

Specialmethoden
zur Bestimmung einzelner Pflanzenbestandtheile, Notizen
und Ergänzungen zu den früher besprochenen Versuchen.

Fette und deren Bestandtheile, Cholesterin, Filicin etc.

§ 120. Zur Bestimmung von Fetten hatte ich aus den in § 8 angegebenen Gründen bereits 1862¹⁾ Benzin empfohlen. Petroläther, den ich später zu demselben Zweck einführte, hat vor ersterem den Vortheil grösserer Flüchtigkeit und geringeren Lösungsvermögens für Harze. (Vergl. übrigens § 36.) Auch Hoffmann hat später die Benutzung des Benzins zur Fettextraction befürwortet und ersterem den Vorzug vor dem Aether und Schwefelkohlenstoff gegeben²⁾. Ueber sonstige Methoden der quantitativen Fettbestimmung schrieb Münch³⁾. Apparate, welche bei solchen Untersuchungen in Anwendung kommen können und welche z. Th. den Zweck haben, das Object mit Anwendung kleiner Mengen des Extractionsmittels zu erschöpfen, indem man dasselbe von dem Auszuge abdestillirt und mehrmals in das Extractionsgefäss zurückführt, beschrieben Storch⁴⁾, Wagner⁵⁾, Simon⁶⁾, Tollens⁷⁾, Schulze⁸⁾, Tschaplowitz⁹⁾, Medicus¹⁰⁾, Siewert¹¹⁾, Hirschsohn¹²⁾, Keyser¹³⁾ u. A.

¹⁾ Pharm. Zeitschr. für Russl. Jg. 1 p. 44. Anm. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 1 p. 490.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 6 p. 368 (1867).

³⁾ N. Jahrb. f. Pharm. B. 25 p. 8 (1866).

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 68 (1868).

⁵⁾ ibid. B. 9 p. 354 (1870).

⁶⁾ ibid. B. 12 p. 179 (1873).

⁷⁾ ibid. B. 14 p. 82 (1875) und B. 17 p. 320 (1878).

⁸⁾ ibid. B. 17 p. 174 (1878).

⁹⁾ ibid. B. 18 p. 441 (1879).

¹⁰⁾ ibid. B. 19 p. 163 (1880).

¹¹⁾ Landw. Vers.-Stat. B. 23 p. 317 (1879).

¹²⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 7 p. 486 (1877).

¹³⁾ Farmaz. Tidskr. Jg. 1880 Nr. 9 und Nr. 19.

Der zuletzt von Tollens construirte Apparat ist in Fig 5 dargestellt. Er besteht aus einem gewogenen Kölbchen *A* von ca. 100 CC.

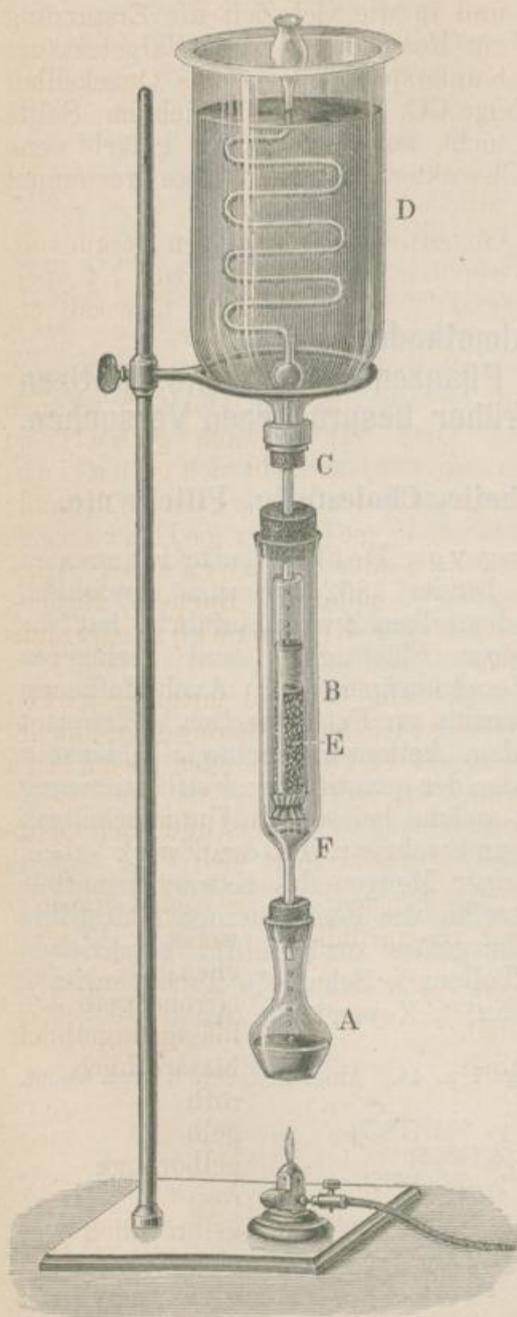


Fig. 5.

Er besteht aus einem gewogenen Kölbchen *A* von ca. 100 CC. Inhalt, einem unten etwa 5—7 mm, oben 30 mm weiten Glasrohr *B*, welches an seinem dünnen Ende mittelst eines Korkes in *A* luftdicht befestigt ist und welches selbst bei *C* mittelst eines durchbohrten Korkes an dem Kühlapparate *D* ansitzt. In *B* ist ein 20 mm dickes Glasrohr *E* so angebracht, dass es bei *F* auf einem gebogenen Glasstabe aufliegt und dass das aus dem untern Theile des Kühlers abfließende Extractionsmittel in dieses Rohr gelangt. *E* ist zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Es wird oben und unten mit Filtrirpapier verbunden. Bei der Extraction wird die Erwärmung des Fläschchens *A* so regulirt, dass stets eine 1—2 cm hohe Schicht Aether über dem in *E* befindlichen Pulver sich befindet.

§ 121. Um die Neigung zur Verharzung eines Fettes zu untersuchen, kann man dasselbe in dünner Schicht an der Luft stehen lassen und von Tag zu Tag die Gewichtszunahme desselben controliren. Zum Vergleich führt man zu derselben Zeit, in derselben Localität und in gleichgestalteten Gefässen Versuche mit einer ebensogrossen Menge Mandel- und Leinöl aus. Man hüte sich aber, bei derartigen Ver-

suchen Oele anzuwenden, in denen noch ein kleiner Rückhalt an Petroläther vorkommt.

§ 122. Die Elaidinprobe (§ 12) führt man so aus, dass man in einige CC. des Oeles eine Zeit lang salpetrige Säure einleitet und nun controlirt, ob und in wie viel Zeit die Erstarrung eintritt. Man kann auch in ein Reagensglas etwas Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. und einige Kupferspäne oder etwas Quecksilber bringen und über die Säure einige CC. des Fettes schichten. Sollte die entstehende Elaidinmasse nicht farblos, sondern gefärbt sein, so kann das gleichfalls zur Charakteristik des Fettes verwendet werden.

Massie¹⁾ hat über diesen Gegenstand Erfahrungen gesammelt. Er fand, dass bei Anwendung von 5 g Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., 10 g des fetten Oeles und 1 g metallischen Quecksilbers Folgendes beobachtet wird:

Wenn man das Fett mit der Salpetersäure allein 2 Minuten agitirt hat und dann wieder die Säure von dem Oel sich trennen lässt, so bleibt farblos oder wird nur schwach grünlich: Mandel-, Haselnuss- und Sonnenblumenöl; es färbt sich grünlich, weiss oder schwach gelbgrün oder deutlich grün: Olivenöl; röthlich wird: Erdnuss- und Mohnöl; gelb oder gelborange: Ricinus- und Sesamöl; kirschroth oder rothorange: Apri-cosen und weisses Senföl, Wallnuss-, Leimdotter-, Buchen-, Rapps-, Rübsamnen- und Leinöl; braun oder braunroth: schwarzes Senföl, Baumwollen- und Hanföl.

Die sich absetzende Säure ist beim Olivenöl mitunter gelblich, beim Sesamöl safranfarben, beim Baumwollensamenöl hellbraun, beim Hanföl schwach röthlich oder grünlich tingirt, bei den übrigen ungefärbt.

Nach Zusatz und Gelöstwerden des Quecksilbers und nach mehrmaligem Umschütteln und darauf Absetzen zeigt sich

	nach 20—30 Minuten:	nach 1 Stunde
Mandelöl	weiss oder blassgrünlich	weiss
Haselnussöl	ebenso	ebenso
Sonnenblumenöl	citronengelb	citronengelb
Olivenöl	blassgelblich	blassgrüngelblich
Erdnussöl	blassröthlich	blassröthlich
Mohnöl	roth	roth
Ricinusöl	rosa	gelb
Sesamöl	gelborange	gelborange
Apricosenöl	roth	rosa
Weisses Senföl	gelborange	gelbröthlich
Wallnussöl	kirschroth	ebenso
Leimdotteröl		rothorange
Buchenöl	orange	ebenso

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 12 (Ser. 4) p. 13 (1869).

	nach 20—30 Minuten:	nach 1 Stunde
Rappöl	gelbröthlich	orange gelb
Rübsamenöl	blassröthlich	blassgelborange
Leinöl	rothbraun (braust auf)	rothbraun
Schwarzes Senföl	blassröthlich	gelbröthlich
Baumwollensamenöl	dunkelrothorange oder röthlich	blassrothorange oder roth
Hanföl	braun	braunröthlich

Von diesen Oelen werden fest: Mandelöl in $1\frac{1}{4}$ Stunden, Haselnussöl in 1 h, Olivenöl in 1 h, Erdnussöl in $1\frac{3}{4}$ h, Sesamöl in $2\frac{1}{2}$ h, Apricosenöl in $1\frac{3}{4}$ h, Buchenöl in 6 h, Rappöl in 3 h, Rübsamenöl in $3\frac{1}{2}$ h, Baumwollenöl in $1\frac{3}{4}$ h. Die übrigen Oele erstarren bei der Elaidinprobe nicht.

§ 123. Beim Mischen von je 50 CC. Oel mit 10 CC. conc. Schwefelsäure (§ 12) beobachtete Casselmann¹⁾ eine Temperaturerhöhung von 14°

	bei	auf
Leinöl		132—134 ^o
Sonnenblumenöl		92 ^o
Mohnöl		92 ^o
Provenceöl		48 ^o
Mandelöl		59 ^o .

Mit dem Oele aus Paeoniensamen beobachteten Stahre und ich²⁾ eine Erwärmung auf 68° , während Mandelöl auf 48° kam.

§ 124. Ueber das Verhalten einiger Fette gegen die in § 12 genannten Reagentien ist folgendes von Casselmann beobachtet:

	Ca S ²	Schwefelsäure von			Schwefelsäure conc. mit Salpeters. von 1,2		Salpetersäure von	
		1,475	1,530	1,635	mit K ² Cr ² O ⁷	1,180	1,22	
Leinöl	eidottergelbe Emulsion	schmutzgrün	schmutz-dunkelgrün	dunkelgrünbraun	rothbraun	dunkelgrün	gelb	gelb
Sonnenblumenöl	weisse Emulsion	weisse Färb.	weiss kaum bräunl.	weissgelb, in bräunl. übergehend	weissgelb bis röthlich	grün, ins Gelbe übergehend	weiss kaum bräunlich	weiss kaum bräunlich

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1867 H 5 p. 299 und Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 6 p. 479. Siehe auch Chateau, Die Fette. Deutsch von Hartmann, Leipzig 1864. Gerhard.

²⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 14 p. 412 und p. 531 (1879).

	Ca. S ²	Schwefelsäure von			Schwefelsäure conc. mit Salpeters. von 1,2		Schwefelsäure von 1,475 mit K ² Cr ² O ⁷		Salpetersäure von	
		1,475	1,530	1,635			1,180	1,22		
Mohnöl	weisslich-gelbe Emulsion	gelbl. in braun überg. Färb.	gelb, ins schmutz-bräunliche übergeb.	gelb-braun	braun	braun	hellgelb	hellgelb		
Hanföl	ebenso	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	schwarzbraun	schwarzbraun	grünl-gelb	grünl-gelb		
Provenceöl	ebenso	gelb, in grün u. braun überg.	gelb — schmutz-grünlich	schmutz-bräunlich	orange-gelb	dunkelbraun	gelblich	schwach gelb		
Mandelöl	weisse Emulsion	weiss	weiss	weiss, in röthl. u. bräunl. übergehend	röthlich-braun	dunkelgrün, in bräunl. übergehend	weiss	weiss		

Zinnchlorid färbt Leinöl schmutziggelb, dann grün, Sonnenblumenöl weiss, dann bräunlich, Mohnöl grünlich, Hanföl gelblichgrün, Provenceöl hellgelb, Mandelöl kaum gelblich. Zinkchlorid macht beim Erwärmen Leinöl grün, Hanföl schön grün und verändert die Farbe der übrigen Oele nicht wesentlich. Syrupdicke Phosphorsäure giebt mit Lein- und Mohnöl emulsionsartige Massen, mit den übrigen nicht.

Quecksilberoxydnitrat färbt beim Erwärmen Leinöl dunkelgrün bis braunroth, Sonnenblumenöl hellgelb, Mohnöl und Hanföl grün in Braun übergehend, Provenceöl dunkelgelb in Orangeroth übergehend, Mandelöl eidottergelb.

Bieber¹⁾ erhielt mit einer erkalteten Mischung aus gleichen Gewichtsmengen conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, falls er 1 Vol. derselben mit 5 Vol. Oel mengte, mit Mandelöl gelbweisses Liniment, mit Pfirsichkernöl pfirsichblüthrothes, dann dunkelorange, mit Sesamöl blassgelbrothes, dann schmutzig orangerothes, mit Mohnöl und Wallnussöl weisses Liniment. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. lieferte mit Mandelöl blassgelbliches, Pfirsichkernöl rothes, Sesamöl grüngelbes, dann röthliches, Mohn- und Wallnussöl weisses Liniment.

Ueber die Reactionen des Wasserstoffsperoxydes auf Oele machte Hauchecorne Mittheilungen, ohne jedoch die Concen-

¹⁾ Apoth.-Ztg. Jg. 12 Nr. 41 p. 161 (1877). Ueber Wirkung der Salpetersäure auf fette Oele siehe ferner Hauchecorne in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 3 p. 512 (1864), wo aber keine Angaben über die Concentration der anzuwendenden Säure gemacht werden. Langlies räth ibid. B. 9 p. 534 (1870) die Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit $\frac{1}{3}$ Wasser zu mengen, auf einen Th. dieser Mischung 3 Th. Oel zu benutzen und im Wasserbade zu erwärmen. Sesamöl soll so rothe Masse liefern.

tration seines Reagens anzugeben¹⁾. Er bemerkt nur, dass beim Schütteln von 1 Vol. der Lösung von Wasserstoffsperoxyd und 4 Vol. Oel Olivenöl apfelgrün, Mohnöl fleischroth, Sesamöl hellroth, Erdnussöl graugelblich, Bucheckernöl ockergelbroth wird. Austrocknende Oele lassen sich nach Cohné²⁾ von nicht austrocknenden durch Wasserstoffsperoxyd unterscheiden. Erstere sollen rasch durch dasselbe zersetzt werden, so dass sich Fettsäuren abscheiden, letztere nicht.

Mit Salzsäure von 23—24°, in welcher 2% Rohrzucker gelöst waren, sah Basoletto³⁾ Sesamöl (gl. Gew.) röthlich dann kirschroth werden, während Olivenöl sich damit nicht färbt. Zuckerhaltige Salpetersäure nimmt beim Schütteln mit Sesamöl gelbgrüne Färbung an, während das Oel zimmetfarben wird. Baumwollensamenöl wird damit gelb (die Säure blassrosa), Mandelöl und Ricinusöl bewirken keine Farbenveränderung. Vidan⁴⁾ beobachtete, dass Ricinusöl mit gezuckerter Salzsäure orange gelb, Mohnöl gelbbraun, Arachisöl intensiv gelb, Olivenöl gelborange, Rappsöl dunkelbraun, Mandelöl gelborange werde.

Ueber die Verwendung des Antimonchlorides als Reagens für Fette ist Zabłudowski⁵⁾ einzusehen, namentlich aber Walz⁶⁾, welcher beobachtete, dass Olivenöl weissliche, allmählig dunkelgrün werdende Emulsion ohne Temperaturerhöhung, Baumwollensamenöl unter starker Erhitzung chocoladenbraune feste Masse liefert, falls man einige Tropfen des syrupdicken Reagens zu je 2—3 CC. des Oeles bringe.

Conc. Chlorkalklösung (1 Vol.) giebt z. B. beim Schütteln mit Mohnöl (8 Vol.) ein Liniment, von dem sich das Oel später nur schwer wieder trennt. Beim Mandelöl soll dem nicht so sein.

Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew., von der man auf 4—5 Vol. des Oeles 1 Vol. anwendet und mit dem man zum Kochen erhitzt, giebt mit Ricinusöl weisse, Sesam-, Rüb-, Mohn-, Wallnussöl gelblichweisse, Leinöl gelbe flüssige, Olivenöl bräunliche, Hanföl braungelbe starre Mischung⁷⁾. Bei einigen Oelen wie Rapps- und Rüböl können schwefelhaltige Beimengungen vorhanden sein, welche nach Behandlung mit Natron durch Nitroprussidnatrium erkannt werden (blaue oder blauviolette Mischung).

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2 p. 442 (1863).

²⁾ Chem. News Vol. 33 p. 133 (1876).

³⁾ Bullet. dell. soc. Adriat. Jg. 1 p. 178 (1875).

⁴⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 22 p. 30 (1875). Vergl. auch Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 288. Die Zucker-Salzsäurereaction ist übrigens schon 1860 von Camoin empfohlen. Vergl. Choulette „Observations pratiq. de Chim. et de Pharm.“ Fasc. 1 p. 130.

⁵⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 2 p. 233 (1863).

⁶⁾ Amer. Journ. of Pharm. T. 46 p. 25 (1874).

⁷⁾ Vergl. Hager „Untersuchungen“ (1874. Leipzig Günther). B. 2 p. 510.

Ueber Benutzung des Spektroskopes zur Erkennung von Fetten ist Gilmour¹⁾ einzusehen, über Polarisation fester Oele und dergl. Buignet²⁾, über Anwendung der beim Auffallen eines Fetttropfens auf Wasser entstehenden Cohäsionsfiguren Miss Kate Crapf³⁾ und Uloffat⁴⁾.

§ 125. Freie Fettsäuren erkennt man in fetten Oelen nach Jacobson⁵⁾, indem man dieselben mit etwas gepulvertem Rosanilin durchschüttelt und absetzen lässt.

Letzteres soll sich nur dann theilweise lösen und das Oel roth färben, wenn freie Säuren anwesend sind. Rümpler⁶⁾ benutzt zu diesem Zwecke die Eigenschaft des reinen Natriumcarbonates nur bei Gegenwart freier Säuren beim Schütteln mit Fett eine Emulsion zu bilden.

Quantitativ bestimmt Geissler⁷⁾ die in einem Fett gelöste freie Säure, indem er dasselbe mit 2—3 Raumth. Aether verdünnt, mit einer alkoholischen Lösung von Rosolsäure oder Phenolphthalein färbt und mit alkoholischer Kalilösung titrirt.

§ 126. Zur Nachweisung und quantitativen Bestimmung von Cholesterin in Pflanzentheilen extrahirt Hoppe-Seyler⁸⁾ mit Aether, destillirt die Auszüge, siedet den Rückstand einige Stunden mit alkoholischer Kalilauge, verdunstet, nimmt den Rückstand in Wasser auf und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Sollte das bei Verdunstung der Aetherausschüttelungen bleibende Residuum noch nicht reines Cholesterin sein, so wird dasselbe nochmals mit alkoholischer Kalilösung aufgenommen und die Ausschüttelung nach Entfernung des Alkohols etc. wiederholt. Aether nimmt nur dann Fettbestandtheile und Seifen mit auf, wenn es an Alkali fehlt.

Schulze⁹⁾ machte darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart eines Pflanzenwachses, welches bei der Einwirkung von Alkali Alkohole giebt (§ 14), diese Bestimmung ungenau wird, weil die Löslichkeit des Cholesterins in Weingeist beeinflusst wird. S. empfiehlt deshalb das unreine Cholesterin mit Benzoësäure in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen und so in benzoësaures Cholesteryl umzuwandeln.

¹⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 (3 Ser.) p. 981 und Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 362.

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. 40 p. 252 (1862).

³⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 5 (3 Ser.) p. 243 und Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874 p. 291.

⁴⁾ Chem. News Vol. 18 Nr. 473.

⁵⁾ Chem.-techn. Repert. B. 1 p. 84 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 387 (1878).

⁶⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 417 (1870).

⁷⁾ ibid. B. 17 p. 387 (1878).

⁸⁾ Med.-chem. Unters. H. 1 p. 143 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 422 (1866).

⁹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 173. (1878).

Letzteres ist in siedendem abs. Alkohol fast unlöslich und durch denselben von vielen fremden Beimengungen zu befreien. Es kann aus Aether umkrystallisirt und durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wieder zerlegt werden.

Cholesterin ist auch in Petroläther löslich und wird deshalb auch bei der Fettextraction in diesen übergehen, will man eine genaue Bestimmung haben, so wird man aber grössere Mengen des betr. Pflanzentheiles in Arbeit nehmen müssen, weil C. in der Regel nur in kleinen Quantitäten in Pflanzen vorkommt (Beneke erhielt aus 2500 g gelben Erbsen 1,5 g). Das C. ist in Wasser unlöslich; es krystallisirt aus Weingeist in seidenglänzenden Nadeln oder Tafeln (2 und 1 gl.) es schmilzt bei 137° , ist in Alkohollösung linksdrehend ($[\alpha]_D = 36,61^{\circ}$). Beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser wird es roth, mit einer Mischung 4:1 blau und einer 3:1 violett. Verdunstet man C. mit einer Mischung von conc. Salzsäure und Eisenchloridliquor (3:1), so färbt es sich rothviolett, dann blauviolett, Schwefelsäure und Eisenchlorid geben beim Verdunsten ihrer Mischung mit C. einen carminrothen, dann violett werdenden Rückstand¹⁾, den Ammoniak hochroth färbt. Schwefelsäure, mit Cholesterin angerieben, färbt sich mit Chloroform roth.

Dem Cholesterin nahverwandt, wahrscheinlich homolog, ist auch das Phytosterin, welches Hesse in Calabarbohnen entdeckt hat²⁾. Dasselbe zeigt im Ganzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Cholesterin, mit dem es hie und da verwechselt wurde, wirkt aber etwas schwächer linksdrehend ($-34,2^{\circ}$) und schmilzt bei 133° .

Filicin gehört gleichfalls zu denjenigen Pflanzenbestandtheilen, welche mit dem Fett in Petrolätherlösung übergehen. Es wird nun allerdings ein Theil desselben nach Verdunstung solcher Lösungen, sich krystallinisch ausscheiden, aber es bleibt doch bei dieser Gelegenheit ein namhafter Antheil in der Lösung des Fettes zurück. Versuche, welche ich durch Herrn Kruse³⁾ ausführen liess, um, wo möglich, eine quantitative Trennung von Fett und Filicin zu erreichen, blieben leider ohne positives Resultat, da alle Lösungsmittel (Aceton, Essigäther, Aether, schwer siedende Antheile des Petroleum, Schwefelkohlenstoff etc.), mit welchen erstere versucht wurde, beide Substanzen aufnahmen. Auch Versuche durch Kochen mit wässrigen Lösungen kohlensauren Natrons, Filicin und Fett aufzunehmen und dieselben und ebenso Auszüge mit alkalihaltigem Wein-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 173 (1878) u. Ritthausen „Eiweisskörper“ p. 98.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 175 (1878). Ueber Paracholesterin siehe ib. B. 207 p. 229 (1881).

³⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 6 p. 24 (1876). Ueber Filicin siehe auch Luck in den Annal. f. Chem. u. Pharm. B. 54 p. 119 (1851) und Grabowski in Chem. Ctrbl. 1867 p. 469.

geist und dann fractionirt mit Salzsäure zu fällen, blieben erfolglos.

Auch Kosin¹⁾ der Kamalablüthen wird durch Petroläther (namentlich in der Wärme) aufgenommen. Leichter löst es sich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol und in Eisessig. In Alkohollösung wird es durch Eisenchlorid bald roth; auch die Lösung in wässrigen Alkalilaugen färbt sich allmählig roth. Schmelzendes Kali zersetzt Kosin, indem u. A. buttersaures Salz entsteht (auch beim Filicin ist dies der Fall).

Gleiches gilt vom Euphorbon²⁾, welches auch leicht in Aether, Benzin, Chloroform, Aceton, Eisessig löst, nicht aber in wässrigen Alkalien. Es löst sich in conc. Schwefelsäure bräunlich und wird dann durch Salpeter oder Salpetersäure violett gefärbt. Euphorbon schmilzt bei 113—114°. In vielen Eigenschaften scheint ihm das Lactucon oder Lactucerin der Lactucaarten, das Echicerin der Ditarinde, vielleicht auch das Cynanchocerin des Cynanchum Vincetoxicum und acutum ähnlich zu sein.

Helenin ist in Petroläther, Alkohol und Aether leicht löslich, im Wasser auch bei Gegenwart von etwas Alkali unlöslich. Conc. heisse Kalilauge nimmt es auf. Es schmilzt bei 110°, krystallisirt in farblosen Nadeln, löst sich in conc. Schwefelsäure für eine Zeitlang roth. Durch Salzsäuregas soll es gleichfalls roth werden.³⁾

Cumarin ist schon durch seinen charakteristischen melilotartigen Geruch, seine farblosen 2 und 2 gl. Krystallisationen erkennbar. Es ist ausserdem schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es u. A. Kaliumsalicylat (§ 26). Ueber die dem C. nahverwandte Melilotsäure (vergl. Zwenger⁴⁾.)

Styrol zeichnet sich gleichfalls durch seinen aromatischen Geruch aus. Es stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, verwandelt sich bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren in festes Metastyrol. Von Wasser wird es fast gar nicht, leicht von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Mit Chromsäure erhitzt, giebt es u. A. Benzoësäure (§ 26).

Ueber Myroxocarpin siehe Stenhouse und Scharling⁵⁾, über Diosmin Landerer⁶⁾ und Flückiger⁷⁾, über Kämpferid⁸⁾

¹⁾ Flückiger u. Buri im Arch. f. Pharm. 3 R. B. 5 p. 193 (1874).

²⁾ Hesse in d. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 180 p. 352, B. 182 p. 163 (1876), B. 192 p. 193 (1878). Siehe auch Alberti u. Dragendorff in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 2 p. 215 (1863) und Flückiger im N. Jahrb. f. Pharm. B. 29 p. 135 (1868).

³⁾ Siehe Kallen Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 1506 (1873).

⁴⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Suppl. 5 p. 100 (1867).

⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 77 p. 306 (1851) u. B. 97 p. 69 (1856).

⁶⁾ Repert. f. Pharm. B. 84 p. 62.

⁷⁾ ibid. B. 23 (NF.) p. 102 (1874).

⁸⁾ Arch. f. Pharm. B. 19 p. 52 (1828).

Brandes, über Asaron C. Schmidt¹⁾ (dasselbe ist wenigstens in heissem Petroläther löslich), über Angelicin, dessen Identität mit dem Hydrocarotin dargethan worden, siehe Brimmer²⁾, über das namentlich in Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche rothe krystallinische Carotin, welches sich in conc. Schwefelsäure purpurblau löst, auch mit Schwefligsäuregas blau färbt, siehe Aug. Husemann³⁾.

Auch das in manchen Ranunculaceen vorkommende ölige, scharfe Anemonol, welches mit Wasserdämpfen destillirbar ist, aber allmählig in der Wasserlösung sich in krystallinisches, in Petroläther unlösliches Anemonin umwandelt, darf wohl an dieser Stelle genannt werden. Letzteres lässt sich aus Wasserlösungen durch Aether oder Chloroform ausschütteln und theilt mit dem Anemonol die Eigenschaft, Hautreiz hervorzurufen⁴⁾.

Ueber Capsicin und Capsaicin siehe namentlich Thresh⁵⁾, Ueber Amyrin und Bryoïdin siehe Flückiger⁶⁾.

§ 127. Im Petrolätherauszuge wird Kautschouk nur spurweise übergehen und beim Wiederlösen des Petrolätherrückstandes in warmem abs. Alkohol zurückbleiben. Enthält ein Pflanzentheil grössere Mengen kautschoukartiger Substanzen, so wird man diese in dem in Petroläther unlöslichen Rückstande des Untersuchungsobjectes finden. Man lässt den Petroläther aus der zu untersuchenden Substanz verflüchtigen und extrahirt dann entweder mit einer Mischung von 100 Th. frisch rectificirten Schwefelkohlenstoffs und 6—8 Th. abs. Alkohols, oder mit Chloroform. Aus den so erhaltenen Solutionen fällt man den Kautschouk durch grössere Mengen von Alkohol, während etwa mit gelöste Harze durch diesen in den meisten Fällen nicht niedergeschlagen werden. (Siehe auch § 46.)

§ 128. Ueber Glycerinbestimmung (§ 13) siehe Reichardt⁷⁾, desgl. Neubauer und Borgmann⁸⁾. Letztere Autoren machen darauf aufmerksam, dass Aetheralkohol z. B. aus Wein etc. neben Glycerin auch noch fremde Bestandtheile aufnimmt, demnach die Glycerinmenge zu hoch gefunden werden kann. Sie lösen deshalb den Glycerinrückstand nochmals in ca. 10 CC. abs. Alkohols

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 53 p. 156 (1845).

²⁾ N. Repert. f. Pharm. B. 24 p. 665 (1874).

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 117 p. 200 (1861).

⁴⁾ Vergl. Fehling in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 38 p. 278 (1841), Müller, Ch. Ctrbl. Jg. 1850 p. 618 und Erdmann Journ. f. pr. Chem. B. 75 p. 209.

⁵⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 p. 941 und Vol. 7 p. 473 (1876).

⁶⁾ N. Repert. u. Pharm. Jg. 1875 p. 220.

⁷⁾ Arch. f. Pharm. B. 210 p. 408 und B. 211 p. 242 (1877).

⁸⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 442 (1878). Siehe weiter Pasteur in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 58 p. 330 (1864).

auf, fällen fremde Stoffe durch Zusatz der dreifachen Menge Aether aus und verdunsten dann die glycerinhaltige Aetheralkohollösung. Pasteur rath, Glycerin möglichst schnell zu verdunsten, weil es selbst im Vacuum an Gewicht verliere. Vergl. ferner Griessmeier und Clausnitzer¹⁾.

§ 129. Cetylalkohol (§ 14) schmilzt bei 48–49° und löst sich bei 54° in Weingeist von 0,812 spec. Gew. in allen Verhältnissen, Cerotylalkohol schmilzt zwischen 79 und 81°, Melissylalkohol bei 85°. Letzterer ist kaum löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform, wohl aber löslich in diesen Flüssigkeiten, falls sie siedend auf ihn einwirken.

Ueber eine im Wiesenheu vorkommende Substanz, die sie für Ceroten oder für ein „Paraffin“ der Zusammensetzung $C^{20}H^{42}$ halten, berichten König und Kiesow²⁾.

Zur Unterscheidung einiger vegetabilischer Wachsarten, welche in der Technik Verwendung finden, hat Hirschsohn Versuche gemacht³⁾. Er fand, dass Wachs von *Myrica quercifolia* sich in 10 Th. Chloroform bei Siedehitze löst und dass diese Lösung in der Kälte klar bleibt, dass es auch in Aether völlig löslich ist, bei Zimmertemperatur an Alkohol von 95% 16,16%, an Petroläther 53,62% löslicher Bestandtheile verliert und dass sein Alkoholauszug mit weingeistiger Lösung von Eisenchlorid (1:10) einen Niederschlag liefert, welcher auch in der Wärme unlöslich ist.

Wachs einer anderen *Myrica*art zeigte ähnliches Verhalten, nur nahm Alkohol 19,88%, Petroläther 68,70% desselben auf und wurde der Weingeistauszug mit Eisenchlorid schwarz gefärbt.

Wachs aus *Myrica cerifera* gab an Alkohol 7,16%, an Petroläther 41,62% ab, aber Eisenchlorid färbte seinen Weingeistauszug bräunlich.

Wachs aus *Rhus succedanea* (Japanwachs) verhält sich gegen Chloroform wie die vorigen, löst sich aber in Aether nur theilweise auf. An Alkohol giebt es 14%, an Petroläther 69,80% ab. Beim Kochen mit 10 Th. einer alkohol. Kalilösung (1:10) wird es verseift; die mit 100 Vol. Wasser gemischte Seife ist darin völlig löslich (Bienenwachs nur theilweise).

Wachs aus *Aleurites laccifera*. Seine Chloroformlösung trübt sich in der Kälte und seine Alkohollösung liefert mit alkohol. Lösung von Bleiacetat (gesättigt) nach einiger Zeit eine Trübung. Der in siedendem Alkohol unlösliche Antheil dieses Wachses ist pulverig.

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 11 p. 292 (1878) und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 20 p. 58 (1881).

²⁾ ibid. B. 6 p. 500 (1874). Ueber Pflanzenwachse siehe auch Ludwig im Arch. f. Pharm. B. 201 p. 193 (1872).

³⁾ Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 10 p. 749 (1880).

Carnaubawachs verhält sich gegen Chloroform und Alkohol wie das vorige, wird aber durch Bleiacetat nicht getrübt. Seine Aetherlösung (er ist darin theilweise löslich) wird durch Zusatz von Alkohol (95 % Tr.) getrübt. An kaltem Alkohol verliert es 3,25 %, an Petroläther 5,04 %.

Bahiawachs theilt die meisten Eigenschaften mit dem vorigen, wird aber in Aetherauszügen durch Alkohol nicht getrübt. An kaltem Alkohol giebt es 9,70 %, an Petroläther 3,32 % ab.

Ueber Cerosin aus Zuckerrohr siehe Avequin¹⁾, Dumas²⁾ und Lewy³⁾.

Bei der mikrochemischen Analyse wird man das Pflanzenwachs als feste, in Wasser unlösliche, in Aether z. Th. oder ganz auflösliche Ausscheidung an der Oberfläche der Zellen wahrnehmen. Ueber Pflanzenwachs siehe auch § 145.

§ 130. Zur Bestimmung der Oelsäure in Fetten hat Oudemans⁴⁾ ca. 10 g Fett mit Kali verseift, die Fettsäuren aus der klaren Seife wieder durch Schwefelsäure abgeschieden, mit Wasser abgewaschen, mit überschüssigem Natriumcarbonat gemengt und ausgetrocknet. Der Rückstand wurde mit abs. Alkohol mehrmals ausgekocht, der Auszug heiss filtrirt, mit etwas Wasser gemischt und mit überschüssigem Bleiacetat versetzt. Die gefällten Bleisalze wurden getrocknet und von ihnen ein gewogener Theil durch Auskochen mit Aether vom ölsauren Blei befreit. Letzteres wurde nach Verdampfen des Aethers getrocknet, gewogen und aus ihm die Oelsäure berechnet.

Eine Reindarstellung der Leinölsäure war bisher nicht möglich, weil dieselbe frei an der Luft noch schneller und leichter oxydirt wird, wie in ihrer Glycerylverbindung. Bei seiner Untersuchung des Leinöles erreichte Mulder eine annähernde Mengenbestimmung der Leinölsäure, indem er diese in Gemeinschaft mit Oel-, Palmitin- und Myristinsäure aus der Seife abschied, das Säurengemenge in Alkohol löste, nach vorsichtigem Eindampfen die beiden letzterwähnten Säuren auskrystallisiren liess und endlich das Gemenge von Oel- und Leinölsäure in ein Bleipflaster umwandelte. Letzteres wurde so oft wiederholt in Aether gelöst und durch Verdunstung an der Luft wieder abgeschieden, bis zuletzt alles Bleisalz in Aether löslich blieb. Es wurde also hier davon Gebrauch gemacht, dass leinölsaures Blei in Aetherlösung oxydirt und dass das entstehende Product in Aether unlöslich wird, während ölsaures Blei auch nach längerer Einwirkung von Luft für Aether löslich bleibt⁵⁾.

¹⁾ Annal. d. Chim. et de Phys. T. 75 p. 218.

²⁾ ib. p. 238 und Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 37 p. 170 (1841).

³⁾ Annal. d. Chim. et de Phys. (N. Ser.) B. 13 p. 451.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. B. 99 p. 407 (1877).

⁵⁾ Vergl. Zeitschr. f. Chem. B. 2 p. 452 (1866) und Schüler im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1857 p. 155.

Für die Laurinsäure bemerkt Oudemans, dass sie sich recht gut mit Wasserdämpfen abdestilliren lässt, was mit der Myristin- und Oelsäure nicht der Fall ist. (§ 15.) (Im Vacuum kann man Myristin- und andere Fettsäuren wohl destilliren.)

Zur Trennung von Oel- und Stearinsäure benutzt David ¹⁾ die Fällbarkeit letzterer aus alkoholischer Solution durch Eisessig (1 Raumth. auf 3 Raumth. Weingeist von 95 %). Die Fällung der Oelsäure erfolgt noch nicht, wenn auf 3 CC. solcher Lösung 2,2 CC. eines Gemisches von gleichem Vol. Wasser und Eisessig verbraucht wurden (wohl aber bei 2,3 CC. desselben). Stearinsäure wird bei obigem Verhältniss schon völlig niedergeschlagen. Siehe auch §§ 16 und 131.

§ 131. Ueber Trennung von fetten Säuren und Harzen namentlich in Hinblick auf die Seifenanalyse arbeiteten Jean ²⁾ und Barfoed ³⁾. Ich entnehme aus letzterer Arbeit, die sich besonders mit Trennung der Fettsäuren von Coniferenharzen, welche ja auch z. Th. in Petroläther löslich sind, beschäftigt, folgendes:

a) Stearin- und Palmitinsäure sind zwar in heissem Weingeist von 70 % löslich, scheiden sich aber bei 24stündigem Stehen in der Kälte ab; Coniferenharz (Abietinsäure) ist in 10 Th. kalten Weingeistes von angegebener Stärke löslich, scheidet sich aber auf Zusatz salzsäurehaltigen Wassers ab.

b) Kocht man das Gemenge obiger Fettsäuren und des Harzes mit einer Mischung aus 7 Vol. 30procentigen Weingeistes und 1 Vol. wässriger Natriumcarbonatlösung (1:3), so lösen sich Harz und die beiden Fettsäuren. Beim Erkalten scheidet sich die Seife der letzteren wieder aus, die des Harzes nicht. Man kann abfiltriren, mit weingeistiger Sodalösung auswaschen, aus dem Niederschlage die Fettsäuren durch Salzsäure abscheiden, aus dem Filtrate durch Uebersättigung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether das Harz gewinnen.

c) Aus einer heissbereiteten Lösung in Weingeist von 80 % wird durch alkoholische Chlorcalciumlösung (1 zu 15 Weingeist von 80 %) nach dem Abkühlen das Kalksalz der beiden Fettsäuren gefällt, nicht das des Harzes.

d) Werden Stearin-, Palmitin- und Harzsäure in Natron gelöst, getrocknet, gepulvert und mit einer Mischung von 1 Vol. Weingeist von 98 % und 5 Vol. Aether behandelt, so geht nur das Natronsalz des Harzes in Lösung.

Ist Oelsäure zugegen, so wird die in a) und b) besprochene

¹⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 622 (1879).

²⁾ Polyt. Journ. B. 207 (1873).

³⁾ Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 20 (1875), vergl. auch Gottlieb, Poliz. chem. Skizzen, Leipzig 1853 und Sutherland in den Chem. News, Jg. 1866 Nr. 359 p. 185.