

Mitteilung aus dem Institute für Pharmazie
und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.

Ueber das fette Oel des Goldlacksamens.

Von H. Matthes und W. Boltze.

(Eingegangen den 5. IV. 1912.)

Der Goldlack, *Cheiranthus Cheiri*, nach v. Linné, zu der Familie der Cruciferen, Unterabteilung Siliquosae, gehörig, hat einfache gelb bis dunkelbraune Blüten in langen Trauben. Die Samen stehen in länglichen Schoten und sind dünne runde Scheiben.

Während man heutzutage den Goldlack hauptsächlich als Zierpflanze und des Geruches wegen anbaut und nur in einigen Gegenden die bitter und kressenartig schmeckenden Blüten noch als Hausmittel gegen Stockungen im Unterleibe, Gelb- und Wassersucht verwendet, spielten die Blüten sowohl als auch die Samen in alten Kräuterbüchern des 16. und 17. Jahrhunderts eine große Rolle. Noch bis ums Jahr 1850¹⁾ wurde der Goldlack als officinelle Pflanze geführt, und es sei auf die Literaturzusammenstellung von Reeb²⁾ in seiner Arbeit über Cheirantin verwiesen.

Schlagdenhaufen und E. Reeb³⁾ haben im Jahre 1896 durch physiologische Versuche mit Goldlacksamenextrakt an Fröschen die Ansicht gewonnen, daß in dem Extrakt ein glykosidartiger Bestandteil vorhanden sei, der einen charakteristischen Herzstillstand in Systole hervorrufft und ein zweiter, der das Nervensystem beeinflusst. M. Reeb⁴⁾ führte später die Untersuchungen mit dem Erfolge fort, daß er das vermutete Glykosid in Form eines gelblichen Pulvers, Cheirantin, isolierte, das seiner Wirkung nach in die pharmakologische Gruppe des Digitalins einzureihen ist. Später⁵⁾ stellte derselbe Forscher auch den zweiten Bestandteil, das Cheirinin, dar, welches er als farblose kleine Nadeln erhielt, die bei 73—74° schmelzen, ihrer Wirkung nach kein Herzgift sind und denen er die Formel $C_{18}H_{35}N_3O_{17}$ gab.

¹⁾ Atlas der officinellen Pflanzen sämtlicher Pharmakopöen von Dr. J. R. Linke, 1850.

²⁾ Archiv f. exp. Patholog. u. Pharm. **41**, 302 (1898).

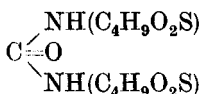
³⁾ Journ. d. Pharm. v. Elsaß-Lothringen.

⁴⁾ Arch. f. exp. Patholog. u. Pharm. **41**, 302 (1898).

⁵⁾ Arch. f. exp. Patholog. u. Pharm. **43**, 139 (1900).

Th. Wagner¹⁾ isolierte fast zehn Jahre später das von M. Reeb gefundene Cheirinin, allerdings in viel geringerer Ausbeute. Weiter stellte er einen neuen Körper, ein schwefelhaltiges Glykosid, dem er den Namen Cheirolin gab, dar. Dieses bildet große farblose Krystalle, die bei 46—48° schmelzen und antipyretische Wirkung zeigen. Durch Behandeln mit Quecksilberoxyd erhielt er aus Cheirolin einen bei 172,5° schmelzenden Körper, den er Cheirol nannte.

Der wichtige Umstand, daß uns in dem Cheirolin zum ersten Male ein schwefelhaltiges Pflanzenalkaloid begegnet, veranlaßte W. Schneider²⁾, die Arbeiten von Wagner einer nochmaligen eingehenden Prüfung zu unterziehen. Zunächst berichtigte Schneider die von Wagner angegebene Formel für das Cheirolin $C_9H_{16}N_2O_7S_2$ und stellte dafür die Formel $C_5H_9O_2NS_2$ auf und erkannte es als Thiocarbimidopropylmethansulfon $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N=C=S$. Das Cheirol Wagner's identifizierte er als einen Harnstoff der Formel



Das fette Oel des Goldlacksamens ist bisher noch nicht untersucht worden. Herr Dr. Schneider-Jena überließ uns eine größere Menge des Oeles in dankenswerter Weise zur eingehenden Untersuchung.

Das durch Extraktion mit Aether aus dem Goldlacksamen gewonnene Oel besaß rein grüne Farbe, die nach längerem Stehen in Braun überging. Außer geringen Mengen ätherischen Oeles und von der Extraktion her anhaftenden Aethers enthielt das Oel bitter-schmeckende Nichtfettstoffe.

Der Gehalt an ätherischem Oel war sehr gering; durch Wasserdampf-Destillation wurden aus 7,720 kg Oel 2,08 g ätherisches Oel gewonnen, das sind 0,027%.

Das ätherische Oel bildet eine stark lichtbrechende, fast farblose, nach Wasserfenchel riechende Flüssigkeit.

Spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9034.

Siedepunkt 120—125° bei 15 mm Druck.

Refraktion n_D bei 20° = 1,692.

Spezifisches Drehungsvermögen — 12,73°.

Jodzahl nach von Hübl 179,40.

¹⁾ Chemik.-Ztg. vom 22. Januar 1908, S. 76.

²⁾ Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 375.

Das durch Extraktion mit Petroleumbenzin (Kp. 40—60°) gewonnene, vom ätherischen Oel befreite, Cheiranthusöl zeigte folgende Konstanten:

Spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9240.

Brechungsindex n_D bei 40° = 1,4690.

Säurezahl 11,50.

Verseifungszahl 180,30.

Esterzahl 168,80.

Jodzahl nach von Hübl 124,53.

Hehner-Zahl 95,66.

Reichert-Meißl-Zahl 0,33.

Polenske-Zahl 1,4.

An der Luft trocknete das Oel ein. Die Jodzahl ist ziemlich hoch. Sie steht an der obersten Grenze der Jodzahlen für nicht trocknende Oele. Man kann das Cheiranthusöl zu den trocknenden Oelen zählen.

Die Trennung der Fettsäuren wurde nach den verschiedenen empfohlenen Verfahren durchgeführt. Die Bleisalz-Benzol-Methode von Farnsteiner¹⁾ bewährte sich bei der Trennung der Fettsäuren sehr gut, während das Bleisalz-Aether-Verfahren von Varrentrapp nicht zum Ziele führte.

Durch die fraktionierte Destillation der Gesamtfettsäuren des Cheiranthusöles wurden in den einzelnen Fraktionen die Fettsäuren angereichert, und so wurde die Reindarstellung der Säuren gut erreicht.

Durch Umkrystallisation der ganz oder zum Teil erstarrten Fraktionen konnte eine feste, ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{34}O_2$ isoliert werden. Diese neue isomere Oelsäure vom Schmelzpunkt 30° wurde Cheiranthussäure genannt. Sie konnte mit keiner der bekannten Fettsäuren identifiziert werden. Die Cheiranthussäure krystallisiert in schneeweißen, seidenglänzenden Nadeln aus absolutem Alkohol und läßt sich bei 18 mm Druck und 240° destillieren.

Wahrscheinlich kommen ähnliche isomere Oelsäuren in der Pflanzenwelt öfters vor. Vongerichten und Köhler²⁾ beschreiben eine isomere Oelsäure, die Petroselinsäure, S.-P. 33—34°. Scherer³⁾ fand in den Samen von *Pimpinella Anisum* eine feste ungesättigte Fettsäure mit dem S.-P. 30° und der

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, S. 3.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 42, 1638.

³⁾ H. Scherer, Dissertation, Straßburg 1909.

Jodzahl 73,5. Aus dem Oele der Samen von *Foeniculum capillaceum* isolierte er eine Fettsäure mit dem S.-P. 30,5° und der Jodzahl 86,15.

Es wird also ratsam sein, von der bisher weit verbreiteten Bezeichnungsweise¹⁾ der Fettsäuren, die gesättigten als feste und die ungesättigten als flüssige schlechtweg anzusprechen, abzugehen und sich streng an die Einteilung in feste und flüssige gesättigte und feste und flüssige ungesättigte zu gewöhnen.

Die Trennung der ungesättigten Fettsäuren durch Ueberführung in ihre Bromide und deren Reduktion führte zu sehr guten Ergebnissen.

Die Fettsäuren des Goldlacksamenöles bestehen aus

- ca. 65,0% Cheiranthussäure,
- ca. 30,0% Linolsäure,
- ca. 5,0% Linolensäure.

Die Linolsäure bildete ein in Petroleumäther (Kp. 40 bis 60°) unlösliches Bromid. Durch wiederholtes Auflösen in heißem Petroläther, sowie durch überschüssiges Brom verwandelte sich das in Petroläther (Kp. 40—60°) unlösliche Tetrabromid in ein darin lösliches Produkt²⁾ gleicher prozentischer Zusammensetzung.

Die unverseifbaren Anteile des Goldlacksamenöles wurden nach dem von H. Matthes und seinen Mitarbeitern H. Sander³⁾, O. Rhodich⁴⁾, E. Ackermann⁵⁾, W. Heintz⁶⁾ und H. Serger⁷⁾ eingeschlagenen Gange getrennt.

Aus 100 g Oel wurden 1,43 g flüssiges Unverseifbares und 0,47 g krystallisierbares Unverseifbares, Schmelzpunkt 136°, erhalten.

Das Phytosterin, nach der Angabe von Windhaus und Hauth⁸⁾ bromiert, lieferte ein Di- und Tetrabromid. Letzteres muß noch eingehender untersucht werden.

Das flüssige Unverseifbare stellte eine hellbraune Flüssigkeit mit dem eigenartigen Geruch des Unverseifbaren dar.

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, S. 391.

²⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1889, S. 19.

³⁾ Arch. d. Pharm. 246, 165.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 41, 19.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 41, 2000 (1908).

⁶⁾ Arch. d. Pharm. 247, 161.

⁷⁾ Arch. d. Pharm. 247, 429.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4378 (1906); 40, 3681 (1907).

Die Untersuchung der Cheiranthussäure und des Unverseifbaren werden von H. Matthes fortgeführt, während sich W. Schneider die weitere Untersuchung der übrigen Bestandteile des Goldlacksamens vorbehalten hat.

Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung standen zwei auf verschiedene Weise aus Goldlacksamen gewonnene fette Oele zur Verfügung.

Das von Herrn Dr. Schneider - Jena überlassene fette Oel war durch Extraktion mit Aether aus dem Samen vom Goldlack, *Cheiranthus Cheiri*, gewonnen worden. Das Oel wurde vor der weiteren Verarbeitung noch vollständig vom Aether befreit.

Das Oel hatte einen an rohes Rüböl erinnernden, unangenehm scharfen Geruch und stark bitteren Geschmack. Im auffallenden Lichte erschien das Oel rotbraun.

Zur Prüfung auf das Vorhandensein ätherischen Oeles wurden 500 g Oel der Wasserdampfdestillation zwei Stunden lang unterworfen. Aus dem aromatisch riechenden Destillat schieden sich farblose, nach längerem Stehen gelblich werdende Fetttropfchen ab, die auf Papier einen Fettfleck erzeugten, der nach gelindem Trocknen vollständig verschwand. Außer diesem ätherischen Oel ging eine flüchtige Fettsäure über, die sich im Destillat zu einer schwach opalisierenden Flüssigkeit von saurer Reaktion auflöste. Das 1430 g wiegende Destillat brauchte 12,47 ccm Normal-Kalilauge zur Neutralisation. Das mit Wasserdampf behandelte Oel bildete mit dem Wasser eine hellgelbe Emulsion, die, in einem Scheidetrichter an einem warmen Orte aufbewahrt, sich nur langsam in eine klare wässrige Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack und das Oel trennte.

Die wässrige Flüssigkeit hinterließ nach dem Eindampfen 0,6 g eines gelblichen durchsichtigen Rückstandes, der intensiv bitteren Geschmack besaß und folgende Fällungsreaktionen gab:

1. mit Phosphormolybdänsäure: graue Fällung, Flüssigkeit blaugrünlich;
2. mit Kaliumwismutjodid: starker braunroter Niederschlag;
3. mit Bleiacetat: eine schwache Fällung.

Da der Körper frei von Stickstoff war, so liegt offenbar das von R e e b¹⁾ beschriebene Cheirantin vor. In heißem Alkohol war der Bitterstoff selbst in der Wärme nicht vollständig löslich; es

¹⁾ Arch. f. exp. Patholog. u. Pharm. 41, 304 (1898).

blieb ein weißes Pulver zurück, das mit Wasser befeuchtet, sich rot färbte. Nach Schneider¹⁾ ist dies auf die Anwesenheit eines Pflanzenfarbstoffes, der den Charakter eines Indikators besitzt, zurückzuführen.

Hieran anschließend sei bemerkt, daß das noch ätherhaltige Oel beim längeren Stehen einen Bodensatz abschied, der bitteren Geschmack besaß. Um ihn auf Cheirolin zu prüfen, wurde er mit alkalischer Bleiöydlösung gekocht. Es trat allmählich eine starke Schwärzung durch Bildung von Schwefelblei ein, ein Zeichen der Anwesenheit von Cheirolin. Dieses war durch den Wassergehalt des Aethers mit in Lösung gegangen. Die Mengen des in dem ätherhaltigen Oele gelösten Cheirolins sind minimal, weshalb Schneider²⁾ sie nicht beachtet hatte. Durch das allmähliche Verdunsten des Aethers und das Absetzen der Feuchtigkeit hatte sich das Cheirolin im Bodensatz angereichert, so daß es leicht aufzufinden war.

Das abgeschiedene, filtrierte Oel zeigte folgende Konstanten. — Das extrahierte, nicht weiter gereinigte Oel wird im nachstehenden als Rohöl, das mit Wasserdampf behandelte, als gereinigtes Oel bezeichnet.

Brechungsindex n_D bei 40°	1,4666.
Säurezahl des Rohöles	31,80
Säurezahl des gereinigten Oeles . . .	34,94
Verseifungszahl	178,60
Jodzahl nach von Hübl:	
a) Rohöl	120,50
b) gereinigtes Oel	125,75
Reichert-Meißl-Zahl:	
a) Rohöl	0,99
b) gereinigtes Oel	0,33
P o l e n s k e - Zahl:	
a) Rohöl	2,00
b) gereinigtes Oel	1,10

Oxyfettsäuren waren in dem Cheiranthusöl nicht nachweisbar.

Die Prüfung auf Oxyfettsäuren wurde nach dem Verfahren von Benedikt und Ulzer³⁾ und nach Lewkowitsch⁴⁾ vorgenommen.

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemic, Bd. 375, S. 222.

²⁾ Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 375, S. 220.

³⁾ Monatshefte für Chemie 8, 40.

⁴⁾ Lewkowitsch, Analyse der Fette 1905, S. 294 und 300.

Die mit den verschiedenen Verfahren gemachten Erfahrungen werden in der Doktor-Dissertation von W. Boltze - Jena niedergelegt.

Das mit Aether extrahierte Oel enthielt, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, wohl hauptsächlich infolge des geringen Wassergehaltes des Aethers geringe Mengen von Nichtfettstoffen.

Um ein möglichst reines Oel zur Untersuchung verwenden zu können, wurde eine größere Menge von der Firma E. Merck - Darmstadt dargestellt. 30 kg getrockneter, zerkleinerter Goldlacksamen wurden mit Petroleumbenzin (Kp. — 50°) extrahiert. Der Petroläther wurde im Trockenschrank verflüchtigt. Es wurden erhalten:

21,700 kg entfetteter Samen,
7,720 kg fettes Oel.

Der Goldlacksamen enthielt demnach 26,2% fettes Oel. Ree b¹⁾ gibt den Oelgehalt auf ungefähr 35% an.

Das von E. Merck extrahierte Oel roch eigenartig und hatte einen milden Geschmack. Es erschien bei auffallendem Lichte rot, bei durchscheinendem Lichte grün und besaß einen geringen Gehalt an Chlorophyll. Dies wurde im Spektralapparat durch das charakteristische Spektrum nachgewiesen.

Um das Oel zu reinigen und besonders den noch anhaftenden Petroläther und etwa vorhandenes ätherisches Oel zu entfernen, wurde es in Portionen von je 500 g der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Emulsion, welche dabei entstanden war, schied sich bei längerem Stehen an einem warmen Orte ab. Die wässrige Flüssigkeit enthielt in diesem Fall keine Spur von Bitterstoff. Das Oel wurde durch ein trockenes Filter gegeben.

Aetherisches Oel.

Aus der wässrigen Flüssigkeit, die durch die Wasserdampfdestillation gewonnen war, konnten von 7,720 kg angewandten fetten Oeles 2,15 g ätherisches Oel erhalten werden. Der Prozentgehalt des fetten Oeles an ätherischem würde sich zu 0,027%, der des Samens zu 0,0073% berechnen.

Das ätherische Oel war fast farblos, stark lichtbrechend, von süßlichem Geschmack und neutraler Reaktion. Der Geruch erinnerte an Wasserfenchel.

¹⁾ Arch. f. exp. Patholog. u. Pharm. 41, 305 (1898).

Der Siedepunkt lag zwischen 120—125°
bei 15 mm Druck.

Refraktion n_D bei 20° = 1,6920.

Spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9034.

Spezifisches Drehungsvermögen — 12,73°.

Jodzahl nach v o n H ü b l 179,40.

Kaliumpermanganat und Brom wurden sofort entfärbt.

Die Verbrennung ergab folgende Werte: Kohlenstoffgehalt 85,68%, Wasserstoffgehalt 11,56%. Der Rest ist Sauerstoff.

Die alkoholische Lösung des ätherischen Oeles gab folgende Farbreaktionen:

Hirschsohn: (10 Tropfen des Trichloressig-Salzsäuregemisches angewandt), nach 5 Minuten rosa, nach 20 Minuten rotviolett.

Liebermann-Burchard: (Der Lösung einer geringen Menge von ätherischem Oel in Chloroform wurde tropfenweise Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt), rosarot, schwach blau, violett, braunrot, schmutzig braun.

Udranski: (Wenige Tropfen ätherischen Oeles auf dem Uhrglase mit Furfurolösung und konzentrierter Schwefelsäure versetzt), sofort lebhaftere Rotfärbung, die bald in Violettblau überging.

Fettes Oel.

Das rohe bzw. das durch Wasserdampfdestillation gereinigte und vom ätherischen Oel befreite fette Cheiranthusöl zeigte folgende Konstanten:

Spezifisches Gewicht des gereinigten fetten

Oeles bei 15° = 0,9240.

Brechungsindex bei 40° = 1,4690.

Säurezahl des Rohöles 11,40

Säurezahl des gereinigten Oeles . . . 11,50

Verseifungszahl 180,30

Esterzahl 168,80

Jodzahl nach v o n H ü b l 124,53

Hehner-Zahl 95,66

Reichert-Meißl-Zahl:

a) Rohöl 0,99

b) gereinigtes Oel 0,33

Polenske-Zahl:

a) Rohöl 1,95

b) gereinigtes Oel 1,40

Glyzerin vorhanden.

Ueber die Einwirkung der atmosphärischen Luft und reinen Sauerstoffs auf das fette Oel des Goldlacksamens wurden eingehende Versuche angestellt, die genauer in der Dissertation von W. Boltze - Jena beschrieben sind.

Trennung der Fettsäuren des Goldlacksamenöles.

Die Zerlegung der Fettsäuren in gesättigte und ungesättigte wurde nach der von Farnsteiner¹⁾ ausgearbeiteten Bleisalz-Benzol-Methode durchgeführt.

Farnsteiner gründet das Prinzip seiner Bleisalz-Benzol-Methode auf die Beobachtung, daß die Bleisalze der flüssigen und festen Fettsäuren bei mäßiger Wärme leicht in Benzol löslich sind, letztere jedoch beim Abkühlen der Lösung so gut wie vollständig wieder ausfallen, während die Salze der flüssigen Säuren in Lösung bleiben. Farnsteiner bezeichnete die ungesättigten Säuren einfach als flüssige und die gesättigten als feste, weil er glaubte, daß es sich praktisch in den natürlichen Fetten fast immer bei den festen Säuren um gesättigte, wie Palmitin, Stearinsäure etc. handele. Dies ist jedoch nach den Untersuchungen von Vongerichten und Koehler²⁾ und anderen nicht der Fall. Farnsteiner beschreibt bei der Ausführung seiner Versuche nur Fettsäuregemische, die als feste Säuren, gesättigte enthalten.

Zirka 20 g Oel wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift, nach Zugabe weniger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Essigsäure neutralisiert, der Alkohol verdampft und die Seife in zwei Liter heißen Wassers gelöst. Hierzu wurden unter Umrühren 600 g heiße Bleiacetatlösung (20 : 600) gefügt und der Kolben unter öfterem Bewegen in kaltes Wasser gestellt, wodurch sich die Bleisalze in kompakter Form abschieden. Nach weiterer vorschriftsmäßiger Behandlung der Bleisalz-Abscheidungen wurden dieselben mit 1000 ccm Benzol am Rückflußkühler gekocht, wobei allerdings keine vollständige Lösung zu erzielen war. Dann blieb das Gemisch erst 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur und sodann zwei Stunden unter Abkühlung bei + 8 bis 12° stehen. Die in Lösung gebliebenen Bleisalze der flüssigen Fettsäuren wurden von den abgeschiedenen durch Filtration getrennt. Das ungelöst Gebliebene und die in der Kälte wieder ausgeschiedenen Bleisalze läßt Farnsteiner zusammen durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzen. Da die Bleisalze der festen Säuren in heißem Benzol

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, S. 390.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 42, II., 1638.

löslich sein sollen, wurde nochmals mit Benzol am Rückflußkühler gekocht, vom Rückstand abgossen und nun jede der beiden erhaltenen Bleisalzlösungen mit 20% iger Salzsäure zersetzt. Die Salzsäure färbte sich hierbei grün, und es konnte aus ihr der Chlorophyllfarbstoff mit Aether leicht ausgezogen werden. Nach Vertreibung des Benzols im Wasserstoffstrom wurden von den gewonnenen Säuren — es wurden 1,21 g feste und 16 g flüssige Fettsäuren erhalten — die Jodzahlen nach von H ü b l bestimmt.

a) Feste Fettsäuren. Jodzahl bei vierstündiger Einwirkung 62,55.

b) Flüssige Fettsäuren. Jodzahl nach vierstündiger Einwirkung 130,41.

Wie die weitere Untersuchung ergab, bestand die nach F a r n s t e i n e r erhaltene feste Fettsäure im wesentlichen aus der ungesättigten Cheiranthussäure.

Der bräunlichgelbe bei der Extraktion mit heißem Benzol gebliebene Rückstand löste sich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und gab mit absolutem Alkohol umkrystallisiert deutlich die bekannten Phytosterin-Reaktionen.

Die Trennung der Fettsäuren nach der Bleisalz-Aether-Methode von V a r r e n t r a p p führte nicht zum Ziele.

Destillation der Fettsäuren.

Zur Destillation der Fettsäuren des Goldlacksamenöles wurde das fette Oel verseift, die Seifenlösung durch Ausschütteln mit Aether vom Phytosterin befreit und die durch Chlorophyll noch grün gefärbten, eine Stunde bei 105° im Wasserstoffstrom getrockneten Säuren direkt zur Destillation benutzt. Der Brechungsindex des Säuregemisches betrug bei 40° $n_D = 1,4605$, nach Entfernung des Phytosterins = 1,4598.

Die Jodzahl der vom Phytosterin befreiten Fettsäuren nach von H ü b l betrug nach 18 stündiger Einwirkung 131,84.

Die Destillationen wurden mit Hilfe der S p r e n g e l'schen Quecksilberpumpe ausgeführt. Um das lästige Ueberspritzen des Quecksilbers in das vorgelegte Chlorcalciumrohr zu vermeiden und eine ununterbrochene Benutzung der Pumpe zu ermöglichen, wurde an dem Schenkel, der zur Wasserstrahlpumpe führt, über der ersten eine zweite Kugel angebracht, in der das weiterführende Rohr in einer Krümmung endete. Die Mündung des Rohres in der Kugel zeigte nach oben.

Nachdem durch Vorproben festgestellt war, daß die Destillation Aussicht auf Erfolg bot, wurden die Fettsäuren sorgfältigst aus-

fraktioniert. Die Versuche werden ausführlich in der Dissertation von W. Boltze - Jena beschrieben.

An dieser Stelle sei nur die Fettsäure näher angeführt, die nach der Destillation zu einer festen weißen Masse erstarrte. Sie wurde durch Umkrystallisation der zwischen 240—245° bei 12 mm Druck siedenden Fraktion, deren Verseifungszahl 177,07, deren Jodzahl 78,11 betrug, erhalten.

Es wurden weiße, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle gewonnen, die bei 30° schmolzen. Der Brechungsindex n_D betrug bei 40° = 1,4536.

Die Jodzahl der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten, reinen Fettsäure betrug 71,16.

Der polarisierte Lichtstrahl wurde durch eine alkoholische Lösung der Säure nicht abgelenkt.

Verbrennung der Säure.

0,1756 g Substanz gaben 0,4902 g CO₂ und 0,1444 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₄ O ₂ :	Gefunden:
C = 76,53	76,50%
H = 12,13	11,58%

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Die mit verdünnter Salpetersäure und Natriumnitrit bei gelinder Wärme behandelte Fettsäure erstarrte schnell zu einer gelblich-weißen Masse, die mit Wasser mehrere Male umgeschmolzen, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 51—52° hatte.

Die Refraktion n_D betrug bei 70° = 1,4520.

Verbrennung.

0,0636 g Substanz gaben 0,1763 g CO₂ und 0,0688 g H₂O

Berechnet für C ₁₈ H ₃₄ O ₂ :	Gefunden:
C = 76,53	75,60%
H = 12,13	12,10%

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Um das Verhalten der Säure gegen Oxydationsmittel festzustellen, wurde nach der Vorschrift von Saytzeff¹⁾ gearbeitet.

2 g Säure wurden mit 20 g Wasser erwärmt und 0,7 g KOH, in wenig Wasser gelöst, hinzugefügt. Die durch Eis auf 0° gekühlte Seifenlösung wurde unter beständigem Umrühren mit kleinen Mengen einer Kaliumpermanganatlösung (25 g auf 600 g H₂O) versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs durch Reduktion zu Manganat

¹⁾ Journ. pr. Chemie 33.

grün; gegen Ende der Reaktion bildete sich ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, die Seifenlösung rasch auf einem Büchnerschen Trichter vom Braunstein abgesaugt und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die erhaltene feste weiße Säure wurde mit heißem Wasser ausgewaschen und sechsmal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 118° .

Refraktion n_D bei $60^{\circ} = 1,4570$.

Nach einstündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 105° wurde das Oxydationsprodukt der festen Fettsäure verbrannt.

0,1788 g Substanz gaben 0,4462 g CO_2 und 0,1834 g H_2O .

Berechnet für Dioxystearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}(\text{OH})_2\text{O}_2$: Gefunden:

C = 68,33	68,06%
H = 11,47	11,47%

Hierdurch ist der Beweis erbracht, daß die feste ungesättigte Säure im Goldlacksamenöl eine isomere Oelsäure ist.

Da in der Literatur noch keine Säure angegeben ist, die mit dieser aus dem Cheiranthusöl dargestellten ungesättigten Säure übereinstimmt, so wurde sie Cheiranthussäure genannt.

Trennung der ungesättigten Fettsäuren durch Ueberführung in ihre Bromide.

Nach mehreren Vorversuchen wurde folgende Arbeitsweise eingeschlagen:

27,16 g vom Phytosterin befreite Fettsäure wurde in 240 g Eisessig und 40 g Aether gelöst und das Gemisch bis auf $+5^{\circ}$ abgekühlt. Hierzu wurde tropfenweise unter steter Kühlung eine Brom-Eisessig-Mischung (10 ccm Brom + 20 ccm Eisessig) fließen gelassen, bis die braune Farbe nicht mehr verschwand. Es waren bis zu diesem Punkte 26 ccm nötig, welche Menge ca. 8,66 ccm Brom entsprach. Nach sechsständigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit 100 ccm Aether und soviel Alkohol nachgespült, bis die saure Reaktion verschwunden war und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,4 g Hexabromid, woraus sich für das Goldlacksamenöl ein Gehalt von 3,5% Linolensäure berechnet. Um die einheitliche Zusammensetzung dieses Hexabromids, welches den Schmelzpunkt 180° zeigte, zu prüfen, wurde dasselbe in heißem Benzol gelöst. Das nach dem Erkalten sofort ausgefallene und getrocknete Hexabromid schmolz bei $179-180^{\circ}$ zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Brombestimmung.

0,1810 g Substanz gaben 0,2684 g AgBr.

Berechnet für Hexabromlinolensäure:	Gefunden:
Br = 63,28	63,104%

Nach dem Verdampfen des Benzols hatte der Rückstand einen Schmelzpunkt von 181—182°. Das Geschmolzene war farblos.

Brombestimmung.

0,2278 g Substanz gaben 0,3404 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$:	Gefunden:
Br = 63,28	63,59%

Der Rückstand wurde wieder in zwei Fraktionen durch Lösung in heißem Benzol geteilt. Die erste hatte den Schmelzpunkt 181°. Das Geschmolzene war farblos.

Brombestimmung.

0,2370 g Substanz gaben 0,3514 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$:	Gefunden:
Br = 63,28	63,1%

Bei der zweiten lag der Schmelzpunkt bei 180°. Die Schmelze war gelblich gefärbt.

Brombestimmung.

0,1440 g Substanz gaben 0,2102 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$:	Gefunden:
Br = 63,28	62,26%

Diese gefundenen Werte lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, daß der bei der Bromierung der Fettsäuren entstandene Niederschlag nur aus Hexabrom-Linolensäure bestand.

Reduktion der Hexabrom-Linolensäure nach Bedford¹⁾.

5 g fein zerriebenes Hexabromid, 10 g geraspelttes Zink, 60 ccm 95% iger Alkohol und drei Tropfen Platinchloridlösung²⁾ wurden im Wasserbade vier Stunden am Rückflußkühler bis zur vollständigen Auflösung gekocht. Die klare Lösung wurde dann vom Zink abfiltriert und das letztere mit Alkohol ausgewaschen. Nach Abdestillieren der Hälfte des Alkohols wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Produkt zur Zersetzung des Zinksalzes mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Die erkaltete

¹⁾ Fred Bedford, Halle, Dissertation 1906.

²⁾ Der Zusatz von Platinchlorid, den Bedford nicht vorschreibt, bewährte sich sehr gut und dürfte auch weiter zu empfehlen sein.

Mischung wurde mit Aether extrahiert und nach Verjagung des Aethers, wobei ein deutlicher Geruch nach Lebertran auftrat, mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Kaliseife wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die freie Säure mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieben 1,28 g schwach gelb gefärbtes Oel (theoretische Ausbeute 1,75 g), welches den charakteristischen Geruch des Lebertrons besaß, im Gegensatz zu Bedford's Angaben, der diesen Geruch nicht konstatieren konnte, aber im Einklang zu Hazura's¹⁾ Beobachtungen. Ueber Nacht im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet, wurde das Jodaufnahmevermögen der aus dem Hexabromid reduzierten Säure nach von Hübl bestimmt.

0,1398 g Säure addierten nach 18 stündiger Einwirkungs-dauer 0,3472 g Jod.

Jodzahl 248,37.

Berechnet für Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$: 273,8.

Diese Differenz läßt sich ungezwungen durch geringe Oxydation der Säure bei den verschiedenen Manipulationen erklären. Bedford fand bei seinen Untersuchungen über Leinöl auch nur die Jodzahl 248,1.

Ein flüssiges Hexabromid der Linolensäure wurde nicht beobachtet.

Trennung der Bromfettsäuren, die bei der Bromierung in Lösung geblieben waren.

Bei der Aufarbeitung und Trennung der bromierten Fettsäuren bietet die Entfernung des Bromüberschusses gewisse Schwierigkeiten. Sie wurde leicht in folgender Weise erreicht:

Die bromierten Fettsäuren wurden in einen Scheidetrichter von 5 l Inhalt gegossen, viel destilliertes Wasser hinzugegeben, mehrmals kräftig durchgeschüttelt und über Nacht offen stehen gelassen. Das hellbraune Oelgemisch war stark mit weißen Abscheidungen durchsetzt, welche sich nach mehrtägigem Stehen bedeutend vermehrten. Die überstehende Flüssigkeit war farblos geworden. Das mit Krystallen durchsetzte hellgelbe Bromidgemisch wurde mit Wasser gekocht. Nachdem das Bromgemisch im Scheidetrichter von dem Wasser getrennt war, wurde es gelinde erwärmt und durch ein trockenes Filter filtriert. Der Bromgehalt betrug 42,03%. Zur weiteren Trennung blieb es mehrere Tage stehen,

¹⁾ Monatshefte für Chemie 8, 267.

wobei sich Krystalle abschieden. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde mit gekühltem Petroläther (Kp. 40—60°) aufgenommen, abfiltriert, der Petroläther verdampft und diese Operation so oft wiederholt, bis das Bromidgemisch in der Kälte nichts Festes mehr abschied. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wurde mit wenig gekühltem Petroläther ausgewaschen, in etwa einem Liter siedenden Petroläthers (Kp. 40—60°) gelöst und diese Lösung 24 Stunden in den Eisschrank gestellt. Es hatten sich glänzende, weiße Krystallblättchen abgeschieden, die, abfiltriert und getrocknet, bei 112° zu einer farblosen Masse schmolzen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 113—114° konstant. A. Rollet¹⁾ gibt als Schmelzpunkt 114—115° an.

Brombestimmung.

0,2022 g Substanz gaben 0,2556 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$:	Gefunden:
Br = 53,33	53,75%

Auffällig war die geringe Ausbeute der in der Kälte wieder ausgefallenen Menge im Verhältnis zu der in Lösung genommenen. Auch nach Verdampfen von drei Viertel des Petroläthers, schied sich nichts Festes mehr aus. Nach vollständigem Verdunsten des Petroläthers blieb eine gelbliche durchsichtige Masse zurück, welche mit Methylalkohol aufgenommen, sehr bald schöne, seidenglänzende Schuppen abschied, die bei 54—55° schmolzen.

Brombestimmung.

0,2952 g Substanz gaben 0,3602 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$:	Gefunden:
Br = 53,33	51,93%

Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, blieb der Schmelzpunkt der sternförmig angeordneten glitzernden Krystalle bei 57—58° konstant.

Farnsteiner²⁾ stellte nach seiner Beobachtung über die Einwirkung eines Bromüberschusses auf die Abscheidungen des Linolsäuretetra-bromids es für erwiesen hin, daß bei Einwirkung eines erheblichen Ueberschusses von Brom in der Wärme das Tetra-bromid zu einem großen Teil in eine in kaltem Petroläther lösliche Substanz übergeführt wird, die bei langsamem Verdunsten des Petroläthers schöne sternförmig angeordnete lange Nadeln hinterläßt. Leider gibt er deren Schmelzpunkt nicht an. Zweifellos

¹⁾ A. Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chem. 62, 410—421.

²⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, S. 19.

ist dieses Tetrabromid mit dem hier beschriebenen vom Schmelzpunkt 57—58° identisch.

Hehner und Mitchell¹⁾ führen die Bromierung der Fettsäuren stets unter + 5° aus. In der Tat ist auch die Einhaltung niederer Temperaturen für die Erreichung reiner Bromprodukte von außerordentlicher Wichtigkeit. Weiter scheint das quantitative Verhältnis der einzelnen Fettsäuren zueinander von großem Einfluß bei der Trennung der Linolsäure von den anderen Säuren zu sein.

Farnsteiner²⁾ fand, daß bei einem Gemisch von Oelsäuredibromid und Linolsäuretetra-bromid sich bis zu 5% Linolsäure dem Nachweis entziehen kann. Die Grenze ist sicher damit noch nicht erreicht.

Reduktion des Bromidgemisches³⁾, aus dem sich durch Ausfrieren lassen und Aufnahme mit gekühltem Petroläther kein festes Tetrabromid mehr abscheiden ließ.

Die Reduktion der gebromten Fettsäuren mit 42,03% Bromgehalt wurde nach zwei Methoden durchgeführt:

- a) Reduktion mittels Zink und Alkohol.
- b) Reduktion mittels Natriumamalgam und darauffolgendem Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig.

a) 10 g der übrig gebliebenen Bromprodukte wurden mit 22 g geraspeltem Zink, 120 g Alkohol und ein paar Tropfen Platinchloridlösung zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Flüssigkeit so weiter behandelt, wie oben bei der Reduktion des Hexabromids angegeben. Das erhaltene Säuregemisch hatte einen angenehmen, aromatischen Geruch. Die daraus mittels Barythydrat hergestellten Salze wurden auf einem Tonteller getrocknet, die trockene, zerriebene Masse im Mörser mit Petroläther (Kp. 40—60°) angeschlämmt und das Gemisch unter Umschwenken zum Sieden erhitzt. In einem hohen Zylinderglas wurde es zum Absetzen beiseite gestellt, vorsichtig durch ein dichtes Tuch gegossen und das Filtrat und der Rückstand vom Petroläther befreit. Ersteres bildete eine gallertartige durchsichtige Masse, die getrocknet sich zu einem fast weißen Pulver zerreiben ließ. Der Rückstand war eine weiße, bröcklige Masse. Nach Zersetzung der beiden Salze mit verdünnter

¹⁾ Analyst 1895, S. 148.

²⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, S. 17.

³⁾ Chem. Centralbl. 1899, I., S. 381 und Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, S. 165.

Salzsäure wurden die freien Säuren mit Aether extrahiert, die Lösungen mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beide Säuren dunkelten bei der Berührung mit Luft sofort etwas nach und schieden beim Erkalten geringe Mengen fester Säure ab.

Die J o d z a h l der aus dem Rückstand gewonnenen hellbraunen Säure war nach 18 stündigem Stehen 117,37.

Refraktion n_D bei $40^\circ = 1,4610$.

Die J o d z a h l der aus dem Filtrat gewonnenen schwach gelblichen Säure war unter denselben Bedingungen wie vorher 108,80.

Refraktion n_D bei $40^\circ = 1,4585$.

Diese Resultate zeigen, daß durch einmaliges Auskochen mit Petroläther zu wenig linolsaures Baryum gelöst wird. Bei dem nächsten Versuch mit Natriumamalgam usw. wurde das Barytsalz deshalb wiederholt mit Petroläther ausgekocht.

b) 20 g des Bromgemisches wurden in 200 g Aether und 150 g Eisessig gelöst und zu dieser Mischung 200 g (4%) frisch bereitetes Natriumamalgam in kleinen Portionen gegeben. Die hellbraune Farbe war bald verschwunden. Nach Entfernung des Quecksilbers durch Filtration und Abdestillieren des Aethers wurde die Lösung mit 10 g Zinkstaub zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Von dem Ungelösten wurde abfiltriert, das Filtrat in heißes Wasser gegeben und mittels Barythydrat das Baryumsalz dargestellt. Dieses wurde wiederholt mit Petroläther ausgekocht und das Filtrat und der Rückstand, wie vorher beschrieben, behandelt. Zwar dunkelten die Säuren bei Luftzutritt auch etwas nach, doch viel weniger, wie bei dem vorigen Verfahren. Die Reduktion mittels Natriumamalgams ist sehr empfehlenswert. Die aus dem R ü c k s t a n d gewonnene Säure bildete eine gelbliche, fast ganz feste Masse. Ihre Jodzahl nach v. H ü b l war nach 18 Stunden 92,45.

Refraktion n_D bei $40^\circ = 1,4590$.

Die aus dem F i l t r a t erhaltene fast farblose und mit wenig festen weißen Partikelchen durchsetzte Säure besaß nach 18 Stunden die Jodzahl 135,50.

Refraktion n_D bei $40^\circ = 1,4640$.

Die Trennung des Bromgemisches in Cheiranthus- und Linolsäure war also ziemlich gut gelungen.

A. R o l l e t¹⁾ schlägt vor, die Fettsäuren vor der Bromierung zu destillieren.

¹⁾ H o p p e - S e y l e r's Zeitschr. f. physiolog. Chemie 62, S. 426 (1909).

Unverseifbare Anteile des Goldlacksamenöles.

Je 100 g Oel wurden nach der Vorschrift von Bömer¹⁾ mit der doppelten Volummenge alkoholischer Kalilauge (200 g KOH auf 1 l 70% igen Alkohol) auf dem Wasserbad am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln verseift und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine durchsichtige, dickflüssige, rotbraune Masse zurück, die mit büschelförmig angeordneten Krystallen stark durchsetzt war, den typischen aromatischen Geruch des Unverseifbaren zeigte und die bekannten Phytosterinreaktionen gab. Die Ausbeute betrug 1,9 g. Zur Abscheidung des Phytosterins wurde die Masse in den Eisschrank gestellt, mit gekühltem Petroläther (Kp. 40—60°) durchgeknetet, schnell vom Ausgeschiedenen abfiltriert und der Petroläther verjagt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis sich aus dem rotbraunen, durchsichtigen, aromatischen unverseifbaren Anteil nichts Festes mehr abscheiden ließ. Die erhaltene gelblich weiße, krystallinische Masse wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus 1,9 g unverseifbarem Anteil wurden ca. 0,5 g Phytosterin in farblosen, sternförmig geordneten Tafeln erhalten. Schmelzpunkt 136°. Spezifische Drehung — 31,78°. Jodzahl nach v. Hübl 77,14.

Wasserbestimmung.

0,7114 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0,0344 g H₂O.

C₂₇H₄₄O + H₂O, berechnet 1 Mol. H₂O 4,46% H₂O.

C₂₇H₄₆O + H₂O, berechnet 1 Mol. H₂O 4,45% H₂O.

gefunden 1 Mol. H₂O 4,83% H₂O.

Verbrennung:

0,1042 g Substanz gaben 0,3102 g CO₂ und 0,1148 g H₂O.

Berechnet für C₂₇H₄₄O + H₂O: Gefunden:

C = 80,53 —

H = 11,52 —

Berechnet für C₂₇H₄₆O + H₂O: Gefunden:

C = 80,13 81,90%

H = 11,96 12,34%

Reaktionen des Phytosterins aus Goldlacksamenöl.

Salkowski-Hesse: Das Chloroform färbte sich erst bräunlich, nach ca. 6 Stunden bordeauxrot, später farblos. Die Schwefelsäure zeigte stark grünliche Fluoreszenz.

Hirschsohn: Nach ca. 5 Minuten rosa, nach 30 Minuten violett, nach ca. 2 Stunden rötlichbraun, nach 24 Stunden schmutzig braun.

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel I., 1898, S. 38.

Liebermann-Burchard: Vorübergehend rosarot, dann violett, blau, dunkelblau und schließlich dunkelgrün fluoreszierend.

Tschugaeff: Nach einigen Minuten eosinrote Farbe mit grüner Fluoreszenz.

Udranski: Die Krystalle färbten sich sofort lebhaft rot, dann violett, blau. Später nahm die Flüssigkeit eine grüngraue Mischfarbe an.

Um auf zwei verschiedene ungesättigte Phytosterine zu prüfen, wurden ca. 1,4 g Phytosterin in das Acetat übergeführt.

Das Phytosterinacetat bildete schöne weiße, seidenglänzende Krystalle, die bei 128—129° schmolzen.

Das Phytosterinacetat wurde in Eisessig bromiert. Es schied sich eine ganz geringe Menge eines krystallinischen Stoffes ab, der leider nicht genauer charakterisiert werden konnte, jedoch als Phytosterintetrabromid angesprochen werden kann.

Die von dem Phytosterintetrabromid abfiltrierte Lösung wurde im Wasserbade eingengt und schied reichliche Mengen Phytosterindibromid ab, das mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wurde. Das durch Reduktion gewonnene, mehrfach umkrystallisierte Phytosterinacetat besaß den Schmelzpunkt 127°. Die spezifische Drehung betrug — 20,6°.

Verbrennung.

0,1394 g Substanz gaben 0,4110 g CO₂ und 0,1398 g H₂O.

Berechnet für C₂₉H₄₈O₂: Gefunden:

C = 81,24 80,41%

H = 11,29 11,22%

Das Phytosterinacetat wurde verseift und gab nach der Umkrystallisation aus Alkohol prächtige, weiße Phytosterinkrystalle, die bei 137° schmolzen.

Das daraus hergestellte Benzoat schmolz bei 142°, das Propionat bei 108°. Beide zeigten die Phytosterinreaktionen nach Liebermann-Burchard, Hirschsohn und Udranski.

Flüssiger Anteil.

Der flüssige Anteil des Unverseifbaren wurde der fraktionierten Destillation bei 10 mm Druck unterworfen und dieselbe bei 210° unterbrochen, weil Zersetzungsprodukte auftraten.

Fraktion I, bis 160°. Das Destillat war hellgelb, dünnflüssig, blieb klar und hatte den nämlichen Geruch des ätherischen Oeles. Auch schmeckte die Flüssigkeit deutlich süß, hinterher etwas brennend. Jodzahl nach 18 Stunden 193,89. Refraktion n_D bei 40° = 1,4910.

Reaktion nach Liebermann-Burchard: Gelb, gelbgrün, blaugrün, dunkelgrün, bräunlich, schwach fluoreszierend.

Fraktion II, 160—205°, bildete eine fast farblose, klare, dicke, geruchlose Flüssigkeit, aus der sich eine geringe Menge fester weißer Substanz abschied. Jodzahl nach 18 Stunden 89,36. Refraktion n_D bei 40° = 1,4734.

Reaktion nach Liebermann-Burchard: Grau, blaugrün, dunkelgrün, stark fluoreszierend.

Fraktion III, 205—210°, stellt eine hellbraune, durchsichtige, zähe Masse dar. Jodzahl nach 18 Stunden 119,58. Refraktion n_D bei 40° = 1,4900.

Reaktion nach Liebermann-Burchard: Rosa-rot, sehr schnell blaugrün und dann intensiv dunkelgrün.

Als Kolbenrückstand blieb eine braune, grün fluoreszierende Harzmasse, die dem Phytosterin ähnliche Reaktionen zeigte. Jodzahl nach 18 Stunden 112,11. Refraktion n_D bei 40° = 1,5105.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Straßburg.

Beiträge zur chemischen Kenntnis der Gummi- und Schleimarten.

Von Wolfgang Schirmer.

(Auszug aus einer Inaugural-Dissertation, Straßburg 1911.)

(Eingegangen den 22. III. 1912.)

Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer von Meiningen im pharmazeutischen Institut der Universität Straßburg begonnenen Arbeit. Es wurden noch einige weitere Gummiarten untersucht. Da dieselben aber keine wesentlichen neuen Ergebnisse lieferten, wurden noch einige Pflanzenschleime in den Bereich der Untersuchungen gezogen, deren Zusammensetzung, wie die hydrolytische Spaltung zeigt, von der der Gummiarten abweicht.

I. Gummi von *Anogeissus latifolius* Wall.

Pharmakognosie.

Anogeissus latifolius ist ein großer Baum aus der Familie der Combretaceen. Heimisch ist er in Indien. Verwendung finden sowohl die Blätter als auch das Holz des Baumes, ganz besonders