,2331 \text{ AgJ} = 15,45 \% \text{ O} \cdot \text{CH}_3$.

Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{HCl})^2\text{PtCl}_4$
 und zwar für $2 \text{ O} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppen $7,71 \%$
 " " " $4 \text{ O} \cdot \text{CH}_3$ - " $15,43 \%.$

Nach diesen Daten sind in dem Moleküle des Damascenins $2 \text{ O} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppen enthalten, und wäre demselben vorläufig die Formel $\text{C}_8\text{H}_9(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2\text{NO}$ zuzuerteilen.

Es scheint zur völligen Abspaltung der Methoxylgruppen eine längere Einwirkung der Jodwasserstoffsäure nötig zu sein. Wenigstens fielen bei 2 Bestimmungen, bei denen ich nur 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitze, die Werte gegen die für obige Formel berechneten zu niedrig aus. Es ergaben nämlich

I. bei etwa $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen $0,1662 \text{ g}$ Substanz $0,1695 \text{ AgJ} = 13,45 \% \text{ O} \cdot \text{CH}_3$,

II. bei etwa 2 stündigem Erhitzen $0,2022 \text{ g}$ $0,1908 \text{ AgJ} = 12,44 \% \text{ O} \cdot \text{CH}_3$.

Es sollen noch weitere Bestimmungen unter Anwendung der freien Base oder einfacher Salze ausgeführt werden.

Es erübrigt nun noch die bisher für das Damascenin aufgestellte Formel durch die Analysen einiger anderer Salze zu stützen, sowie die chemische Natur desselben weiter aufzuklären, was ich mir indessen, da ich augenblicklich noch mit der Darstellung der dazu nötigen grösseren Menge Damascenin beschäftigt bin, für die nächste Mitteilung vorbehalten.

¹⁾ Monatshefte 1885, p. 989.