**Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Strassburg i. E.**

**Beiträge zur Kenntnis einiger ausländischen Fette
und Öle.**

Von August Schroeder.

(Auszug aus einer Inaugural-Dissertation, Straßburg 1905.)

(Eingegangen den 28. X. 1905.)

Erst in den letzten Jahren ist es gelungen durch eine Reihe von quantitativen Reaktionen, den sogenannten Konstanten und Variablen der Fette und Öle, deren allgemeine Zusammensetzung sowohl, wie auch ihre Reinheit und Brauchbarkeit zu den verschiedenen Zwecken festzulegen, ohne eine vollständige wissenschaftliche Untersuchung vorzunehmen. Zu gleicher Zeit erleichtert die Ermittlung dieser Zahlenwerte die eigentliche Untersuchung, indem sie uns manche der oft äußerst umständlichen und wenig zufriedenstellenden älteren Methoden zur Trennung und Identifizierung der einzelnen Bestandteile eines Fettkörpers erspart.

Durch Herrn Prof. Dr. Schaer ist es mir ermöglicht worden einige wenig untersuchte Fette und Öle einer Nachprüfung zu unterziehen, und habe ich mich bemüht das Bekannte an Hand der erwähnten neueren Methoden zu ergänzen und zu vervollständigen.

Allgemeiner Teil.

Bei meiner Arbeit lag die Notwendigkeit vor eine Anzahl Operationen bei der Untersuchung der einzelnen Fette häufig zu wiederholen, und halte ich es deshalb für angebracht, in einem allgemeinen Teile der Arbeit eine Beschreibung dieser Methoden vorzuschicken, um dann bei den speziellen Fällen auf dieselben zurückweisen zu können. Auch bei den schon erwähnten quantitativen Reaktionen sind die angegebenen Methoden vielfach verändert und verbessert worden, weshalb mir auch hier ein kurzer Hinweis nötig erscheint.

Die Bestimmung der Verseifungszahl geschah in der von Benedict-Ulzer¹⁾ angegebenen Weise. An Stelle von Phenolphthalein wurde bei den Ölen von Strychnos Nux vomica und Polygala Senega der von de Negri und Fabri empfohlene Indikator Alkaliblau 6B angewendet,

¹⁾ Benedict-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1903, S. 173.

der es gestattete, selbst in den sehr tief gefärbten Seifenlösungen dieser beiden Oele einen Farbumschlag zu beobachten.

Die Jodzahlen bestimmte ich nach dem von A. Panchaud¹⁾ angegebenen Verfahren. Ich erhielt nach demselben recht gut übereinstimmende Resultate, außerdem nahmen die Bestimmungen weit weniger Zeit in Anspruch, als dies bei der von Hübl'schen Methode der Fall ist.

Die Menge der in einem Fette vorhandenen flüchtigen Fettsäuren wurde nach der Methode festgelegt, wie sie Reichert-Wollny²⁾ angibt; die Prozente der aus einem Fette erhältlichen Menge an wasserunlöslichen Fettsäuren und unverseifbaren Substanzen nach der von Hehner³⁾ ursprünglich veröffentlichten Vorschrift.

Die bis jetzt angeführten Methoden ergeben Werte, die bei den einzelnen Fetten konstant, höchstens kleinen Schwankungen unterworfen sind, insofern dieselben Fette und Oele verschiedene Provenienz haben können, oder auch zu verschiedenen Zeiten aus der Pflanze oder dem Tiere gewonnen worden sind. Anders ist dies bei den nun anzuführenden Zahlenwerten, den sogenannten Variablen.

So ist die Säurezahl abhängig von dem Alter, dem Zustande der Reinheit und der schon stattgehabten Hydrolyse. Nach Swoboda⁴⁾ wurde als Lösungsmittel eine Mischung von einem Teil absoluten Alkohols mit zwei Teilen Amylalkohol verwendet.

Zur Bestimmung der Glycerinausbeute eines Fettes sind in neuerer Zeit fast ausschließlich indirekte Methoden vorgeschlagen worden. Ich habe einige Versuche nach dem Benedict-Cantor'schen Acetinverfahren⁵⁾ angestellt, doch niedrigere Resultate erhalten, als nach einer erst seit kurzer Zeit bekannten direkten Bestimmungsmethode von A. Shukoff u. P. Schestakoff⁶⁾, die zu gleicher Zeit ziemlich reines Glycerin liefert. In allen Fetten und Oelen kommen in geringen Mengen unverseifbare Substanzen vor, die bei den vegetabilischen Fetten zum größten Teile aus Phytosterin, meist mit Harzen vermischt, bestehen. Zur Auffindung und Bestimmung dieser Substanzen diente mir die von A. Bömer⁷⁾ angegebene Vorschrift.

Ein Maß für die vorhandenen Mengen an hydroxylierten Fettsäuren in einem Fette soll die von Benedict-Ulzer⁸⁾ eingeführte Acetylzahl geben. Die später angeführten Zahlen sind nach den Angaben von Lewkowitsch⁹⁾ gefunden, der zwischen wahren und scheinbaren Acetyl-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., Jahrg. 17, S. 113.

2) Analyst 1900, S. 309.

3) Ztschr. f. analyt. Chem. 1877, S. 145.

4) Chem.-Ztg. 1900, S. 285.

5) Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 460.

6) Ztschr. f. angew. Chem. 1905, S. 294.

7) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, S. 38.

8) Monatsh. f. Chem. VIII, S. 40.

9) Lewkowitsch, Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse Bd. 1, S. 292.

zahlen unterscheidet. Nach ihm nehmen nicht allein Fettsäuren mit Hydroxylgruppen die Acetylgruppe auf, sondern auch gesättigte Fettsäuren und etwa frei vorhandenes Glycerin, sodaß selbst der von ihm als wahre Acetylzahl bezeichnete Wert kein absoluter Beweis für die Gegenwart hydroxylierter Fettsäuren und die vorhandene Menge derselben ist.

Die eigentliche qualitative Untersuchung meiner Fette erstreckte sich weiter auf eine Zerlegung derselben in freie Fettsäuren, Glycerin und unverseifbare Substanzen; Trennung der freien Fettsäuren in gesättigte und ungesättigte und Identifizierung der isolierten Bestandteile. Auch hier sei der Gang angegeben, nach welchem gearbeitet wurde.

Zur Zerlegung der auf verschiedene Art aus den Pflanzenteilen gewonnenen Fette und Oele in ihre nächsten Bestandteile, nämlich in Fettsäuren und Glycerin wurde nach dem von Issel de Schepper und Geitel vorgeschriebenen Verfahren gearbeitet. Je nach der mir zu Gebote stehenden Menge Fett wurde mehr oder weniger desselben zu dieser Untersuchung verwendet, doch stets folgendes Verhältnis eingehalten: 1 Teil Fett wurde mit 2 Teilen Kalilauge vom spez. Gewichte 1,4 und 2 Teilen Alkohol in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren erhitzt bis vollständige Verseifung eingetreten war. Die Seife wurde nun in 50 Teilen heißen Wassers gelöst und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers bis zur völligen Verjagung des noch vorhandenen Alkohols erhitzt. Die Zerlegung der Seife erfolgte durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und weiteres Erhitzen, bis die Fettsäure als eine klare, durchsichtige Schicht, frei von festen nicht geschmolzenen Teilchen auf der sauren wässerigen Flüssigkeit schwamm. Diese letztere wurde mittelst eines Hebers abgezogen und die Fettsäuren mit heißem Wasser so lange gewaschen, als im Waschwasser saure Reaktion zu konstatieren war. Die in der Schale zurückgebliebenen Fettsäuren wurden durch ein trockenes Faltenfilter im Heißwassertrichter filtriert. Die unverseifbaren Bestandteile blieben hier zum großen Teil auf dem Filter zurück, da sie in der Regel einen weit höheren Schmelzpunkt besitzen als die Fettsäuren. Die abgezogene saure Flüssigkeit und die Waschwässer wurden vereinigt; sie enthielten das Glycerin und die etwa vorhandenen wasserlöslichen Fettsäuren. Letztere wurden durch Destillation vom Glycerin getrennt und dieses nach der Neutralisation der zurückbleibenden Flüssigkeit und dem Eindampfen derselben aus dem Rückstande mit Aetheralkohol ausgezogen und als solches identifiziert.

Die Anwesenheit ungesättigter Säuren in den isolierten wasserunlöslichen Fettsäuren ergab sich bei der Bestimmung der Jodzahl. War eine solche vorhanden, so lieferte sie zu gleicher Zeit auch ein Maß für die in den unlöslichen Säuren enthaltene Menge an ungesättigten Säuren.

Zur Trennung der gesättigten Fettsäuren von den ungesättigten benutzte ich das von K. Farnsteiner¹⁾ vorgeschlagene Verfahren. Seine Methode beruht auf der Eigenschaft des Benzols bei mäßiger Wärme sowohl die Bleisalze der gesättigten als auch der ungesättigten Fettsäuren aufzulösen, bei

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, S. 390.

einer Abkühlung auf ca. 8–12° dieser Lösung die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren so gut wie vollständig wieder abzuschcheiden. Die weitere Trennung der gesättigten Fettsäuren geschah nach Heintz¹⁾ durch deren fraktionierte Fällung. Zur Bestimmung der Oelsäure wurde die Jodzahl und die Analyse des Baryumsalzes herangezogen.

Bei den gesättigten Fettsäuren hatte ich vor Benutzung der Heintz'schen Methode die von Fericé²⁾ angegebene Weise der Trennung durch die Lithiumsalze anzuwenden versucht, damit aber andere Resultate erhalten, wie der Verfasser. Inzwischen hat Farnsteiner³⁾ diese Arbeit eingehender beleuchtet.

Spezieller Teil.

Fett aus den Samen von „*Lepidadenia Wightiana* Nees“.

Tangkalakfett.

Der Baum selbst trägt verschiedene Namen. In älteren Werken wird er meist als *Litsaea sebifera* Bl., *Cylicodaphne sebifera* Bl., oder *Tetranthera calophylla* Miq. angeführt. Seine eigentliche Heimat ist Java, doch findet man ihn auch auf den benachbarten Inseln.

Die ganzen Früchte dieses Baumes wurden von van Gorkom⁴⁾ zuerst untersucht, und darin ein Fett gefunden, dessen Bestandteile er als Laurin und Olein erkannte. Oudemans hat diese Untersuchungen wiederholt und Greshoff⁵⁾ schließlich hat einige Bestimmungen über den Fettgehalt sowohl des Fruchtfleisches als auch der Samen der indischen Spezies ausgeführt.

Zur Verarbeitung standen mir 495 g einer aus Buitenzorg dem hiesigen pharmazeutischen Institut zugeschickten Originalprobe zur Verfügung.

Zur Gewinnung des Fettes wurden die Samen fein zerstoßen und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Petroläther, der durch vorherige Destillation von seinen höher als 80° siedenden Bestandteilen befreit war, vollständig erschöpft. Das Fett wurde aus dieser Lösung durch Abdestillieren des Extraktionsmittels im Vakuum rein erhalten und zwar ergaben sich aus 495 g Samen 250 g Fett, also 51%. In geschmolzenem Zustande wurde das Fett durch einen Heißwassertrichter filtriert, und erschien so schwach gelblich gefärbt, erstarrte aber beim Erkalten bei ca. 27° zu einer spröden, fast weißen Masse, indem es in nadelförmigen Büscheln ausschoß. Geruch und Geschmack sind nicht

¹⁾ W. Heintz, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* 80, S. 299; 92, S. 291; 84, S. 299; 88, S. 298.

²⁾ *Arch. d. Pharm.* 1903, S. 545.

³⁾ *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1904, Heft 2, S. 129.

⁴⁾ *Nat. Tijdschr. v. Nederl. Indie* XVIII, 410, Jahrgang 1858.

⁵⁾ *Nuttige Indische Planten* von Dr. M. Greshoff, 1894.

charakteristisch. Der Schmelzpunkt des Fettes liegt bei $46,2^{\circ}$. Das spez. Gewicht wurde bei 41° zu 0,8784 bestimmt.

Die Löslichkeit des Fettes in den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln ist eine ziemlich große. Bei 20° löst sich 1 g Fett in der gleichen Menge Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Xylol und Aether. Von Benzol ist die anderthalbfache Menge nötig. An Aceton beansprucht das Fett die zehnfache, an absolutem Alkohol die 15 fache Menge seines Gewichtes. Bei niedriger Temperatur sinken die Löslichkeitsverhältnisse. So sind bei ca. 4° die 5 fachen Mengen der angeführten Lösungsmittel notwendig um 1 g Fett in Lösung zu bringen.

Die Zahlenwerte der Konstanten und Variablen, die nun zunächst vermittelt wurden sind die folgenden:

Bestimmungen	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Hehnerzahl	Säurezahl I	Säurezahl II	Glycerin	Unverseifbares
I.	268,8	2,27	1,47	76,7	3,3	8,8	13,03%	1,44%
II.	266,8	2,28	1,47	75,4	3,4	8,83	—	—
III.	269,1	2,28	—	—	—	—	—	—
Mittel	268,2	2,277	1,47	76,05	3,35	8,815	—	—

Aus diesen Bestimmungen ging hervor, daß eine beträchtliche Menge niederer Fettsäuren vorhanden war, ungesättigte Säuren aber fast vollständig fehlten. Die Reichert-Meißl'sche Zahl, ebenso die Hehnerzahl ließen auf wasserlösliche Fettsäuren schließen. Die Säurezahlen sind zu verschiedener Zeit bestimmt und zeigen den Fortschritt der Hydrolyse. Der aus absolutem Alkohol abgeschiedene Teil des Unverseifbaren gab Phytosterinreaktionen.

Bei den Versuchen über die Löslichkeitsverhältnisse hatte sich ergeben, daß Alkohol in der Wärme wohl recht reichlich Fett aufnahm, welches sich beim Abkühlen jedoch zum weitaus größten Teile in krystallinischer Form wieder abschied. Dieses Verhalten gestattete eine Trennung des Fettes in eine gelbe, dickliche Masse, die selbst in der Winterkälte nicht erstarrte, und den schon erwähnten weißen, krystallinischen Anteil. Schon nach dem Verhalten des Schmelzpunktes dieses letzteren konnte auf die Einheitlichkeit der Substanz geschlossen werden. Nach mehrfachem Umkrystallisieren blieb derselbe bei $46,8^{\circ}$ konstant; der in der Mutterlauge verbliebene Rest zeigte nur eine geringe Abweichung von ca. $0,8^{\circ}$ bei der Bestimmung seines Schmelzpunktes.

Nun erfolgte die Darstellung der freien Säuren, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei $43,3^{\circ}$ lag. Von dieser Säure wurden nun nach dem Verfahren der fraktionierten Fällung mit

10% iger Baryumacetatlösung von Heintz zwei Fraktionen dargestellt, deren Baryumgehalt sowohl, wie auch die zur Sättigung der wiedergewonnenen freien Säure notwendige Menge Kaliumhydroxyd bestimmt wurden.

1. 1,9196 g Ba-Salz ergaben 0,82 BaSO₄ = 0,4825 Ba = 25,13% Ba
2. 2,3995 " " " 1,03 " = 0,6106 " = 25,44 " "
- (C₁₂H₂₃O₂)₂ Ba = 25,66% Ba.
1. 0,4372 g Säure erford. 21,80 ccm 1/10 N.-KOH = 0,1223 g KOH = 16,3 % K
2. 0,5646 " " " 27,9 " 1/10 " " = 0,1576 " " = 16,41 " "
- (C₁₂H₂₃O₂) K = 16,42 % K.

Diese Zahlen sprechen dafür, daß die auf dem weißen Anteil des Fettes gewonnene Säure vom Schmp. 43,3° Laurinsäure ist.

Aus dem zweiten Bestandteil des Fettes von dickflüssiger Konsistenz und gelber Farbe erhielt ich zunächst eine flüssige Fettsäure, die jedoch die Neigung zeigte butterartig zu erstarren. Die Jodzahl von 68,65 deutete auf Spuren einer gesättigten Säure hin, welche nach dem Farnsteiner'schen Verfahren abgetrennt wurde. Nun lag die Jodzahl bei 82,4, also nahe der theoretisch berechneten Jodzahl der Oelsäure. In dem hierauf dargestellten Baryumsalz der Säure wurde der Baryumgehalt bestimmt:

$$0,1055 \text{ g Ba-Salz lieferten } 0,0353 \text{ g BaSO}_4 = 0,0207 \text{ Ba} = 19,6\% \text{ Ba}$$

$$(C_{18}H_{33}O_2)_2 \text{ Ba} = 19,59\% \text{ Ba.}$$

Auch das Eintreten der zum Schluß angestellten Elaidinprobe zeigte deutlich an, daß nur Oelsäure vorlag. Aus den gefundenen Zahlen würde sich folgende quantitative Zusammensetzung des Fettes ergeben: 1,44% unverseifbare Substanzen, 2,6% Olein, 95,96% Laurin. Berechnen wir die vorhandene Menge freier Fettsäuren als Oelsäure, so ergaben sich 1,67% freie Fettsäuren, welche den Triglyceriden beigemengt sind.

Oel aus den Samen von „Strychnos Nux vomica“.

Wie es scheint, sind eingehendere Untersuchungen des neben den Alkaloiden in den Strychnosamen enthaltenen Oeles nicht angestellt worden. Nachdem die vorliegende Arbeit bereits abgeschlossen und in Druck gegeben war, haben die Herren F. Harvey und S. M. Wilkie in dem Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1905, S. 718 die verschiedenen Zahlenwerte veröffentlicht. Die bestehenden kleinen Unterschiede mit meinen Angaben erklären sich aus dem höheren Prozentgehalt meines Fettes an unverseifbarer Substanz und flüssigen Fettsäuren.

Die ersten Angaben über das Vorhandensein des Oeles fallen in das 17. Jahrhundert¹⁾ zurück. Im Laufe verschiedener Untersuchungen der Strychnossamen fiel der Fettgehalt derselben auf, und so erwähnen ihn Rese²⁾, Desportes³⁾, Braconnot⁴⁾, Caventou und Pelletier⁵⁾ und Bullock⁶⁾. F. Meyer⁷⁾ verdanken wir eine Untersuchung des Oeles. Er fand als Bestandteile desselben eine Reihe flüchtiger Säuren, ferner Oelsäure und Palmitinsäure neben einer 76,87 % Kohlenstoff enthaltenden Säure. Die Angabe Flückiger's⁸⁾, nach der die radial gestellten Zellen der inneren Samenschale Fettklumpchen enthalten, während im Endosperm des Samens Oeltropfen zu sehen sind, konnte ich gelegentlich der Darstellung des Oeles bestätigen. Bei der Extraktion des Endosperms nämlich ergab sich ein weit flüssigeres Oel, als bei der Extraktion der Epidermis.

Zur eigentlichen Untersuchung wurden bei Gehe & Co. 5 kg Strychnossamen mit Aether extrahiert und hieraus 210 g = 4,2 % Oel erhalten. Dasselbe war von tiefgrüner Farbe, fluoreszierte stark und schmeckte äußerst bitter; bei gewöhnlicher Temperatur waren feste Glyceride ausgeschieden, erst bei 28° trat vollständiges Schmelzen derselben ein. Das spezifische Gewicht betrug bei 20° ermittelt 0,8826. Die Löslichkeitsverhältnisse des Oeles lagen normal.

Als Werte für die Konstanten und Variablen des Oeles fand ich folgende:

Bestim- mungen	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißl'sche Zahl	Hehner- zahl	Säurezahl I	Säurezahl II	Acetylzahl	Glycerin	Unverseif- bare Substanzen
I.	159	64,2	1,76	94,86	27,4	69,2	42,23	8,67 %	16,93 %
II.	160,29	64,2	1,71	—	—	—	—	—	—
III.	—	—	1,67	—	—	—	—	—	—

Die auffallend niedere Verseifungszahl des Oeles erklärte sich durch den hohen Gehalt an unverseifbarer Substanz; der Unterschied der beiden Säurezahlen zeigte den Fortschritt der Hydrolyse im Laufe einiger Wochen. Die unverseifbare Substanz bestand auch hier aus

1) Hamburger Magazin, Bd. IV, S. 203.

2) Trommsdorff's Journ. d. Pharm., Bd. II, Teil 1, S. 104, Jahrg. 1795.

3) Trommsdorff's Journ. d. Pharm., Bd. XVIII, Teil 2, S. 261, Jahrg. 1809.

4) Trommsdorff's Journ. d. Pharm., Bd. XXII, Teil 1, S. 188, Jahrg. 1813.

5) Trommsdorff's Neues Journ. d. Pharm., Bd. III, Teil 2, S. 224, Jahrg. 1819.

6) American Journal of Pharmacy 1874, S. 405.

7) Jahresberichte der Chemie 1875, S. 856.

8) Flückiger's Pharmakognosie.

Phytosterin neben einer kolophoniumähnlichen Masse. Quantitativ wurden schließlich 3,18% Strychnin und Brucin nachgewiesen, Igasursäure ließ sich nicht auffinden. Nach Entfernung der Alkaloide ergab sich für das Oel eine Verseifungszahl von 166,2 und eine Jodzahl von 69,4.

Nun wurde der größte Teil des Fettes in bekannter Art verseift und die wasserunlöslichen Säuren gewonnen. Die flüchtigen Fettsäuren wurden aus der bei der Verseifung zurückbleibenden Flüssigkeit abdestilliert, das Destillat neutralisiert, stark eingeeengt, und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ca. 0,24 g an flüchtigen Fettsäuren mit Aether ausgeschüttelt. Sie stellten nach dem vorsichtigen Abdunsten des Aethers eine gelbliche, dünne Flüssigkeit dar, aus der sich nach kurzer Zeit Blättchen und Körnchen abschieden. Vorherrschend war der Geruch der Buttersäure. Die kleine Menge erlaubte nicht, fraktionierte Trennungen nach Liebig¹⁾ oder Erlenmeyer und Hell²⁾ vorzunehmen.

Nur unvollständig gelang die Identifizierung der Säuren nach den von Behrens³⁾ angegebenen mikrochemischen Reaktionen. Deutlich erkennbar waren nur die rankenähnlichen Gebilde des Silberbutyrates und die aus kleinen Nadeln zusammengesetzten Büschel des Merkurobutyrates. Für die Gegenwart der Caprinsäure sprach die zum Teil feste Konsistenz der Säuren, weiter aber auch die Blättchen (von caprinsaurem Calcium), welche sich aus der mit Kalkwasser neutralisierten Säurelösung erhalten ließen.

Die gewonnenen wasserunlöslichen Fettsäuren hatten eine Neutralisationszahl von 194,59 mit einem mittleren Molekulargewicht von 288, ferner eine Jodzahl von 74,3, der wiederum ein Oelsäuregehalt von 82,48% der wasserunlöslichen Säuren entspricht.

Von den beiden nach Farnsteiner getrennten Anteilen der wasserunlöslichen Säuren untersuchte ich zunächst den ungesättigten. Schon die Jodzahl, welche bei 83,8 lag, zeigte Oelsäure an. Einen weiteren Beweis lieferte neben der Analyse des Baryumsalzes auch die Ueberführung der vorliegenden Säure in Elaidinsäure, die vollkommen gelang.

1. 2,5518 g Ba-Salz lieferten 0,8364 g $\text{BaSO}_4 = 0,4923 \text{ Ba} = 19,29\% \text{ Ba}$.
2. 1,1624 „ „ „ 0,3878 „ „ = 0,2282 „ = 19,63 „ „

Hiernach hatte die Säure im Mittel ein Molekulargewicht von 285,1. Die gesättigten Säuren stellten einen weißlich-grauen Kuchen dar. Ihr Schmelzpunkt lag bei 65°. Das aus der Neutralisationszahl

1) *Annalen für Chemie u. Pharmazie* 71, S. 335.

2) *Annalen für Chemie u. Pharmazie* 160, S. 296.

3) H. Behrens, *Anleitung zur mikrochem. Analyse*. Heft IV, S. 21.

berechnete Molekulargewicht betrug im Mittel 291,25. Nach Heintz wurden diese Säuren mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung fraktioniert und aus den erhaltenen fünf Fraktionen die freien Säuren wieder dargestellt. Die Schmelzpunkte dieser Fraktionen lagen folgendermaßen: 1. Fraktion: bei 67,5°. 2. Fraktion: bei 65°. 3. Fraktion: bei 59°. 4. Fraktion: bei 55°. 5. Fraktion: bei 50,2°. Da die erste Fraktion sehr klein war, wurde sie mit der zweiten vereinigt und wiederholt umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg bis auf 74,2°. Zur Neutralisation verlangte diese Säurefraktion 18,21% KOH. Arachinsäure nun verlangt 18,24%. Die Resultate weisen darauf hin, daß hier Arachinsäure vorlag.

Weiter wurden die dritte, vierte und fünfte Fraktion vereinigt und umkrystallisiert. Schon beim Abkühlen schied sich ein geringer Teil Arachinsäure ab; der Schmelzpunkt der Hauptmenge blieb nach mehreren Krystallisationen bei 62° konstant, also nahe dem Schmelzpunkt der Palmitinsäure. Zur Neutralisation verlangte diese Säure 21,77% KOH. Palmitinsäure erfordert 21,91%. Die nun noch erfolgte Analyse des Ba-Salzes ergab einen Baryumgehalt von 20,89%. $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$ enthält 21,17% Ba. Diese Resultate stimmen mit den für Palmitinsäure berechneten gut überein. Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so würde sich folgende Zusammensetzung für Strychnosöl berechnen lassen: 16,93% unverseifbare Bestandteile, 8,6% feste Glyceride, 74,47% Olein; darin sind enthalten die geringen Mengen der flüchtigen Fettsäuren nebst 13,79% freier Fettsäuren, auf freie Oelsäure umgerechnet.

Öl aus den Samen von „*Hevea brasiliensis* Müller“.

Bei der großen Bedeutung des Kautschuks für die heutige Industrie lag es nahe, auch das Samenöl des wichtigsten Kautschukbaumes: „*Hevea brasiliensis* Müller“ zu einer Untersuchung heranzuziehen.

Dr. P. van Romburgh¹⁾ berichtet über das Vorkommen von Aceton und Blausäure neben 28,5% eines gelben Oeles. Lewkowitsch²⁾ gibt den Prozentgehalt an Öl der Samenkerne zu 42,3% an, die Jodzahl liegt nach seinen Angaben bei 128,3, die Verseifungszahl bei 206,1.

Die aus Para erhaltenen Samen wurden in einem Vorversuche mit Petroläther erschöpft und 27,5% eines klaren, hellgelben Oeles erhalten. Bei Gehe & Co. wurde nun die Hauptmenge der Samen mit Aether ausgezogen und 24,32% eines Oeles gewonnen, dem Aussehen

¹⁾ Dr. P. van Romburgh, *Caoutchouc en Getah-Pertja*, 1900, Batavia.

²⁾ Lewkowitsch, *Technologie und Analyse der Öle, Fette u. Wachse* Bd. II, S. 68.

nach verschieden von dem von mir dargestellten. Seine Farbe war tiefgrün, die Konsistenz dickflüssig, indem sich schon bei 15° eine krystallinische Ausscheidung bemerkbar machte. Beim Erwärmen auf ca. 26° verflüssigte sich das Oel vollständig, schied aber bei ca. 21° schon wieder ein festes Glycerid ab. Spezifisches Gewicht bei 20° 0,9293. In Chloroform, Aether, Xylol, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff zeigte das Oel sehr große Löslichkeit, weniger zur Lösung geeignet waren Aceton und Alkohol.

Die Ermittlung der Konstanten und Variablen ergab folgendes:

Verseifungszahl	Jodzahl des mit Petroläther extrahierten Oeles	Jodzahl des mit Aether extrahierten Oeles	Reichert-Meißsche Zahl	Hehnerzahl	Säurezahl	Acetylzahl	Glycerin	Unverseifbare Bestandteile
198,23	127,9	117,49	—	95,06	57,4	27,9	9,49 %	0,705 %
198,07	127,6	117,76	—	—	—	—	—	—

Gelegentlich der Darstellung der wasserunlöslichen Säuren konnte die Abwesenheit flüchtiger Säuren nochmals bestätigt werden. Die wasserunlöslichen Fettsäuren selbst erstarrten bei 15° zu einer butterähnlichen Masse; sie hatten ein mittleres Molekulargewicht von 293,3 und eine Jodzahl von 127,29. Diese Säuren wurden nun weiter in gesättigte und ungesättigte zerlegt, die letzteren jedoch, da die Jodzahl auf höher ungesättigte Säuren als Oelsäure hingewiesen hatte, sofort nach einem ebenfalls von Farnsteiner vorgeschlagenen Verfahren getrennt. Baryumoleat ist nämlich in Benzol, dem ca. 5 % 95%igen Alkohols zugesetzt sind, bei niedriger Temperatur verhältnismäßig unlöslich, während die Baryumsalze der weniger gesättigten Säuren leicht aufgelöst bleiben. Baryumoleat wurde bei dieser Trennung nicht erhalten. Das Baryum Salz der höher ungesättigten Säure hinterblieb als eine rotbraune durchsichtig gelatinöse Masse, welche den verschiedensten Versuchen, das Salz zur Krystallisation zu bringen, hartnäckigen Widerstand entgegensetzte. Zur Analyse am besten geeignet schien von allen Salzen dieser Säure das Calciumsalz, doch auch dieses war so hygroskopisch, daß dessen Analyse übereinstimmende Resultate nicht gab. Die nun bestimmte Neutralisationszahl von 169,2 und die Jodzahl von 113,3 lassen einen Schluß auf eine Gruppe von Säuren oder gar eine bestimmte Säure nicht zu. — Ehe ich bei den Bleisalzen der gesättigten Fettsäuren zu einer Zersetzung derselben schritt, bestimmte ich ihren Bleigehalt und berechnete hiernach ihr mittleres Molekulargewicht. Hierzu benutzte ich das von Rupp¹⁾ veröffentlichte Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung verschiedener Metalle. In

¹⁾ Archiv der Pharmazie 1903, S. 435.

meinem Falle wurde das Bleisalz in Benzol bei mäßiger Wärme gelöst und nach einem geringen Wasserzusatz durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflußkühler zerlegt. Die wässrige Schicht wurde nun im Scheidetrichter abgetrennt, die Benzollösung, welche die Fettsäure enthielt, noch mehrmals mit Wasser nachgewaschen und die wässrigen Bleinitratlösungen vereinigt. Nach Zusatz von 1 g Natriumacetat wurde mit genau titrierter Kaliumjodatlösung das Blei als Bleijodat ausgefällt und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Absitzenlassen im Goochtiigel abfiltriert. Nun wurde das nicht verbrauchte Kaliumjodat von neuem titrimetrisch bestimmt.

Als Mittel zweier in dieser Art ausgeführter Bestimmungen ergab sich als mittleres Molekulargewicht ein solches von 263,35. Da dieses Molekulargewicht zwischen demjenigen der Palmitin- und Stearinsäure liegt, wurde nun ein größerer Teil des fettsauren Bleies zersetzt und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisiert. Der zuerst ausgefallene Teil, dessen Schmelzpunkt bei $68,5^{\circ}$ lag, war zu einer weiteren Molekulargewichtsbestimmung zu gering, immerhin geben obenerwähntes Molekulargewicht und der gefundene Schmelzpunkt die Berechtigung zur Annahme, daß Stearinsäure vorlag.

Die nun aus der Mutterlauge erhaltenen Fraktionen zwei und drei, zeigten Schmelzpunkte von 63° bez. 56° . Die erste Fraktion enthielt anscheinend noch Spuren von Stearinsäure, die zweite jedoch, welche auch in größerer Menge vorhanden war, hatte nach dreimaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von $61,3^{\circ}$. In dem nun aus dieser Fraktion dargestellten Baryumsalze wurde der Ba-Gehalt nach Rupp bestimmt und hiernach ein Molekulargewicht von 256,7 für diese Säure berechnet. Schmelzpunkt und Molekulargewicht stimmen mit dem der Palmitinsäure überein.

Oel aus der Wurzel von „Polygala Senega L.“

Nur wenig hat man sich bisher mit dem fetten Oele der Senegawurzel beschäftigt. Flückiger¹⁾ fand 8,68% eines braunen Oeles, welches nach seinen Versuchen zum größten Teile aus freien Fettsäuren mit Spuren von Essig- und Baldriansäure bestand. Reuter²⁾ gründet eine Wertbestimmungsmethode der Droge auf deren Gehalt an Salicylsäure-Methylester. Als Höchstgehalt an fettem Oel findet er in den besten Sorten 6,7%. Sitz des Oeles in der Wurzel sind die ziemlich dickwandigen tangential gestreckten Parenchymzellen, welche unter der bräunlichen Korkschicht liegen, doch führen auch die Parenchymzellen des Bastteiles Oel.

1) Flückiger's Pharmakognosie.

2) L. Reuter, Archiv der Pharmazie 1889, 27, S. 309.

Aus 10 kg Wurzel waren bei Gehe & Co. 455 g Oel also 4,55 % gewonnen worden. Das Oel war von tief dunkelbrauner Farbe, dickflüssig, doch nicht erstarrend, von mildem Geschmack und mit einem schwach ranzigen Geruch behaftet. In Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff war es leicht löslich, schwieriger lösten Alkohol und Xylol, Petroläther schließlich ließ einen Teil desselben vollständig ungelöst. Sein spezifisches Gewicht betrug bei 18° 0,9616.

Die Werte der Konstanten und Variablen sind die folgenden:

Ver-seifungs-zahl	Jodzähl mit Un-verseif-barem	Jodzähl ohne Un-verseif-bares	Reichert-Meißl'sche Zahl	Hehner-zahl	Säurezahl	Acetyl-zahl	Glycerin	Unverseif-bare Substanzen
193,51	82,05	78,61	6,43	85,8	37,9	44,46	8,3 %	12,78 %
194,14	81,65	78,13	—	—	—	—	—	—

Die bei den Verseifungen erhaltenen noch Alkohol führenden Seifenlösungen waren vollständig klar, trübten sich aber auf Wasserzusatz sehr stark, indem Ausscheidung einer Substanz erfolgte, welche sehr fein verteilt, der ganzen Flüssigkeit das Aussehen einer Emulsion gab. Die verschiedensten Versuche zur Klärung der Seifenlösung blieben ohne Erfolg, doch zeigte sich im Laufe derselben, daß ich es mit einer nicht unbeträchtlichen Menge harzartiger Körper zu tun hatte. Deshalb versuchte ich es, dieselben von den Fettsäuren nach Twitchel's¹⁾ Angaben zu trennen.

Diese Methode ist für Kolophonium ausgearbeitet und konnte im vorliegenden Falle ein quantitatives Ergebnis nicht resultieren, da die harzartige Masse nur zu einem geringen Teile aus freien Harzsäuren bestand. Sehr einfach gestaltete sich schließlich die Entfernung des Harzes direkt aus dem Oele durch Auflösen desselben in Petroläther, wobei das Harz als eine glänzend schwarze Masse in einer Menge von 12,5 % zurückblieb. So gereinigt war das Oel vollständig klar von gelbbrauner Farbe.

Nun erfolgte die Verseifung des Oeles, die Zerlegung der Seife und die Trennung der Fettsäuren in die nach den Zahlenwerten zu erwartenden Bestandteile nach den beschriebenen Methoden.

Aus den erhaltenen flüchtigen Fettsäuren schied sich beim Stehen die Salicylsäure, die mit den Wasserdämpfen übergegangen war, in monoklinen Prismen ab. Sie wurde mechanisch abgetrennt und durch die tiefblaue Färbung, die sie in verdünnter Eisenchloridlösung hervorrief, identifiziert.

Die flüchtigen Fettsäuren rochen stark nach Valeriansäure; welche

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 804.

nach Behrens¹⁾ mikrochemisch nachgewiesen wurde. Essigsäure konnte zwar durch den Geruch, aber nicht durch eine Reaktion festgestellt werden.

Die wasserunlöslichen Fettsäuren trennte ich wieder nach Farnsteiner's Verfahren in gesättigte und ungesättigte und untersuchte zunächst die letzteren. Die Jodzahl derselben lag bei 82,4. Hiernach konnten höher ungesättigte Säuren als Oelsäure nicht vorliegen, auch stellte ich weiter durch die Elaidinprobe deren Identität fest.

Der Schmelzpunkt der gesättigten Fettsäuren lag bei 52°, stieg aber nach wiederholtem Umkrystallisieren bis auf 61°. Schon dieses Resultat legte die Wahrscheinlichkeit der Gegenwart von Palmitinsäure nahe, doch bestimmte ich noch nach der Methode von Rupp den Baryumgehalt des aus der gereinigten Säure dargestellten Baryumsalzes. Zwei nebeneinander ausgeführte Bestimmungen ergaben ein Molekulargewicht von 260 bzw. 261,5 der vorliegenden Säure. Diesen Resultaten nach durfte angenommen werden, daß die gesättigte Säure Palmitinsäure war.

Nach den Konstanten des Oeles ergibt sich als prozentische Zusammensetzung desselben:

12,78 % unverseifbare Bestandteile,

7,93 „ Palmitin,

79,29 „ Olein,

hierin sind inbegriffen die flüchtigen Fettsäuren, deren Prozentgehalt sich nicht genau berechnen läßt, ferner 19,75 % freie Fettsäuren, auf freie Oelsäure umgerechnet.

Zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen.

Von C. Hartwich.

Nachschrift zu S. 584. Ich habe oben in einer Fußnote darauf hingewiesen, daß der Erzeuger der *Moreagallen* noch nicht bekannt sei. Neuerdings hat Ed. Graeffe (Ueber zwei neue Cynips-Arten und deren Gallen, Verh. d. Zool.-bot. Ges. Wien LV, 1905, S. 370—373; nach Ref. im Bot. Centralblatt XCIX, 1905, S. 421) diese Galle wieder beschrieben und nennt den Erzeuger *Cynips Moreae Graeffe*. — Ich wollte das der Vollständigkeit halber noch anführen, muß aber hinzufügen, daß in dem Referat im Botanischen Centralblatt, das mir von der Arbeit bisher allein zu Gesichte gekommen ist, von dem Tiere garnicht die Rede ist, sondern nur von der Galle, die es erzeugt.

¹⁾ H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Heft IV, S. 29.