Baumwolle und Faserstoffe.

Baumwolle, Ausfuhr 1910 = 5200 kg. Sanseviera-Faser, von Sanseviera Ehrenbergii, Ausfuhrmengen nicht bekannt.

Sokotra.

Von der brit. Inselgruppe Sokotra, 370 km südl. von Arabien und 240 km östl. vom Kap. Guardafui, zwischen 12°, 19′—12° 45′ nördl. Br. und 53° 23′—54° 36′ östl. L., ist die Insel Sokotra selbst etwa 140 km lang, 30—38 km breit, 3579 qkm groß und zählt etwa 12 000 Einwohner. Die Flora der Insel ist im Süden gleich der afrikanischen oder der von Arabien, im Westen herrscht Wüstenvegetation, im Osten ist Gebirge mit üppiger Vegetation. Die Insel liefert die sog. Sokotra-Aloë, gewonnen von Aloe Perryi Baker, an der Somaliküste und auf der Insel Sokotra. Die Droge geht von Aden nach Bombay und Madras und wird von hier reexportiert, doch nur nach dem fernen Osten, nicht nach Europa.

Ausfuhr aus Bombay 1911 = 367 cwts, aus Madras 1911/12 = 172 cwts.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der königlichen ungarischen Universität Kolozsvár.

Ueber das Kardobenediktenkrautöl. (Cnicus Benedictus L.)

Von Dr. Áron Ferenez.

Der zur Familie der Korbblütler gehörige *Cnicus Benedictus* L., bekannt unter den Namen Bernhardinerkraut, Kardenbenedikt, Spinnendistel, wächst wild und wird kultiviert. Die Pflanze wächst wild in Südeuropa (Griechenland, Spanien), außerdem in Syrien, Persien und im Transkaukasus. Kultiviert wird sie besonders in Deutschland, um Jenalöbnitz, Helderungen, im Harz, in Thüringen. In letzterer Zeit ist ihre Kultur auch bei uns schön in Aufschwung gekommen.

Der *Cnicus Benedictus* ist eine einjährige, der Distel ähnliche, 25—40 cm hohe Pflanze. Seine Blätter sind länglich lanzettlich mit tiefen buchtigen Einschnitten, teilweise in geflügelten Blattstiel übergehend; sie sind stachelspitzig. Die Blattflächen sind behaart. Die gelbe Blüte ist von Kelchblättern umhüllt. Die ovalen, schuppenartig stehenden, zurückgebogenen Blätter des Kelches enden in Stacheln und sind spinnwebig behaart. Die Randblüten haben einen dreispaltigen Saum und sind steril; die mittleren, hermaphroditen Blüten haben einen fünfspaltigen Saum. Der Same ist endospermfrei, länglich, schön gerippt; der obere Teil trägt eine zehnfach gekerbte Krone und einen zweireihigen Haarkranz.

Die frische Pflanze fühlt sich klebrig an, und wenn wir nachher die Hand an die Zunge bringen, spüren wir einen stark bitteren Geschmack, welcher von der in der Pflanze befindlichen, Cnicin genannten Substanz herrührt.

In der deutschen Arzneikunde heißt die Pflanze offiziell *Herba Cardui Benedicti.* Als Heilpflanze wird sie zur Blütezeit (Juli-August) gesammelt, die blühenden Zweige, oder die Blätter, oder die Blütenkörbe ohne Stiel. Fünf Teile frischer Pflanzen geben einen Teil getrockneter. Als Amaricans wirkt sie magenstärkend. Aus der getrockneten Pflanze wird das *Extractum Cardui Benedicti* bereitet, das zur Herstellung von Pillen verwendet wird. Auch läßt sich aus der trockenen Pflanze ein Drittel wässeriges und ein Siebentel alkoholisches Extrakt herstellen. Ferner wird aus der Pflanze ein Absud bereitet im Verhältnis von 7—10 : 100. Wenn der Staub der Pflanze oder eine größere Menge irgendeines ihrer Präparate in den Magen gelangt, erzeugt dies Uebelkeit und Erbrechen. Ihren Namen *Carduus Benedictus*[1]) erhielt die Pflanze im 16. Jahrhundert.

Nach Hagers[2]) Bericht zufolge enthält sie 0,20% Cnicin oder Centaurin, $C_{42}H_{56}O_{16}$, nadelförmige Krystalle, außerdem 5% harzigen Stoff, 13% Schleim und Gummi, 0,30% ätherisches Oel, 20% bitteren Extraktstoff, 2,5% Kaliumacetat, 5% Calcium- und Kaliumnitrat, 1,6% Calciummalat, 3,4% Calciumsulfat, 37,5% Holzfaser mit Albumin und 8,5% Wasser.

Der Same des *Cnicus Benedictus* hat einen reichen Oelgehalt. Zum Zwecke der Oelgewinnung hat sich Béla Páter[3]), Direktor der landwirtschaftlichen Akademie zu Kolozsvár, damit befaßt. Nach seinen Angaben enthält der Same 24,4—28,3% fettes Oel, von welchem 14,83% kalt ausgepreßt werden kann. Bisher ist das Samenöl des Cnicus Benedictus noch nicht untersucht worden. Nun wurde aus dem auf dem Arzneipflanzenversuchsfeld der landwirtschaftlichen Akademie zu Kolozsvár gezogenen Samen eine größere Menge Oel gepreßt, und hat mir Páter davon zu Versuchszwecken überlassen.

Das kalt ausgepreßte Oel ist geschmack- und geruchlos, schön hellgelb und dem Sesamöl ähnlich. Auch das warm ausgepreßte Oel hat weder Geschmack noch Geruch, ist aber von dunkelbrauner Farbe. Beide Oele sind an der Luft halbtrocken. In Aether, Essigsäure, Benzol, Chloroform ist das Oel gut lösbar. Zur Untersuchung beziehungsweise Analysierung habe ich zuerst durch Ermittelung der physikalischen und chemischen Konstanten Angaben gewonnen; sodann war ich bestrebt, die Zusammensetzung der Fettsäuren zu bestimmen. Zur Feststellung der physikalischen Konstanten bin ich nach den gewohnten Methoden verfahren; zur Feststellung der Säure und der Jodzahl habe ich das in der III. Ausgabe des Ungarischen Arzneibuches vorgeschriebene Verfahren angewandt.

---

[1]) O. Anselmino-Gilg: Kommentar zum Deutschen Arzneibuch 5, I. Bd., 655.

[2]) Hager's Handbuch der Pharmaceut. Praxis I., 864.

[3]) Természettudományi Közlöny 1917, Heft 675—676.

Was die Trennung der Fettsäuren betrifft, so habe ich nach verschiedenen Methoden Versuche angestellt. Zuerst mit den älteren, mit Varrentrapps[1]) Aether-Bleisalz-Methode und der häufig angewandten Farnsteiner'schen[2]) Benzol-Bleisalz-Methode. Das Wesentliche der beiden Methoden ist, daß die zu Bleisalz gewordenen Fettsäuren nach Varrentrapp mit Aether, nach Farnsteiner mit Benzol aufgelöst werden. Die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren lösen sich in Aether sowohl wie in Benzol, die Bleisalze der festen Fettsäuren dagegen bleiben ungelöst zurück.

Die Bremer'sche[3]) Methode beruht auf den vorigen; nur wird das verseifte Oel nach Neutralisierung mittels Zinkacetat in Salz verwandelt. Das Zinksalz wird in Aether aufgelöst; nach Abkühlung der Aetherlösung bleiben die ölsauren Salze in der Lösung, während die Zinksalze der festen Fettsäuren ungelöst bleiben. Bei dieser Methode scheiden sich die festen Fettsäuren unvollständig aus, insofern als die Ausscheidung mit viel Oelsäure gemischt vor sich geht. Dies bemerkten wir bei Bestimmung der Jodzahl.

Da es mir mit dem obigen Verfahren nicht gelungen ist, die Fettsäuren zu trennen — vermutlich weil ich zur einmaligen Verarbeitung nur 10 g Oel verwenden konnte — mußte ich mich einer anderen Methode zuwenden.

Durch die Vereinigung der Partheil-Ferie'schen[4]) und der Farnsteiner'schen Methode erreichte ich das gewünschte Ziel.

Die Partheil-Ferie'sche Methode ist besonders in Fällen zu benützen, wo außer dem Stearin-Palmitinöl oder den Linol-Linolensäuren auch Myristin- und Laurinsäuren vorhanden sind. Die Trennung geschieht in Gestalt von Lithiumsalz.

Bei dem nach den vereinigten Methoden von Partheil-Ferie und Farnsteiner angewandten Verfahren fand ich im Cnicus Benedictus-Oel ungesättigte und gesättigte Fettsäuren in folgendem Verhältnis:

a) ungesättigte oder flüssige Fettsäuren ... 89,80%
b) gesättigte oder feste Fettsäuren 3,68%

Im ferneren bemühte ich mich, die ungesättigten Fettsäuren abzuscheiden.

Die Abscheidung der ungesättigten Fettsäuren kann durch Bromierung geschehen. Die Oelsäure kann zwei Atome Brom, $C_{18}H_{34}O_2Br_2$, die Linolsäure vier Atome, $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, und die Linolensäure sechs Atome, $C_{18}H_{30}O_2Br_6$, addieren. Das ölsaure Dibromid ist ein flüssiger, das linolsaure Tetrabromid ein bei 113—114° schmelzbarer krystallischer Körper, während das linolensaure Hexabromid eine bei 177° schmelzende Verbindung ist.

---

[1]) Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette und Wachsarten, V., 174.
[2]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, I., 390.
[3]) Forschungsberichte: Ueber Lebensmittel usw. IV. Jahrg., 1897, 6.
[4]) Arch. d. Pharm. 241. Bd., 545, 1903.

Wenn diese Verbindungen nebeneinander vorkommen, können sie nach der Bromierung durch Petroleumäther voneinander getrennt werden. Das ölsaure Dibromid ist durch Petroleumäther gut lösbar. Das Tetrabromid löst nur heißer Petroleumäther auf, aus dem bei 0° die Verbindung herauskrystallisiert, während das Dibromid, wenn es vorhanden ist, in der Lösung bleibt. Das Hexabromid ist von den vorigen zwei Bromidverbindungen trennbar, da es in Aether, Alkohol und Essigsäure nicht lösbar ist.

Die hergestellten Bromidverbindungen habe ich im Verlauf der Untersuchungen nach Bedford[1]) mit Zink und Alkohol reduziert, indem ich ein paar Tropfen Platin-Chloridlösung als Katalysator benützte. Sodann habe ich aus der Jodzahl der Oelsäuren, mit Beachtung des Schmelzpunktes beim Tetrabromid, ihre Identität festgestellt.

Nach den Angaben der Analyse besteht die ungesättigte Fettsäure des Cnicus Benedictus aus:

ca. 74% Oelsäure,
ca. 26% Linolsäure.

Bei der Trennung der festen oder gesättigten Fettsäuren habe ich neben den Heintz[2])-Peba l[3])-Methoden zur Ausführung der quantitativen Bestimmung die Hehner- und Mitschel-[4]) sowie die Kreis- und Hafner[5])-Methoden benützt, nach welchen die Zusammensetzung der gesättigten Fettsäuren folgende ist:

40% Stearinsäure,
60% Palmitinsäure.

Zur Herstellung der unverseifbaren Substanz habe ich mich der Böhmer'schen[6]) Methode bedient.

Experimenteller Teil.

Das Cnicus Benedictus-Oel hat folgende physikalischen und chemischen Konstanten:

Spezifisches Gewicht 15° C.	0,9262
Säurezahl	1,2
Brechungsindex	1,47178
Verseifungszahl	191
Jodzahl	141
Hehner-Zahl	95,75
Reichert-Meißl-Zahl	2,53
Polenske-Zahl	0,60
Unverseifbare Substanzen	0,66
Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren	146

[1]) Bedford: Dissertation, Halle 1906.
[2]) König: Unters. v. Nahr.- u. Genußm. u. Gebrauchsg. III. Bd., I. Teil, 394.
[3]) Ann. d. Chemie 91, 138.
[4]) König: III. Bd., I. Teil, 395.
[5]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903.
[6]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898.

Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren.

Nachdem die Varrentrapp'sche und die Farnsteiner'sche Methode nicht zum Ziel geführt, gelangte ich mit den kombinierten Methoden Partheil-Ferie und Farnsteiner zu dem Resultat, welches ich im folgenden mitteile.

10 g Carduus Benedictus-Oel werden mit 150 ccm alkoholischem ½-N.-Kalihydrat verseift. Die Seife wird mit 50%igem Alkohol auf 1000 ccm verdünnt. Das überschüssige Kalihydrat wird mit verdünnter Essigsäure, welcher Phenolphthalein beigefügt ist, neutralisiert. Zu der Lösung geben wir 10%ige Lithiumacetatlösung, worauf sich die Salze der festen Fettsäuren ausscheiden. Den Erlenmeyer-Kolben, in dem die Fettsäuren ausgeschieden sind, stellen wir in Wasser von 60° Temperatur, bis sich der entstandene Niederschlag auflöst. Nach Auflösung des Niederschlags lassen wir den Inhalt des Kolbens bei geringerer Temperatur stehen, bis sich die festen Fettsäuren in Gestalt von Lithiumsalz von neuem aus der Flüssigkeit abscheiden. Durch rasches Filtrieren trennen wir die Lösung vom festen Salz; das im Filter gebliebene Salz spülen wir mit 50%igem Alkohol ab. Zu dem alkoholischen Filtrat, in dem sich die Lithiumsalze der flüssigen Fettsäuren befinden, geben wir 10 g in 50%igem Alkohol aufgelöstes krystallinisches Bleiacetat, worauf ein Niederschlag entsteht. In einem Vakuum-Destillierapparat wird der Alkohol vom Niederschlag abdestilliert. Das im Kolben zurückgebliebene Bleisalz wird wiederholt mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und in Benzol aufgelöst. Die Benzollösung gießen wir in einen größeren Scheidetrichter um und zerlegen sie durch öfteres Schütteln mit 10%iger Salzsäure. Im Benzol bleiben gelöst die flüssigen Fettsäuren, die wir durch öfteres Auswaschen mit Wasser von der überschüssigen Salzsäure und dem entstandenen Bleichlorid reinigen. Die Benzollösung wird in einen vorher abgewogenen dickwandigeren Erlenmeyer-Kolben gegossen und das Benzol im Vakuum abdestilliert.

Die Menge der so gewonnenen hellgelben ungesättigten Fettsäure beträgt 8,9802 g, welche 89,80% entsprechen. Jodzahl: 146.

Die ziemlich hohe Jodzahl läßt darauf schließen, daß höhere Oelsäuren vorhanden sind, welche zwecks weiterer Untersuchung die Trennung der Oelsäuren notwendig machen.

Die weitere Untersuchung des Lithiumsalzes der festen Fettsäure geschieht nach Partheil-Ferie. Die feste Fettsäure kann eine Palmitinsäure-Stearin-Myristin-Laurinsäure-Mischung sein. Wir kochen das Salz mit 200 ccm absolutem Alkohol und kühlen es dann ab. Den im Alkohol unlösbaren Teil trennen wir durch Filtrieren. Wenn sich im Salz myristinsaures oder laurinsaures Lithium befindet, so lösen sich diese auf, während das der Palmitin- und Stearinsäure unaufgelöst bleibt. Wenn wir den Alkohol aus der alkoholischen Lösung abdestillieren, erhalten wir das Salz des Myristinsäure- und Laurinsäure-Lithiums. Die auf diese Weise getrennten Lithiumsalze kochen wir einzeln mit 10%iger Salzsäure bis zur Zersetzung und

lösen sie dann in Benzol. Von letzterem waschen wir die überschüssige Salzsäure und destillieren es im Vakuum. Von der geringen Menge der so gewonnenen Fettsäuren schmelzen diejenigen, deren Lithiumsalz in Alkohol löslich war, bei 50°; der Schmelzpunkt der Fettsäure, die aus dem in absolutem Alkohol meistens unlösbaren Lithiumsalz gewonnen wird, ist 57° C.

Das wenige in absolutem Alkohol aufgelöste feste Lithiumsalz, dessen Schmelzpunkt nach der Zerlegung mit Salzsäure 50° C. war, bestand aus einer Mischung von Oelsäuren, Palmitin- und Stearinsäure.

Trennung der ungesättigten Fettsäuren.

Wir lösen 17,2085 g flüssige Fettsäure in 170 g konzentrierter Essigsäure. Die Lösung kühlen wir auf + 5° C. ab. Unter fortwährendem Umrühren oder Schütteln geben wir tropfenweise in konzentrierter Essigsäure gelöstes Brom hinzu (1 Teil Brom in 2 Teilen konzentrierter Essigsäure gelöst), solange, bis das Brom im Ueberschuß ist. Schon während der Bromierung scheidet sich eine feste Bromverbindung aus. Die bromierte Mischung lassen wir gut abgekühlt bei + 5° C. sechs Stunden lang stehen. Nach der gegebenen Zeit trennen wir die feste Bromverbindung durch Abfiltrieren mit der Luftpumpe von dem flüssigen Teil. Die im Filter gebliebene Substanz waschen wir solange mit einer größeren Menge Wasser, bis wir den Geruch der Essigsäure nicht mehr spüren; dann spülen wir sie mit ca. 50—80 ccm 50%igem Alkohol ab. Die Substanz wird zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das Filtrat zusammen mit dem Waschwasser wird mit ca. 5 Liter Wasser verdünnt, damit sich die in der Lösung befindlichen Dibromid- und die wenigen Tetrabromid-Verbindungen ausscheiden. 1—2 Tage lang lassen wir es gut verschlossen stehen, dann filtrieren wir die ausgeschiedenen Substanzen ab. Auch diese werden solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis sich der Geruch der Essigsäure nicht mehr bemerkbar macht. Zwischen Filtrierpapier getrocknet, wird die ausgewaschene Substanz mit der vorigen trockenen Substanz zusammen in einen vorher abgewogenen Erlenmeyer-Kolben getan. Hierauf gießen wir nun Petroleumäther dazu (35—50° Siedepunkt), kochen sie auf, wobei dann die ölsaure Dibromid-Verbindung und die geringe Menge Tetrabromid sich lösen. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt, worauf sich das Tetrabromid aus der Lösung abscheidet. Die Petroleumäther-Dibromidlösung filtrieren wir und kochen das Tetrabromid noch einmal, allenfalls zweimal, mit Petroleumäther aus, um es völlig vom Dibromid zu reinigen. Die im Kolben zurückgebliebene Tetrabromid-Verbindung wird gewogen.

Aus der vereinigten Petroleumätherlösung destillieren wir im Vakuum-Destillierapparat den Petroleumäther und bestimmen durch Abwägen das Dibromid. Bei dieser Bestimmung erhielt ich 9,7264 g Tetrabromid- und 19,717 g Dibromid-Verbindung.

Schmelzpunkt des Tetrabromid: 114° C. Nach Farnsteiner 114—115° C.

Reduktion des linolsauren Tetrabromid und des ölsauren Dibromid mit Zink und Alkohol[1]).

5 g linolsaures Tetrabromid werden mit 20 g feingeriebenem Zink, 60 ccm 96%igem Alkohol und einigen Tropfen Platinchloridlösung im Wasserbad in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben bis zur Vollendung der Reduktion gekocht. Die alkoholische Lösung wird vom Zink abfiltriert und das im Filter zurückgebliebene Zink mit Alkohol abgewaschen. Die Hälfte des Alkohols verjagen wir im Vakuum, nachher behandeln wir es mit verdünnter Schwefelsäure. Die frei gewordene Linolsäure lösen wir mit Aether auf, und nachdem wir den Aether mit destilliertem Wasser ausgewaschen, wird er abgedampft. Die zurückgebliebene Linolsäure wird mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Abdampfen des Alkohols, und nachdem die Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt worden, lösen wir die reine Fettsäure mit Aether auf. Die Aetherlösung wird durch Auswaschen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit und dann die Aether-Linolsäurelösung mit Natrium sulfuricum entwässert. Nach Abdampfen des Aethers ist die zurückgebliebene Linolsäure dickflüssig, von gelber Farbe.

Jodzahl: 176. Berechnete Jodzahl: 181,8.

Dem Schmelzpunkt des Tetrabromids zufolge und in Anbetracht der Jodzahl können wir also sagen, daß die Tetrabromid-Verbindung eine linolsaure Verbindung ist.

Das ölsaure Dibromid habe ich auf dieselbe Weise reduziert wie die Tetrabromid-Verbindung. Die reduzierte Fettsäure ist ölartig, von gelblich-rötlicher Farbe. Ihre Jodzahl: 111. Die berechnete Jodzahl der Oelsäure: 90. Die Jodzahl der aus dem Carduus Benedictus gewonnenen Oelsäure ist aus dem Grunde höher als die berechnete, weil sie aller Wahrscheinlichkeit nach der unvollständigen Trennung wegen mit etwas Linolsäure vermischt war.

Die Trennung der festen Fettsäuren.

Fraktionierte Krystallisation.

Die festen Fettsäuren versuchte ich durch fraktionierte Krystallisation zu trennen. 5 g bei 57° schmelzende Fettsäure lösen wir in 75 g absolutem Alkohol. Eine Nacht hindurch lassen wir sie bei 0° stehen. Die abgeschiedene Fettsäure filtrieren wir schnell ab, spülen sie mit etwas Alkohol und trocknen sie. Das Filtrat wird auf 60 g abgedampft und wieder eine Nacht bei 0° stehen gelassen. In derselben Weise verfahren wir mit den ausgeschiedenen Krystallen, und nach jeder Krystallausscheidung engen wir das Filtrat seinem ursprünglichen Gewicht entsprechend um 15 g ein. So erhalten wir fünf Fraktionen, deren Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt wir bestimmen und deren Molekulargewicht wir durch Titration mit $^1/_{10}$-N.-Kalihydrat feststellen.

---

[1]) Bedford: Dissert., Halle 1906; Arch. d. Pharm. 249, 1911.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Molekulargewicht
Fraktion I:	60—61° C.	57,5°	271
„ II:	56°	53°	264
„ III:	55°	53°	260
„ IV:	55°	52°	259
„ V:	56°	51°	256

Wie die Resultate zeigen, läßt sich weder aus dem Schmelzpunkt noch aus dem Molekulargewicht ein Schluß auf die Natur der Fettsäuren ziehen. Der allmählich herabsinkende Schmelzpunkt weckte den Verdacht, daß die Fettsäure nicht rein sei, weshalb ich einige Zentigramm aus der I. und II. Fraktion vermengte und daraufhin untersuchte, ob die feste Fettsäure nicht etwa ungesättigte Fettsäure enthalte. Die Jodzahl der untersuchten Fettsäure war 2, was bewies, daß der wechselnde Schmelzpunkt durch ungesättigte Fettsäure verursacht sein konnte. Nachdem ich die feste Fettsäure von neuem mit Kalihydrat verseift hatte, fällte ich sie mit Lithiumacetat und wiederholte das schon einmal durchgeführte Partheil-Ferie'sche Trennungsverfahren. Die Fettsäure schmolz bei 60—61° C. Ihr Molekulargewicht: 268.

Indem ich die gesättigte Fettsäure von der ungesättigten reinigte, stieg der Schmelzpunkt und auch das Molekulargewicht. Aus dieser Fettsäuremischung bestimmte ich nach Hehner und Mitschel die Stearinsäure, welche ich als 52%ig erkannte; Molekulargewicht: 284.

Bei weiteren Versuchen habe ich die Heintz'sche Methode angewandt. Da bei der Heintz'schen Methode der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren nicht genügend mit dem Schmelzpunkt der Palmitin- und Stearinsäure übereinstimmte, dehnte ich meine Untersuchungen auch auf die Daturinsäure aus, deren Schmelzpunkt unter dem der Palmitinsäure, deren Molekulargewicht jedoch zwischen dem der Palmitinsäure und Stearinsäure steht.

Die Untersuchungen auf Daturinsäure führte ich nach dem Partheil'schen Verfahren durch, bei welchem wir fünf Fraktionen erhielten.

Fraktion I:	Schmelzpunkt	62°
„ II:	„	62°
„ III:	„	63°
„ IV:	„	63°
„ V:	„	62°

Die annähernd gleichen Schmelzpunkte der Fettsäuren bieten nur geringen Stützpunkt bezüglich ihrer Zusammensetzung; nur eines scheint erwiesen: daß Daturinsäure nicht vorhanden ist.

Aus der Heintz'schen Untersuchungsmethode, sowie aus den Resultaten der fraktionierten Krystallisation ersehen wir, daß die untersuchte Fettsäure höchstwahrscheinlich aus einer Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure besteht.

Bestimmung der Stearinsäure nach Hehner und Mitschel[1]).

Zur Bestimmung der Stearinsäure ist die Vorschrift von Hehner und Mitschel anwendbar. Das Verfahren beruht darauf, daß aus stearinsäurehaltigem Methyl-Alkohol, dessen spezifisches Gewicht 0,8183, sich bei 0° die überschüssige Stearinsäure quantitativ abscheidet, während die Palmitinsäure in der Lösung bleibt.

Bevor ich die Methode selbst mitteile, beschreibe ich den zum Verfahren nötigen Apparat.

Wir brauchen ein mit einem Deckel versehenes irdenes Gefäß, das wir in ein weiteres Metallgefäß stellen können. Den Zwischenraum füllen wir mit Eis. Zur ferneren Isolierung wird das Metallgefäß in eine weite Kiste gestellt; den Raum zwischen dem Gefäß und der Kiste füllen wir mit Sägemehl aus. Sodann biegen wir ein Glasrohr von 6 mm Durchmesser zweimal rechtwinklig so, daß das eine Ende des Glasrohres auf den Grund des in das Tongefäß zu stellenden Kolbens reicht, das andere Ende durch Einfügung einer ziemlich weiten Flasche mit einer Luftpumpe verbunden werden kann. Das ins Tongetäß reichende Ende wird glockenförmig gestaltet und eine dichte Leinwand als Filter daran befestigt. Mittels dieses Apparates führen wir die Bestimmung aus wie folgt:

Zuerst bereiten wir bei 0° eine gesättigte methylalkoholische Lösung. Zu diesem Zweck lösen wir 3 g Stearinsäure in 1 Liter Methylalkohol vom spezifischen Gewicht 0,8183. Wir lassen sie bei 0° eine Nacht in dem vorhin beschriebenen Apparat stehen, währenddessen sich die überschüssige Stearinsäure abscheidet. Nach Herstellung der gesättigten Lösung schreiten wir zur Bestimmung der Stearinsäure.

In 100 ccm mit Stearinsäure gesättigter Lösung lösen wir 0,4062 g feste Fettsäure von 266,96 Molekulargewicht. Den verschlossenen Kolben lassen wir auf 0° eine Nacht hindurch ca. 12—14 Stunden lang in dem oben beschriebenen Apparat stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird der Methylalkohol mittels des Saugapparates abgepumpt und die im Kolben gebliebenen Krystalle dreimal mit je 10 ccm 0°igem gesättigten Stearinsäure-Methylalkohol abgespült. Die Krystalle trocknen wir bei 100° bis zum ständigen Gewicht. Auf diese Weise erhalten wir 0,2292 g Substanz, deren Schmelzpunkt 65° ist. Da dieser Schmelzpunkt nicht mit dem der Stearinsäure übereinstimmt, lösen wir die Substanz von neuem in 100 ccm gesättigtem stearinsauren Methylalkohol und lassen sie eine Nacht bei 0° stehen. Von den abgeschiedenen Krystallen wird der Methylalkohol in der vorigen Weise abgepumpt und die Krystalle zweimal mit je 10 ccm 0°igem gesättigten Stearinsäure-Methylalkohol abgespült und, bei 100° getrocknet, gewogen. Dann erhalten wir 0,1724 g Substanz, deren Schmelzpunkt 68° ist. Die 0,01 g Korrektur in Betracht gezogen, beträgt die gewonnene Stearinsäure 0,1624 g, was 40% Stearinsäure ent-

[1]) König: Unters. v. Nahr.-, Genußm. u. Gebrauchsg., III. Bd. I. Teil, 395.

spricht. Molekulargewicht: 282,62. Das berechnete Molekulargewicht: 284. Schmelzpunkt: 70°. Es ist eine unbestreitbare Tatsache, daß die gewonnene Substanz Stearinsäure ist. Hiermit betrachte ich das Vorhandensein und die Quantität der Stearinsäure als durch Untersuchung und Resultat bewiesen.

Bestimmung der Palmitinsäure.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen habe ich getrachtet, die Menge der Palmitinsäure zu bestimmen. Dies geschieht nach der Kreis- und Hafner'schen[1]) Methode. Kreis und Hafner haben durch ihre Untersuchungen festgestellt, daß 100 ccm 94,4%iger (Volumenprozent) Alkohol bei 0° aus der Stearinsäure 0,12025 g, aus der Palmitinsäure 0,515 g auflösen.

Zur Bestimmung der Palmitinsäure lösen wir 2 g bei 57° schmelzende Fettsäure von 266,96 Molekulargewicht in 400 ccm 94,4%igem Alkohol auf und lassen sie eine Nacht bei 0° stehen. Während dieser Zeit scheidet sich die überschüssige Stearinsäure aus. Nun filtrieren wir die Flüssigkeit von der Stearinsäure ab. Den vorhergehenden Angaben zufolge sind etwa 0,4809 g Stearinsäure in der Lösung geblieben. Zur Trennung der Stearinsäure vermischen wir die Lösung mit der alkoholischen Lösung einer entsprechenden Menge Magnesiumacetat, und nachdem wir die Hälfte des Alkohols abgedampft haben, lassen wir sie einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehen. Während dieser Zeit scheidet sich die Stearinsäure in Gestalt von Magnesiumsalz ab. Von dem abgeschiedenen Magnesiumstearat filtrieren wir den Alkohol ab, geben etwas Kalihydrat dazu und destillieren den Alkohol ab. Die gewonnene trockene Substanz zerlegen wir mit Salzsäure, lösen sie in Aether; die Aetherlösung waschen wir im Schütteltrichter mehrfach mit Wasser aus, wodurch sie von der Salzsäure gereinigt wird. Dann gießen wir die Aetherlösung in einen Kolben, dessen Gewicht wir vorher bestimmt haben. Wir lassen den Aether abdunsten, trocknen die zurückgebliebene Substanz und wägen sie. Schmelzpunkt 58°. Indem der Schmelzpunkt der Palmitinsäure 61—62° ist, hielt ich es für notwendig, die Substanz noch einmal der obigen Prozedur zu unterziehen. Zu diesem Zwecke wird die Substanz von neuem in Alkohol aufgelöst und der vorigen Menge entsprechend mit der alkoholischen Lösung von ⅓ Teil Magnesiumacetat vermischt. Einen Tag lassen wir sie stehen und verfahren im übrigen in der vorhin beschriebenen Weise.

Auf Grund der Untersuchungsangaben besteht die feste Fettsäure des Cnicus Benedictus-Oeles aus 60% Palmitinsäure und 40% Stearinsäure.

Heintz bestimmte die Schmelzpunkte der in verschiedenen Proportionen gemischten Palmitinsäure- und Stearinsäuremischungen, nach welcher Tabelle[2]) die bei 56,3° schmelzbare

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, Bd. V, 22; Arch. d. Pharm. 1914, 683.

[2]) Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette und Wachsarten 184.

Fettsäuremischung aus 60% Palmitinsäure und 40% Stearinsäure besteht.

Wenn wir die zur Ausrechnung der prozentigen Konstanten der Palmitinsäure und der Stearinsäure aufgestellte Formel in Betracht ziehen[1]), erhalten wir folgendes Resultat:

$$x = 100 \frac{284\ (267-256)}{267\ (284-256)} = 41{,}62\%.$$

Das heißt, dieser Berechnung nach sind 41,62% Palmitinsäure und 58,38% Stearinsäure vorhanden. Dieses Resultat beweist die Richtigkeit obiger Untersuchungen.

Mitteilung aus dem Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten in Hamburg.

Neuere Ergebnisse der Chemotherapie.

Von G. Giemsa.

Nach einem Vortrag, gehalten im Institut am 24. März 1919.

Der Krieg war der Weiterentwickelung der Chemotherapie, wenigstens in Deutschland, außerordentlich hinderlich. Einmal waren überhaupt nur ganz vereinzelte Forscher in der Lage, sich mit derartigen Studien beschäftigen zu können, dann mangelte es an den verschiedensten zur synthetischen Herstellung von neuen Arzneikörpern notwendigen Chemikalien und vor allem an den für den Chemotherapeuten ganz unentbehrlichen Versuchstieren.

Die Arbeiten haben aber trotzdem nicht völlig geruht, und es verlohnt daher sehr wohl, einmal die wichtigsten neueren Ergebnisse zusammenzufassen, die nach dieser Richtung hin zu verzeichnen sind.

Bekanntlich bezweckt die Chemotherapie das systematische Auffinden von chemischen Mitteln zur Heilung von Infektionskrankheiten und zwar mit Hilfe von Experimenten an Tieren, die mit den entsprechenden Erregern infiziert worden sind; mit anderen Worten: sie strebt eine innere Desinfektion des erkrankten Organismus durch chemische Stoffe an. Als Ausgangspunkt für derartige Arbeiten wählte man bisher in der Regel solche Substanzen, denen nach ganz zufällig gemachten Erfahrungen mehr oder weniger ausgesprochene kurative Eigenschaften bei gewissen Infektionskrankheiten zukommen. Zu ihnen gehören einige pflanzliche Produkte, die Alkaloide Chinin und Emetin, ferner eine ganze Reihe anderer chemischer Verbindungen, darunter Hg, Ag, Cu, As, Sb, J. Die Beobachtung, daß auch einige Farb-

[1]) Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette und Wachsarten 184.