

beobachten. Durch stärkeres Glühen am Gebläse verschwand aber diese Activität, die, wie das Ausbleiben eines Effectes durch schwarzes Papier hindurch gegen die Platte erwies, nur aus dem leicht absorbirbaren α -Agens bestand. Also hatte die α -Activität auch hier ihren Charakter beibehalten, ohne bei ihrem Uebergang auf andere Metalle eine qualitative Aenderung erfahren zu haben.

Als wesentlicher Inhalt dieser Arbeit sei schliesslich hervorgehoben: Es existirt ein dem gewöhnlichen inactiven Blei analytisch nahestehender, aber von diesem trennbarer, sehr stark primär activer Stoff, der α - und β -Activität hervorbringt und dadurch im Stande ist, andere Metalle kräftig zu induciren, sei es, dass diese als Salze mit dem Radiobleichlorid in gemeinsamer Lösung verweilen, oder dass sie als blanke, chemisch nicht angegriffene Stücke dem Einfluss des primären Erregers ausgesetzt werden.

203. Camill Hoffmeister: Zur Analyse des Flachswachses.
[Mittheilung aus der Versuchstation für Flachsbaum und Flachsbereitung in Trautenau, Böhmen.]

(Eingegangen am 23. März 1903.)

Bekanntlich wird die Geschmeidigkeit und sogenannte »Griffigkeit« der Flachsfaser, sowie auch ihr charakteristischer Geruch, durch eine an ihrer Oberfläche sich findende, eigenartige Substanz fettartiger Natur bedingt. Wird die noch unverspinnene Faser, wie dieselbe die Hechelei verlässt, mit irgend einem der gebräuchlichen Fettextractionsmittel, wie Aether, Benzin u. s. f., behandelt, so erhält man eine mehr oder weniger grünlichgelbe Lösung, die eine nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mehr oder weniger gefärbte Substanz von intensivem Flachsgeruch hinterlässt. Die so behandelte Faser hat ihren charakteristischen Geruch, den grössten Theil ihrer Geschmeidigkeit, wie auch ihren Glanz eingebüsst, sie fühlt sich rauh an und erscheint beinahe spröde.

Die aus der mehr oder weniger grünlichgelben, eine schwach grünlige Fluorescenz zeigenden Lösung erhaltene Substanz bildet nach Verdunstung des Lösungsmittels je nach der Darstellung eine weisse, gelbliche bis grünlich gelbbraune Masse von intensivstem, beinahe unangenehmem Flachsgeruch und einem matten, wachsartigen Bruch. In der Kälte spröde, erweicht sie bereits zwischen den Fingern und lässt sich kneten. Aus einer heissgesättigten Benzinlösung schied sich diese Substanz beim Erkalten in beinahe weissen, warzigen Körnern von

scheinbar krystallinischer Structur ab. Auf Wasser geworfen, schwimmt dieselbe; ihr specifisches Gewicht ist bei 15° 0.9083. Der Schmelzpunkt wurde als Mittel aus etwa 10 Bestimmungen zu 61.5° gefunden. Dieses Wachs, oder richtiger Flachswachs, wie es fortan benannt werden soll, ist in Wasser unlöslich, theilweise löslich in Alkohol, nur schwer in Chloroform, während es sich in den übrigen Lösungsmitteln leicht und vollständig löst. Entzündet verbrennt dasselbe mit leuchtender, stark russender Flamme, ohne irgend einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Der Gehalt an dieser Substanz ist für die einzelnen Flachssorten ein sehr verschiedener und scheint in einer gewissen Beziehung zur Reinheit und Feinheit des Flachses zu stehen, in dem Maasse, als der Gehalt an dieser Substanz mit der Feinheit bis zu einem gewissen Minimum abnimmt, während er andererseits mit der Feinheit der Flachsfaser zuzunehmen scheint. Eine diesbezügliche endgültige Entscheidung dieser Frage konnte leider vorderhand aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden.

Da ein relativ weniger gereinigter Flachs eine grössere Quantität an dieser Substanz aufwies, so war zu vermuthen, dass sich in den Abfällen der Spinnereien bedeutend grössere Quantitäten an dieser Substanz, die offenbar von der ursprünglichen Cuticula der Pflanze her stammt, finden werden. Und in der That! Eine probeweise Bestimmung dieses Körpers in dem sogenannten Flachsstaub¹⁾, einem lästigen Abfallsproduct der Spinnereien, der bisher nur als schlechtes Brennmaterial Verwendung fand, ergab, dass bis zu 10 pCt. von dieser Substanz daraus zu gewinnen sind.

Dieses Material nun wurde von mir zur Darstellung grösserer Mengen dieser Substanz, deren ich für die Untersuchung bedurfte, verwendet. Ich gewann diese Substanz durch einfache Extraction mit Petroleumbenzin in einem dem Soxhlet'schen Extractionsapparat nachgebildeten, bis zu 2 kg Rohmaterial fassenden Apparat. Das nach Abdestilliren des Benzins hinterbleibende gelbbraune Product zeigte sich vollkommen identisch mit dem nur in ganz kleinen Quantitäten aus der Faser isolirten Stoffe.

Um einen vorläufigen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der qualitativen Zusammensetzung und die nachherige Trennung unserer Substanz zu gewinnen, wurde dieselbe zunächst mit Hilfe der gebräuchlichsten quantitativen Reactionen auf ihren Gehalt an unverseifbarem

¹⁾ Ich verdanke grössere Quantitäten dieses Flachsstaubes dem so freundlichen Entgegenkommen des Hrn. I. A. Kluge, Fabriksbesitzer in Oberaltstadt bei Trautenau, dem auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen, mir gestattet werden möge.

Rückstand, löslichen und unlöslichen Fettsäuren etc. untersucht. Es ergaben sich nachfolgende Werthe:

Unverseifbarer Rückstand	81.32	pCt.
Säurezahl	54.49	
Verseifungszahl	101.51	
Aetherzahl	49.54	
Reichert-Meissl'sche Zahl	9.27	
Jodzahl	9.607	
Hehner'sche Zahl	98.31	

Auf Grund dieser nun erhaltenen Zahlen, die gleichzeitig auch bereits eine ganz allgemeine quantitative Zusammensetzung dieser Substanz geben, wurde nun zur weiteren Untersuchung und Trennung der einzelnen Bestandtheile geschritten.

Behufs weiterer Trennung wurden ca. 100 g des so erhaltenen Waxes mit einer alkoholischen Kalilauge (auf 10 g Fett ca. 6 g Kalilauge in 40 Volumth. Weingeist) bei Siedetemperatur am Rückflusskühler verseift. Die Verseifung ging sehr langsam vor sich und war nach etwa sechs Stunden beendet. Als Rückstand verblieb eine grosse Menge eines obenauf schwimmenden, gelbbraunen, harten und brüchigen Körpers, der, wie die spätere Untersuchung ergab, zum grössten Theil aus einem dem Ceresin sehr nahe stehenden, wenn nicht vielleicht gar mit diesem identischen Kohlenwasserstoff bestand.

Die vom Unverseifbaren durch Abheben befreite, klar filtrirte Seifenlösung wurde zur weiteren Trennung der einzelnen Componenten mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Die so obenauf abgeschiedenen freien Fettsäuren, die nach dem Erkalten eine breiige Consistenz annahmen, wurden zur Scheidung in einen festen und flüssigen Antheil in ihre Bleisalze übergeführt. In der wässrigen Lösung fand sich noch eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Körpers von allem Anscheine nach aldehydartiger Natur, der jedoch infolge seiner geringen Quantität nicht isolirt werden konnte. — Die Bleisalze der unlöslichen Fettsäuren wurden durch Aetherextraction in zwei Fractionen, eine flüssige und eine feste, geschieden, von welchen jede für sich weiter untersucht wurde.

Untersuchung der festen Fettsäuren.

Dieselben wurden zu ihrer weiteren Trennung nach dem von Heintz¹⁾ angegebenen Verfahren durch fractionirte Fällung mit Hülfe von Baryumacetat weiter zerlegt.

Die von den Bleisalzen der flüssigen Fettsäuren gereinigten Bleisalze der festen Säuren wurden durch Salzsäure zerlegt. Die

¹⁾ Heintz, Journ. für prakt. Chem. 66, 1.

hierdurch frei gewordenen Säuren durch Ausschütteln mit Aether und Verdunstenlassen wiedergewonnen und unter Anwendung von etwas Wärme in alkoholische Lösung gebracht; diese Lösung wurde, so lange sie es ohne Trübung zuliess, mit Wasser versetzt und hierauf mit einer verdünnten, alkoholischen Baryumacetatlösung partiell gefällt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Schmelzpunkte der verschiedenen, auf diese Art erhaltenen Fractionen sich nicht mehr änderten. Auf diese Art liessen sich die festen Fettsäuren in zwei von einander charakteristisch verschiedene Fractionen trennen:

Fraction A. Hauptmenge der festen Fettsäuren, Palmitinsäure.

Weisse, nadelförmige Krystalle aus Aether. Schmp. 62.2°. Säurezahl 218.6.

0.3510 g Sbst.: 0.9621 g CO₂, 0.3984 g H₂O.

C₁₅H₃₁.COOH. Ber. C 74.91, H 12.61.

Gef. » 74.70, » 12.59.

Fraction B. Stearinsäure. Weisse, seidenglänzende Bläschen aus Alkohol. Schmp. 69.3°. Säurezahl 197.1.

0.3216 g Sbst.: 0.8924 g CO₂, 0.3708 g H₂O.

C₁₇H₃₅.COOH. Ber. C 75.93, H 12.77.

Gef. » 75.65, » 12.81.

Untersuchung der flüssigen Fettsäuren.

Die durch Aetherextraction gewonnene Lösung der Bleisalze der flüssigen Fettsäuren wurde, nach Entfernung des Lösungsmittels, ebenfalls durch Salzsäure zerlegt und die frei gewordenen Fettsäuren durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie bilden so eine dunkelbraune, syrupöse Flüssigkeit von einem etwas an Leinöl erinnernden Geruch.

Zur weiteren Trennung wurden dieselben nach den Verfahren von H. Hazura¹⁾ durch Behandlung mit Permanganat in ihre Oxy-säuren übergeführt, die sich bei weitem leichter und einfacher trennen liessen.

Nach Verseifung der Fettsäuren mit alkoholischem Kali wurde die Seife in Wasser gelöst und hierauf unter stetem Rühren mit einem Ueberschuss von Kaliumpermanganat versetzt. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht und die hierbei ausfallenden, schwer löslichen Oxydationsproducte durch Filtration von den etwa in Lösung verbleibenden Körpern getrennt.

Die abfiltrirten Oxykörper wurden zunächst zur Entfernung von Spuren nicht oxydirter Säuren mit wenig Aether gewaschen und hier-

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1887, 147, 156, 260; 1888, 180, 198, 469, 478, 941, 947; 1889, 190.

auf in der Kälte mit einer grossen Menge Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich sofort nach dem Abdestilliren und Erkalten anscheinend rhombische Krystallblättchen von gelblichweisser Farbe aus. Einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, waren sie vollkommen farblos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 136°. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, während sie sich in heissem Alkohol ziemlich leicht lösen. Auf Grund dieser Eigenschaften, sowie auf Grund der Elementaranalyse ist die Säure als die aus der Oelsäure durch Oxydation hervorgegangene Dioxy-stearinsäure anzusprechen:

0.1211 g Sbst.: 0.8025 g CO₂, 0.1241 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₂(OH)₂. Ber. C 68.28, H 11.49.

Gef. » 68.13, » 11.31.

Der in Aether unlösliche Rückstand wurde durch wiederholtes Auskochen mit viel Wasser völlig in Lösung gebracht; die beinahe farblose Lösung liess nach dem Einengen beim Erkalten nadelförmige Krystalle fallen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wurden. Sie waren auf Grund ihrer Elementaranalyse sowie ihres Schmelzpunktes als eine Tetraoxystearinsäure, als Sativinsäure, zu betrachten, die durch die oxydirende Wirkung des Permanganats aus der Linolsäure hervorging.

Nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmp. 173°.

0.1012 g Sbst.: 0.2295 g CO₂, 0.0956 g H₂O.

C₁₈H₃₂O₂(OH)₄. Ber. C 62.00, H 10.44.

Gef. » 61.79, » 10.47.

Das Filtrat von den durch Schwefeldioxyd ausgefällten, schwer löslichen Fettsäuren wurde nach Neutralisation mit Kalilauge fast bis zur Trockne verdampft und hierauf durch verdünnte Schwefelsäure angesäuert. Hierbei fiel ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der die eventuell noch vorhandene Linusin- und Isolinusin-Säure enthalten musste. Nach dem Trocknen gab dieser Niederschlag an Aether noch kleine Mengen eines Körpers ab, der jedoch infolge seiner geringen Quantität nicht näher charakterisirt werden konnte. Der in Aether unlösliche Rückstand gab nach wiederholtem Auskochen mit absolutem Alkohol eine kleine Menge von Krystallen, die sich mikroskopisch deutlich von einander unterscheiden liessen: deutlich tafelförmige Krystalle, welche, da auch ihr Schmelzpunkt mit 197° vollkommen stimmt, als ein durch die Oxydation der beiden Linolensäuren entstandenes Gemenge der Linusin- und Isolinusin-Säure anzusehen sind. Die Elementaranalyse bestätigte vollkommen diese Annahme. Die Säuren wurden ohne weitere Trennung direct analysirt.

0.1955 g Sbst.: 0.4055 g CO₂, 0.1692 g H₂O.

C₁₈H₃₀O₂(OH)₆. Ber. C 56.79, H 9.56.

Gef. » 56.52, » 9.26.

Daraus ergab sich also die Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren des Waxes; diese bestehen somit aus einem Gemenge von Oelsäure, Linolsäure und den beiden Linolensäuren, nebst geringen Mengen eines Körpers, dessen chemische Natur nicht festgestellt werden konnte.

Untersuchung des unverseifbaren Rückstandes.

Der weitaus grösste Theil des Waxes besteht aus unverseifbaren Substanzen. Dieser unverseifbare Rückstand kann nun enthalten ausser Fettalkoholen noch Cholesterin (Phytosterin) und Paraffin bezw. Ceresin. Nach dieser eventuellen Zusammensetzung richtete sich auch seine Untersuchung. Der Rückstand wurde zunächst durch einstündige Behandlung mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler acetylirt. Hierbei blieb der weitaus grösste Antheil als unlösliche und scheinbar vollkommen unveränderte Masse zurück. Nach dem Erkalten der mittlerweile zu einem Krystallmagma erstarrenden Lösung der Acetylivate konnte er bequem abgehoben werden. Nach wiederholtem Waschen zur Entfernung noch etwa mit eingeschlossenen Anhydrids wurde er erstarren gelassen und direct einer Elementaranalyse unterzogen. Die Elementar-Zusammensetzung zeigte, dass er zu den mit dem Sammelnamen der Paraffine und Ceresine bezeichneten Kohlenwasserstoffen zu zählen sei; sein Schmelzpunkt von 68° stellte ihn direct in die Nähe der Ceresine, mit denen er auch noch andere, später zu erwähnende Eigenschaften gemeinschaftlich besitzt.

0.4662 g Sbst.: 1.4344 g CO_2 , 0.6462 g H_2O ,
daraus ergibt sich

C 83.91, H 15.40.

Diese Substanz, ca. 70–80 pCt. des Gesamtgewichtes des löslichen Rückstandes, bildet eine gelbbraune, mehr oder weniger grünstichige Masse von muscheligem, mattem Bruch, schwachem, an die höheren Petroleumkohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch, die in heissem Alkohol, in Aether, Petroläther und Benzol leicht, in kaltem Alkohol und Chloroform nur schwierig löslich ist; in Wasser ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 68° ; ihr specifisches Gewicht ist bei 10° 0.9941. Jod wird von dieser Substanz unter Gelbfärbung gelöst; Brom lässt sie scheinbar unverändert, zum Wenigsten gelang es mir nicht, ein Bromderivat zu erhalten; nach sehr langem Stehen mit einer concentrirten Bromwasserlösung trat Bleichung ein, ohne dass indessen eine nachweisbare Verbindung entstanden wäre. Schwefelsäure lässt die Substanz in der Kälte vollkommen unverändert und zerstört sie beim Erwärmen unter Verkohlung vollständig.

Das nach Abheben der oben charakterisirten Masse verbleibende Krystallmagma der Acetylderivate wurde durch Absaugen in zwei Fractionen (a und b) getrennt.

Fraction a. Diese Fraction, aus weissen, anscheinend blättchenförmigen Krystallen bestehend, wurde zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids wiederholt mit warmem Wasser ausgewaschen und darauf aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verseifungszahl der so erhaltenen weissen Krystalle ergab sich zu 135.362, ihre Jodzahl wurde zu 68.0 gefunden.

Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und nachheriges Ausschütteln mit Aether wurden nun nach Verdunstung des Lösungsmittels farblose, blättchen- bis nadel-förmige, stellenweise zu Büscheln gruppirte Krystalle erhalten. Ihr Schmelzpunkt war constant bei 133°. Die gebräuchlichen Cholesterin- bzw. Phytosterin-Reactionen waren mit diesen so erhaltenen Krystallen deutlich zu erzielen.

Dieses Verhalten nun im Verein mit dem constanten Schmelzpunkt von 133° charakterisirte die Substanz genügend als einheitlich, und zwar war sie, nachdem auch die Elementaranalyse dies bestätigte, als Phytosterin anzusprechen.

0.2311 g Sbst.: 0.7091 g CO₂, 0.2502 g H₂O.

C₂₆H₄₄O. Ber. C 83.87, H 11.83.

Gef. » 83.69, » 12.03.

Ihr Benzoësäurederivat zeigte einen Schmelzpunkt von 149°.

Die durch Absaugen von dem Acetylderivat des Phytosterius gewonnene Fraction b, enthaltend die Acetylester der Fettalkohole, wurde mit viel warmem Wasser versetzt. Die sich hierbei an der Oberfläche abscheidenden Ester wurden nach dem Erstarren abgehoben.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 64.3°; selbst nach wiederholtem Fractioniren blieb er constant, sodass die Substanz als einheitlich anzusehen war.

Ihre Verseifungszahl wurde zu 128.02 gefunden.

0.1371 g Sbst.: 0.3974 g CO₂, 0.1648 g H₂O.

C₂₆H₅₃.O.C₂H₅O. Ber. C 79.25, H 13.21.

Gef. » 79.07, » 13.36.

Die Substanz ist also der Acetylester des Cerylalkohols, eines Alkohols, den schon Cross und Bevan¹⁾ gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Bestandtheile des alkoholischen Extractes von irischem Flachsgarn Gelegenheit hatten zu beobachten.

¹⁾ Cross und Bevan, The Constituents of flax. Journ. chem. Soc. 57, 196 (March 1890).

Es ergab sich also somit für die interessante und allenthalben sich in der Flachsfaser vorfindende wachsartige Substanz folgende qualitative Zusammensetzung:

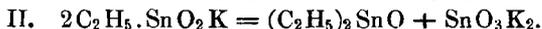
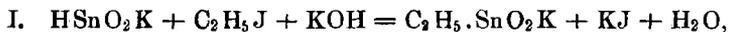
Hauptmenge: unverseifbarer Rückstand, bestehend aus einem Ceresin-ähnlichen Kohlenwasserstoffgemenge, ferner aus Cerylalkohol und Phytosterin. Der übrige Theil ist ein Gemenge der verschiedenen Fettsäuren, und zwar waren darin nachzuweisen in Hauptmenge Palmitinsäure, ausserdem Stearinsäure, ferner nach den erhaltenen Oxysäuren zu schliessen, Oelsäure; Linolsäure, Linolen- und Isolinolen-Säure. Ueberdies war darin noch eine kleine Quantität eines scheinbar aldehydartigen, flüchtigen Körpers nachzuweisen, der jedoch infolge seiner geringen Menge nicht gefasst werden konnte.

Laboratorium der Versuchsstation für Flachsbau und Flachsbereitung in Trautenau, Böhmen.

204. P. Pfeiffer und R. Lehnardt: Monomethylzinnverbindungen.

(Eingeg. am 20. März 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Wie der Eine von uns vor Kurzem gezeigt hat¹⁾, entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die alkoholisch-alkalische Lösung von Stannohydroxyd in guter Ausbeute Diäthylzinnoxid, $(C_2H_5)_2SnO$. Diese eigenartige Reaction wurde so gedeutet, dass sich primär die zu erwartende Verbindung $C_2H_5.SnOOK$ bildet, die dann weiterhin unter dem Einfluss von Alkali Diäthylzinnoxid und Kaliumstannat giebt:



Alle Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen das hypothetische primäre Einwirkungsproduct in der Aethylreihe zu fassen, verliefen durchaus resultatlos; dagegen gelang es leicht, die obigen Reactionen I und II getrennt in der Methylreihe zu verwirklichen.

Schon vor längerer Zeit hat G. Meyer²⁾ die Einwirkung von Jodmethyl auf Kaliumstannit studirt. Er setzte zu einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Zinnhydroxydul Jodmethyl, liess eine Zeit lang stehen, entfernte durch Aufkochen den Alkohol und das überschüssige Jodmethyl und leitete in die heisse Lösung Kohlendioxyd.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3303 [1902].

²⁾ Diese Berichte 16, 1442 [1883].