Darstellung von wasserfreiem acetylsalicylsaurem Chinin.
Mol.-Gew. 504,32.

5 g Säure werden bei gewöhnlicher Temperatur in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 10,496 g wasserfreiem Chinin in 30 ccm absolutem Alkohol gemischt. Nach vierstündigem Stehen wird abgesaugt und nach kurzem Waschen mit absolutem Alkohol auf Ton getrocknet. Die Ausbeute ergab 10,7 g.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, wie aus der Darstellung ersichtlich, leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Benzol; fast unlöslich in Aether.

Bei 50° wurden 5 g Acetylsalicylsäure in 12—15 ccm absolutem Alkohol gelöst, ebenso 10,496 g wasserfreies Chinin in 20 ccm absolutem Alkohol, beide Lösungen gemischt und wie oben behandelt.

Ausbeute: 12 g.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Gefunden: 5,35

Berechnet: 5,55.

Beide Substanzen, sowohl die krystallwasserhaltige wie die wasserfreie, bilden Prismen.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des
chemischen Instituts der westfälischen Wilhelmsuniversität
zu Münster i. W.

**Ueber den Oel- und Amygdalin-Gehalt der Samen-
kerne von *Prunus domestica* L.**

Von Georg Kaßner und Kurt Eckelmann.

(Eingegangen den 4. VII. 1914.)

Eine im Herbst des Jahres 1913 von gut gedüngtem Boden erzielte Ernte großer wohlschmeckender Hauspflaumen gab uns eine Veranlassung, das in ihren Samenkernen enthaltene fette Oel darzustellen, zu untersuchen und die erhaltenen Resultate mit den in der Literatur erwähnten zu vergleichen.

Gewinnung des Oeles. Sie erfolgte durch Extraktion der zerkleinerten Samen mittels reinen Aethers im Apparat von Soxhlet. Nach einer Extraktionsdauer von sechs Stunden war das in einer Hülse aus fettfreiem Filtrierpapier befindliche Samenpulver völlig erschöpft. Durch Abdestillieren wurden der im Ex-

traktionskölbchen noch vorhandene Aether aus dem Oel entfernt und durch Trocknen des zurückgebliebenen Oeles im Trockenschrank bei 100° C. alle Spuren flüchtiger Substanz beseitigt. Es wurden so aus 50 g Samen 21,46 g Oel gewonnen, die Ausbeute betrug also 42,92%.

Heffter gibt in seinem Werk¹⁾ einen Gehalt von 42,25%, Benedikt-Ulzer²⁾ dagegen nur von 25—30% an.

Beschaffenheit des Oeles. Dasselbe war klar, von hellgelber Farbe und mildem, angenehmen Geschmack, dem fetten Mandelöl ähnlich.

Es wurden nun die Konstanten des Oeles bestimmt, zunächst mit Hilfe des Pyknometers das spezifische Gewicht. Wir fanden dasselbe bei 15° C. gleich 0,9165.

In der Literatur finden sich dafür folgende Werte, und zwar: bei Heffter³⁾ 0,916—0,919; bei Lewkowitsch⁴⁾ 0,916 (Beobachter De Negri und Fabris), ferner 0,91949 (Beobachter Micko⁵⁾; und endlich bei Benedikt-Ulzer⁶⁾ 0,9127 (Beobachter Schädler), auch werden hier die schon erwähnten Zahlen von De Negri und Fabris, sowie von Micko mit 0,9160 bez. 0,9195 ebenfalls noch einmal angeführt.

Es ist aus diesen Angaben zu entnehmen, daß der von uns gefundene Wert 0,9165 einen guten Durchschnittswert der meisten Beobachtungen darstellt.

Säurezahl. Dieselbe wurde in bekannter Weise durch Titrieren einer abgewogenen Probe Oel mit $\frac{1}{10}$ -N.-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

5,7436 g. Oel verbrauchten 1,45 ccm einer Kalilauge, deren Titer 1,015 betrug; folglich $\frac{1,45 \cdot 1,015 \cdot 5,611}{5,7436} = 1,438$.

Es wurde also von uns die Säurezahl 1,438 gefunden, während sie nach J. Lewkowitsch⁷⁾ 0,55 ist (Beobachter Micko).

¹⁾ Technologie der fetten Oele Bd. II, S. 481.

²⁾ Analyse der Fette und Wachsarten 5. Aufl., S. 772.

³⁾ Technologie der fetten Oele Bd. II, S. 481.

⁴⁾ Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse Bd. II, S. 157.

⁵⁾ Nach Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins 1893, S. 175.

⁶⁾ Analyse der Fette und Wachsarten 5. Aufl., 1908, S. 772.

⁷⁾ Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse Bd. II, S. 156.

Verseifungszahl. Die in einen Kolben aus Jensener Glas eingewogene Probe Oel wurde unter dem Rückflußkühler etwa eine Viertelstunde lang mit einem gemessenen Ueberschuß $\frac{1}{2}$ -n.-weingeistiger Kalilauge gekocht, worauf nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ -N.-Salzsäure zurücktitriert wurde.

1,2078 g Oel wurden mit 25,0 cem $\frac{1}{2}$ -n.-weingeistiger Kalilauge, von welcher nach angestelltem blinden Versuch 25,0 cem $\frac{1}{2}$ -N.-HCl sättigten, gekocht. Beim Zurücktitrieren wurden 8,1 cem $\frac{1}{2}$ -N. HCl verbraucht. Folglich ist die Verseifungszahl $\frac{8,1 \cdot 28,05}{1,2078} = 188,1$.

Die von anderen Autoren gefundenen Verseifungszahlen sind: 191,48 (Beobachter De Negri und Fabris) und 191,55 (Beobachter Micko) laut Angabe von J. Lewkowitsch in dem schon zitierten Werke (S. 157) und desgleichen in dem von Benedikt-Ulzer (S. 772).

Die Esterzahl in dem von uns untersuchten Oele beträgt demnach $188,1 - 1,438 = 186,662$.

Jodzahl. Wir ermittelten dieselbe nach der Methode von Hübl, indem wir die abgewogene Probe Oel zwei Stunden lang in einer Glasstöpselflasche mit alkoholischer Jod-Quecksilberchlorid-Lösung stehen ließen und nach dieser Zeit das nicht gebundene Jod mit $\frac{1}{10}$ -N.-Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitrierten.

Zu 0,366 g Oel wurden 30 cem Hübl'scher Jodlösung zugesetzt. Zur Wegnahme des ungebundenen Jods wurden 9,9 cem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verbraucht. Bei Anstellung des blinden Versuchs wurden auf 30 cem Hübl'scher Lösung dagegen 40,8 cem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verbraucht. Folglich ist die 30,9 cem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entsprechende Menge Jod von dem Oel gebunden worden und beträgt die Jodzahl somit, weil 1 cem der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bei der Titerstellung

$$0,01232 \text{ g Jod entsprach, } \frac{0,01232 \cdot 30,9 \cdot 100}{0,366} = 104.$$

Von De Negri und Fabris wird die Jodzahl des Pflaumenkern-Oeles mit 100,4, von Micko mit 100,2 angegeben¹⁾ Fortelli und Ruggeri (l. c.) erhielten dagegen mit einem kalt gepreßten, 18 Monate alten Oel nur die Jodzahl 93,3.

Letztere Ziffer ist deswegen lehrreich, weil sie den Einfluß des Alterns auf den Rückgang der Jodzahl zeigen dürfte, indem das durch Zutritt von Sauerstoff teilweise damit beladene bezw.

¹⁾ J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse Bd. II, S. 157.

oxydierte Oel naturgemäß eine geringere Aufnahmefähigkeit für Jod besitzen muß, als wie ein frisch dargestelltes.

Lichtbrechungsvermögen. Dasselbe wurde mit Hilfe des Abbe'schen Refraktometers bestimmt und ergab den Wert von $n_D = 1,4715$ bei 20°C .

Nach Ermittlung der vorstehend erwähnten Konstanten des Samenkernöles erschien es uns auch von Wichtigkeit, den Gehalt der Samen an Amygdalin festzustellen.

Gewinnung und Bestimmung des Amygdalins in Substanz.

Zu diesem Zwecke wurde der von der Oelgewinnung verbliebene Aether-Extraktionsrückstand nach dem Trocknen im Soxhlet'schen Apparat mit 96%igem Weingeist zwei Stunden lang ausgezogen, bis eine genommene Probe der abtropfenden Flüssigkeit keinen Abdampfrückstand mehr ergab. Die erhaltene alkoholische Lösung wurde eingeengt und mit Aether im Ueberschuß versetzt, wodurch eine weiße amorphe Masse ausfiel; das Rohamygdalin. Um es von noch vorhandenen Beimengungen zu befreien, wurde es wiederholt in Alkohol gelöst und immer wieder durch Aether ausgefällt. Schließlich wurde es auf ein tariertes Filter gebracht, bei 100°C . getrocknet und gewogen.

Wir erhielten aus 50 g Samenkernen $0,9121 = 1,82\%$ Amygdalin.

Von E. Schmid¹⁾ wird der Gehalt der Pflaumenkerne an Amygdalin mit 1% angegeben, derjenige der Pfirsiche mit 2–3%, der Kirschen mit 0,82% und derjenige der Äpfel mit 0,6%.

Um das gewonnene Amygdalin auf Reinheit zu prüfen, wurde zunächst das Verhalten beim Erhitzen untersucht und alsdann der Stickstoffgehalt desselben festgestellt. Das in ein Kapillarröhrchen eingebrachte Amygdalin gab, im Schwefelsäurebade langsam erhitzt, bei 110°C . Wasser ab, bei 170°C . bräunte es sich und bei ca. 195°C . schmolz es unter Zersetzung.

Der Gehalt an Stickstoff wurde nach dem Verfahren von Dumas bestimmt, indem eine gewogene Probe in einem einseitig geschlossenen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd verbrannt wurde. Vor der eigentlichen Analyse wurde die in dem Rohr noch vorhandene Luft mit Hilfe der Kohlensäure verdrängt, welche durch Erhitzen des vorher eingebrachten und am geschlossenen Ende befindlichen Magnesits entwickelt wurde. Zur Erhitzung der Substanz wurde erst geschritten, als die austretenden Kohlensäurebläschen sich restlos in vorgelegter

¹⁾ Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie III. Aufl., 1896, S. 1540.

Natronlauge auflösen. Den bei der jetzt erfolgenden Verbrennung resultierenden Stickstoff fingen wir in einem graduierten, Eudiometer-Rohr auf.

a) 0,1598 g Amygdalin lieferten uns 4 ccm feuchten Stickstoff bei 763,5 mm Barometerstand und 18° C., aus welchen Zahlen sich nach Reduktion auf 760 mm Hg-Druck und 0° C. ein Prozentgehalt von 2,89 Stickstoff berechnet.

b) 0,2182 g Amygdalin lieferten 4,90 ccm feuchten Stickstoff bei 765,5 mm Hg und 18° C.; der Stickstoffgehalt betrug demnach hier 2,6%.

Gefunden also im Mittel. 2,74% Stickstoff

Berechnet auf $C_{20}H_{27}NO_{11} \cdot 3 H_2O$. 2,73% „

Das von uns erhaltene Amygdalin erscheint demnach als hinlänglich rein. Wenn nun sein Betrag in den Pflaumenkernen von uns größer gefunden wurde, als in der erwähnten Literaturstelle angegeben ist, so kann dieser Umstand, abgesehen von anderen Möglichkeiten, recht gut mit der Entwicklung und den Wachstumsbedingungen dieser Früchte zusammenhängen. Wie schon eingangs erwähnt, waren es vorzüglich geratene große und zuckerreiche Exemplare, und ferner sei hervorgehoben, daß sie auf einem reichlich mit Kalisalz, Thomasmehl und Kalkstickstoff gedüngten Boden gewachsen waren. Außerdem zeichnete sich der Sommer 1913 durch einen tiefen Grundwasserstand aus wie durch reichlichen Sonnenschein im September, Faktoren, welche dem Gedeihen der Obstbäume und ihrer Früchte sehr zugute kamen. Der tiefe Grundwasserstand befördert besonders dadurch das Wachstum, daß die in den tieferen Erdschichten ruhenden Pflanzennährstoffe durch den Zutritt von Luftsauerstoff aufgeschlossen und damit den Wurzeln zugänglich werden.

Die hier gezogene Schlußfolgerung deckt sich im übrigen mit den Resultaten einer Untersuchung von D. H. Wester-Haag „Ueber den Blausäuregehalt von *Folia Laurocerasi*“¹⁾. Dieser fand nämlich, daß junge, weiche, hellgrüne Blätter von *Prunus laurocerasus* einen höheren, fast dreimal so hohen Blausäuregehalt besaßen als alte, welche härter und saftärmer sind. Außerdem beobachtete Wester, daß die im Monat Juni geernteten Blätter die höchsten Gehalte aufwiesen und diese mit einer unwesentlichen Ausnahme von Monat zu Monat niedriger werden, so daß sich der allgemeine Gebrauch, *Aqua Laurocerasi* im Spätherbst darzustellen, nicht empfiehlt. Vor allem aber zeigte

¹⁾ Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft 24, S. 129—131 (1914).

sich die interessante Tatsache, daß die von einer gut gedüngten Pflanze stammenden Blätter eine größere Menge Blausäure enthielten, als die von einer gleich großen und gleichalterigen, aber ungedüngt gebliebenen Pflanze gesammelten. So fand er

am 1. Juli 1912	in gedüngter Pflanze	0,192%	Blausäure
	in ungedüngter Pflanze	0,143%	„
am 1. August 1912	in gedüngter Pflanze	0,156%	„
	in ungedüngter Pflanze	0,112%	„

Schließlich aber zeigte sich auch noch ein Unterschied zwischen den Jahren 1912 und 1913. Denn in letzterem, 1913, fand Wester

am 1. Juli	in gedüngter Pflanze	0,201%	Blausäure
	in ungedüngter Pflanze	0,170%	„
am 1. August	in gedüngter Pflanze	0,180%	„
	in ungedüngter Pflanze	0,162%	„

Wester sagt am Ende seiner Abhandlung: „Zum Schlusse möchte ich auf den auffallend größeren HCN-Gehalt im Jahre 1913 hinweisen, was mir auch bei der Darstellung von *Aqua Laurocerasi* (sie war etwa 30% stärker als 1912) auffiel.“

Bestimmung des Gehaltes der Extraktionsrückstände an Protein- stoffen sowie an Aschenbestandteilen.

Diese erfolgte nach dem Verfahren von Kjeldahl, indem die gewogene Probe Substanz unter Zusatz von etwas Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden bis zum Hell- und Klarwerden der Säure erhitzt wurde. Das hierdurch entstandene Ammonsulfat wurde alsdann nach Zusatz von Natriumsulphydrat und Natronlauge zerlegt und das Ammoniak durch halbstündige Destillation aus mit Kugelaufsatz versehenem Kolben in vorgelegte $\frac{1}{4}$ -N.-Salzsäure übergetrieben. Durch Rücktitrieren mit $\frac{1}{4}$ -N.-Natronlauge unter Anwendung von Cochenille als Indikator wurde die gebundene Menge Salzsäure bestimmt und daraus der vorhandene Ammoniak- bzw. Stickstoffgehalt berechnet.

a) 2,0059 g Substanz (Extraktionsrückstände) erforderten zur Bindung des Ammoniaks 43,1 cem $\frac{1}{4}$ -N.-HCl. Da 1 cem $\frac{1}{4}$ -N.-HCl = 0,00351 g N, so ergeben sich 0,1513 und durch Multiplikation mit dem Eiweißfaktor 6,25 0,9455 g Eiweiß oder $\frac{0,9455 \cdot 100}{2,0059} = 47,13\%$.

b) 2,0482 g Substanz erforderten 44,1 cem $\frac{1}{4}$ -N.-HCl. Folglich sind in dieser Menge Substanz 0,1548 g N oder 0,9675 g Eiweiß oder 47,24%.

Im Mittel wurden also in den öl- und amygdalinfreien Rückständen 47,18% Protein gefunden.

Schließlich wurde auch noch der Aschengehalt der Extraktionsrückstände bestimmt, was in bekannter Weise durch Verbrennen in einem Porzellantiegel glatt erfolgte.

a) 1,6146 g Substanz lieferten 0,0960 g Asche = 5,944%.

b) 2,5376 g Substanz lieferten 0,1522 g Asche = 5,997%.

Es wurden also im Mittel 5,97% Asche gefunden.

Somit ergab die auf die wichtigsten Bestandteile ausgedehnte Untersuchung der Samenkerne von *Prunus domestica* L., Ernte 1913,
42,92% Öl,
1,82% Amygdalin,
55,26% Extraktionsrückstand mit 47,18% Protein und
5,97% Asche.

Der relativ hohe Gehalt an Amygdalin wird auf günstige Kultur- und Wachstumsbedingungen der Bäume, von denen die Früchte und Samen gesammelt waren, zurückgeführt.

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität
Königsberg.

Ueber eine einfache Antimonbestimmung in Grauspiessglanz.

Von Dr. F. L e h m a n n und cand. pharm. B. L o k a u.

(Eingegangen den 9. VII. 1914.)

In einer auf Veranlassung von Herrn Professor R u p p angestellten Untersuchung¹⁾ konnte der eine von uns dartun, daß die Prüfungsmethoden des Arzneibuches für Goldschwefel recht unzulänglich sind und demgemäß überaus minderwertige Präparate im Handel angetroffen werden. Eine ähnliche Untersuchung war über das schwarze Schwefelantimon in Aussicht gestellt worden, worüber nunmehr berichtet werden soll.

Die Prüfungsvorschrift des Arzneibuches für Spießglanz betrifft eine Gewichtsbestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Da hierbei außer Schwefelantimon auch Begleitstoffe wie Schwefeleisen u. a. in Lösung gehen, liegt naturgemäß keine

¹⁾ Apotheker-Zeitung 1914, 186.