

bei der Kupferkobalttonerde. Die Farbe nach der Adsorption ist grauschwarz, wird beim Ausglühen zunächst tiefdunkelblau, dann graublau und geht schließlich in ein wundervoll leuchtendes Hellblau über.

Etwas Überraschendes hat zunächst die Tatsache, daß Eisen- und Silbertonerde vollkommen farblos sind. Die Gegenwart beider Metalle läßt sich aber leicht durch ihre typischen Reaktionen feststellen. Bei der Eisentonerde gelangt man zu einem völlig gleichen Präparat, wenn man als Ausgangsmaterial eine reine Eisengallustinte wählt. Die Tonerde wird sofort tiefschwarz angefärbt, beim Ausglühen brennt der Gerbstoff ausgezeichnet heraus, und es hinterbleibt ein vollkommen farbloses Substrat, vorausgesetzt, daß man nicht in zu konz. Lösung gearbeitet hat. Diese Eigenschaft läßt sich umgekehrt sehr schön zum Nachweis von Tannin verwerten. Schüttelt man nämlich eine Tanninlösung mit Eisentonerde, so wird diese augenblicklich schön blau angefärbt (Bildung gefärbter Eisentannate auf der Tonerde). Zweckmäßig läßt sich dieser Nachweis in der Weise führen, daß man die Tanninlösung durch ein mit Eisentonerde gefülltes Röhrchen hebt. Man benutzt hierzu mit Vorteil einen Apparat, wie ihn H. Wisslicenus ursprünglich für die Bestimmung von Gerbmaterialien angegeben hat³⁾.

Auf diese Weise erhält man noch einen deutlichen blauen Ring am unteren Ende der Tonerde, wenn bei einer Konzentration von 0,001% etwa 150—200ccm Tanninlösung die Tonerde passieren.

Die Silbertonerde darf man füglich als photochemisches Unikum bezeichnen. Ich möchte hier nur die nackten Tatsachen registrieren, ohne daran irgendwelche Betrachtungen und Vermutungen zu knüpfen. Das farblose Präparat färbt sich am Lichte allmählich schwarzviolett; beim Ausglühen geht die Farbe bald in Braun über, um später wieder völlig weiß zu werden. Am Sonnenlichte beginnt alsbald das Farbenspiel wieder von neuem. In einer Wasserstoffatmosphäre gegliht, nimmt die Silbertonerde eine gelbbraune Farbe an. Beim Liegen an der Luft entsteht allmählich wieder der schwarzviolette Ton, und beim Ausglühen erhält man wiederum ein vollkommen farbloses Präparat. Eigentümlich ist aber, daß sich die Silbertonerde beim Glühen in einem Kohlensäurestrom scheinbar nicht verändert, selbst wenn sie mehrere Stunden dem Lichte ausgesetzt wird. Bringt man aber das Präparat aus der Kohlensäureatmosphäre heraus, so kehrt allmählich der schwarzviolette Farbenton zurück.

Um die Präparate beliebige Zeit in einer Wasserstoff- bzw. Kohlensäureatmosphäre aufzubewahren, eignet sich ein Glasrohr, wie es beistehende Skizze zeigt.



Der Teil zwischen a und b wird so weit mit Silbertonerde gefüllt, daß noch ein geräumiger Kanal bleibt. Darauf leitet man das betreffende Gas durch und schmilzt bei a und b zu, wenn man sicher ist,

daß die Luft durch Wasserstoff bzw. Kohlensäure völlig verdrängt ist.

Anwendung der Metalltonerden zu katalytischen Reaktionen.

1. Oxydation von Methylalkohol. Leitet man über erwärmte Kupfertonerde Dämpfe von Methylalkohol, so wird die Tonerde fast augenblicklich schwarz und gerät bald in lebhaftes Glühen. Die verdichteten Dämpfe reduzieren ammoniakalische Silberlösung außerordentlich stark.

2. Oxydation von Blauholzextrakt. Leitet man in einen wässrigen Auszug nicht fermentierten Blauholzes Luft und setzt der Flüssigkeit etwas Kupfertonerde zu, so geht das Hämatoxylin schnell und vollständig in Hämatein über.

3. Reduktion der Kohlensäure. In Form ihres Alkalibicarbonats wird Kohlensäure in wässriger Lösung durch Wasserstoff (nicht nascierenden!) bei Gegenwart von Palladiumtonerde zu Ameisensäure resp. Formaldehyd reduziert. Um das Reduktionsprodukt zu isolieren, wird die Flüssigkeit mit Phosphorsäure versetzt, die ersten Anteile des Destillates gesondert aufgefangen und nochmals fraktionierte. Mit ammoniakalischer Silberlösung läßt sich dann die Gegenwart reduzierender Agentien feststellen.

4. Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd. Trägt man in eine etwa 10%ige Lösung eine Messerspitze voll Mangantonerde ein, so setzt augenblicklich eine starke Gasentwicklung ein, die nach kurzer Zeit so stürmisch wird, daß die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden gerät. Gleicher ist von der Einwirkung des Braunsteinpulvers bekannt, in geringerem Maße auch bei anderen pulvigen Materialien beobachtet worden. Die anderen oben genannten Metall- bzw. Metalloxydtonerden — ausgenommen Platintoneerde — zersetzen H_2O_2 nicht so lebhaft oder überhaupt kaum. [A. 91.]

Über die Zusammensetzung des Leinöls.

Von Dr. W. FAHRION.

Auf Grund einer früheren Studie¹⁾ habe ich für die mittlere Zusammensetzung des Leinöls folgende Zahlen angegeben:

Unverseifbares	0,8%
Gesättigte Fettsäuren	8,8,,
Ölsäure	17,5,,
Linolsäure	26,0,,
Linolensäure	10,0,,
Isolinolensäure	33,5,,
Glycerinrest, C_3H_2	4,2,,
	100,0%

Lewkowitsch²⁾ ist nur mit den beiden ersten Zahlen einverstanden. Den Ölsäuregehalt erklärt er für unmöglich, ohne für diese Behauptung Gründe anzugeben, den Linolsäuregehalt für zu niedrig, weil er mit Fokin der Ansicht ist, daß

¹⁾ Diese Z. 16, 1193 (1903).

²⁾ Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse 2.

die Linolsäure den Hauptbestandteil des Leinöls bilde. Den Gehalt an Linolen- und Isolinolensäure berechnet Lewkowitsch aus der maximalen Ausbeute von 42% Hexabromlinolensäure auf nur 15,4%. Diese Rechnung setzt voraus, daß die beiden obigen Säuren bei der Bromierung quantitativ in die krystallisierte Hexabromlinolensäure übergehen. Diese Voraussetzung trifft aber, wie F. Bedford³⁾ und A. Röllert⁴⁾ übereinstimmend konstatierten, nicht zu. Andererseits wird durch die Arbeiten der vorgenannten Autoren die Existenz der Isolinolensäure überhaupt sehr zweifelhaft, und ich ziehe daher die Posten 5 und 6 der obigen Tabelle zu einem einzigen Posten: Linolensäure 43,5%, zusammen.

Nun habe ich vor einiger Zeit⁵⁾ eine Methode angegeben, mit deren Hilfe sich aus den Leinölfettsäuren die Linolensäure fast vollständig, die Linolsäure zum größeren Teil entfernen lassen. Es war von Interesse, diese Methode auch für das in der Überschrift genannte Thema nutzbar zu machen, und wurde daher ein Versuch in folgender Weise ausgeführt.

10 g Baumwollgarn wurden mit warmer alkoholischer Kalilauge behandelt und dann mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Das getrocknete Garn wurde in einer Porzellanschale mit den Gesamt fettsäuren aus 25,216 g Leinöl gleichmäßig getränkt und unter zeitweiligem Umwenden 14 Tage an der Luft liegen gelassen. Hierauf wurde die Baumwolle mit einem Überschuß alkoholischer Kalilauge bis zum Verschwinden des Alkohols erwärmt, mit siedendem Wasser erschöpfend ausgezogen, die Auszüge eingedampft, im Scheidetrichter mit Salzsäure angesäuert und zweimal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die in Form roter Klumpen unlöslich zurückgebliebenen „Oxysäuren“ wurden nochmals in wässriger Kalilauge gelöst und diese Lösung wiederum angesäuert und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge hinterließen 9,527 g = 36,6% des Leinöls an gelber, beim Erkalten vollkommen erstarrender Fettsäure (I), deren Jodzahl zu 86,7 ermittelt wurde, während die Jodzahl des ursprünglichen Leinöls 172,3 betrug. Aus den obigen drei Zahlen und aus der Hehnerzahl 95,6 läßt sich für die verschwundenen 59,0% Fettsäuren die Jodzahl 238,3 berechnen, und da die Jodzahl der Linolensäure 273,9, diejenige der Linolsäure 181,3 ist, so läßt sich weiter berechnen, daß von den verschwundenen 59% 36,4% Linolen- und 22,6% Linolsäure waren. Diese Rechnung setzt allerdings voraus, daß die Fettsäure I keinerlei Autoxydationsprodukte enthält. Für diese Annahme spricht aber das Verhalten des flüssigen Anteils von I, er ist nicht nur in Petroläther, sondern auch sein Bleisalz ist in Äther löslich, ferner zeigt er eine gegenüber der ursprünglichen nur wenig erhöhte Säurezahl.

Zur Untersuchung der Fettsäure I konnten natürlich jeweils nur aliquote Teile verwendet werden, alle Prozentzahlen sind aber auf das Ausgangsmaterial zurückgerechnet. Zunächst wurde die Fettsäure in Alkohol gelöst, mit $1/1$ -n. Natronlauge

genau neutralisiert, mit Wasser auf 50% Alkohol verdünnt und dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt. Es resultierten 1,0% Neutralkörper in Form eines gelben Sirups. Eine Kontrollbestimmung mit unoxydiertem Leinöl ergab sogar 1,1%, dagegen die Bestimmung des eigentlichen „Unverseifbaren“ (durch Ausschütteln der alkalischen Seifenlösung) nur 0,6%. Jedenfalls ist durch die obigen Zahlen die Behauptung widerlegt, daß bei der Autoxydation des Leinöls auch Kohlenwasserstoffe entstehen.

Aus dem Verbrauch an n. Lauge berechnete sich, nach Abzug der Neutralkörper, für die Fettsäure I das mittlere Molekulargewicht 292,3. Eigentlich sollte es zwar höchstens 280 betragen, es finden sich aber in der Literatur noch viel höhere Angaben für das mittlere Molekulargewicht der (nicht oxydierten) Leinölfettsäuren.

Die von den Neutralkörpern befreite, wässrig-alkoholische Seifenlösung wurde in bekannter Weise mit Bleiacetat gefällt, die Bleisalze mit Äther und die aus ihnen abgeschiedenen Fettsäuren mit Petroläther behandelt. Dabei trat ein Verlust von 4,0% ein, es wurden nur erhalten 24,1% flüssige Fettsäuren (II) mit der Jodzahl 105,3 und 8,5% feste Fettsäuren (III) mit der Jodzahl 6,8 und dem F. 53°. Daß an dem Verlust die Ölsäure nicht beteiligt ist, darf man angesichts ihrer geringen Neigung zur Oxydation als sicher annehmen.

Die flüssige Fettsäure II enthielt nur sehr wenig Linolensäure, als 1 g in 50 ccm Äther gelöst und diese Lösung mit überschüssigem Brom versetzt wurde, schieden sich im Verlauf einiger Tage nur ganz wenige Kräckelchen von Hexabromlinolensäure aus. Rechnet man die Jodzahl 105,3 auf Linol- und Ölsäure (Jodzahl 90,0) um, so findet man, daß von den 24,1% flüssiger Fettsäuren 4,0% aus Linolsäure und 20,1% aus Ölsäure bestehen. Die letztere Zahl dürfte etwas zu hoch sein, weil bei wiederholtem Operieren mit stärker ungesättigten Fettsäuren die Jodzahl auch ohne Oxydation etwas sinkt. Daß aber die flüssige Fettsäure II zum weit aus größeren Teil aus Ölsäure besteht, bestätigte auch die Oxydation nach H a z u r a. Diese Oxydation wurde mit 3,75 g im 500 ccm-Kolben, aber sonst genau nach H a z u r a s Vorschrift⁶⁾ vorgenommen. Nach vollendet Reaktion wurde das Volumen auf 502 ccm gebracht und so lange filtriert, bis 450 ccm Filtrat vorhanden, so daß die Ausbeuten mit $10/9$ zu multiplizierten waren. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, der getrocknete Niederschlag wog 2,573 g. Zur Entfernung des Uoxydierten wurde er mit Petroläther ausgezogen, welcher 0,550 g einer beim Abkühlen teilweise krystallisierenden Fettsäure (IV) hinterließ. Durch Auskochen mit Wasser sank die Menge auf 0,496 g, aber der Rückstand zeigte wiederum Krystallisation. Er wurde ein zweites Mal der V a r r e n t r a p p schen Trennungsmethode unterworfen, wobei 0,112 g gleich 0,8% des Leinöls an fester Fettsäure (V) mit dem F. 49,5° und der Jodzahl 11,5 erhalten wurden. Es war also in der Fettsäure V derjenige Anteil der gesättigten Leinölfettsäuren gefunden worden, welcher bei der ersten Trennung nach V a r r e n t r a p p in die ätherische Lösung übergeht.

Der in Petroläther unlösliche Anteil des Nie-

³⁾ Dissertation, Halle 1906.

⁴⁾ Z. physiol. Chem. 62, 422 (1909).

⁵⁾ Diese Z. 23, 722 (1910).

⁶⁾ Diese Z. 1, 314 (1888).

derschlags, rund 2 g, wurde jeweils mit 200 ccm Äther in gelinder Wärme behandelt. Diese Behandlung mußte einige 15 mal wiederholt werden, bis der Äther nichts mehr aufnahm. Natürlich waren dabei Verluste nicht zu vermeiden. Trotzdem hinterließen die gesamten Ätherauszüge 1,57 g rohe Dioxystearinsäure. Da letztere noch gelb gefärbt war, so wurde sie mit wenig kaltem Äther behandelt, wodurch ihre Menge auf 1,30 g sank. Sie war aber nunmehr rein weiß und zeigte den F. 128°. Einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol ergab perlmuttglänzende Blättchen vom F. 130—131° und der Säurezahl 173,0. Das hieraus berechnete Molekulargewicht 323,4 ist allerdings etwas zu hoch⁷⁾ (Theorie³¹⁶), als aber die alkoholische Mutterlauge mit n. Natronlauge neutralisiert und zur Trockne gebracht wurde, berechnete sich aus der verbrauchten Menge NaOH und dem Gewichte des Natriumsalzes für die freie Säure das Molekulargewicht 317,0.

Auf das Leinöl zurückgerechnet, hatte ich somit 9,7% Dioxystearinsäure erhalten, während H a z u r a nur 1,2% der flüssigen Leinölfettsäure oder etwa 1,4% des Leinöls erhielt. Der Grund hierfür liegt, wie ich schon früher betonte, darin, daß bei der Oxydation der gesamten flüssigen Leinölfettsäuren die Linolen- und Linolsäure zuerst angegriffen werden, während ein großer Teil der Ölsäure unverändert bleibt.

Eine Zusammenfassung der vorstehenden Resultate ergibt folgendes:

1. Unverseifbares 0,6 anstatt früher 0,8%.

2. Gesättigte Fettsäuren: III + V = 8,5 + 0,8 = 9,3%. Unter Berücksichtigung der Jodzahlen reduziert sich diese Zahl auf etwa 8,6%, sie ist also um ein geringes höher als die früher angegebene, weil damals die in die ätherische Lösung gehenden gesättigten Bleisalze nicht genügend berücksichtigt wurden.

3. Ölsäure. Da auch reine Ölsäure bei der Oxydation nach H a z u r a nur einige 60% reine Dioxystearinsäure liefert so entspricht die obige Ausbeute von etwa 10% Dioxystearinsäure einem Ölsäuregehalt von mindestens 15%. Angesichts der unzweifelhaften Verluste darf man aber diese Zahl als zu niedrig betrachten. Andererseits ist die Zahl 20,1% (in II) zu hoch, somit die früher gefundene Zahl 17,5% als wahrscheinlich bestätigt.

4. Linolsäure. Bei der Autoxydation verschwunden 22,6%, in II 4,0%, dazu der größere Teil des Verlustes von 4%, gibt zusammen einige 30%, also einige 4% mehr als früher angegeben.

5. Linolensäure. Bei der Autoxydation verschwunden 36,4%, dazu der geringere Teil des Verlustes von 4,0% und ein weiterer geringer Rest in II, gibt zusammen etwa 38%, also etwa 5% weniger als früher angegeben.

Wenn man aber bedenkt, daß die Jodzahl des vorliegenden Leinöls eine verhältnismäßig niedrige ist, und daß vermutlich Öle mit der Jodzahl 180 und darüber mehr Linolen- und weniger Linolsäure enthalten, so wird man zugeben, daß meine früheren Resultate doch der Wahrheit näher liegen, als L e w k o w i c h meint. [A. 92.]

7) Vielleicht infolge einer geringen Veresterung, wie sie beim Umkristallisieren aus Alkohol schon öfters beobachtet wurde.

Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1909.

Von FERDINAND FLURY.

(Fortsetzung von S. 1069.)

III. Aliphatische Verbindungen.

Nachdem man lange Zeit die Fette für Gemische von sog. einfachen Triglyceriden gehalten hatte, wurde durch Versuche in letzter Zeit gezeigt, daß in der Natur neben diesen einfachen auch gemischte Glyceride vorkommen, d. h. Triglyceride mit zwei oder drei verschiedenen Säureresten, wie beispielsweise Oleodistearin, Palmitodistearin, Oleopalmitostearin, Oleobutyropalmitin und andere mehr. Eine allgemein anwendbare Methode für die Synthese von dreifach gemischten Verbindungen dieser Art wurde von A. Grün und A. v. Skopnik⁷⁶⁾ ausgearbeitet, indem sie, vom Glycerin- α -Monochlorhydrin ausgehend, in diesem die zwei Hydroxyle und das Halogen nacheinander durch Fettsäureradikale substituierten. Mehrere der dargestellten Fette zeigten die theoretisch zu erwartenden Isomericerscheinungen. Über gemischte Glycerinester und ihr Vorkommen in der Natur ist in dieser Z. bereits wiederholt berichtet worden. Siehe u. a. die Referate des vorigen Jahres⁷⁷⁾.

Zahlreiche Untersuchungen über die Ricinölssäure haben zur Einreihung derselben unter die ungesättigten Alkoholsäuren Anlaß gegeben. Nach den Arbeiten von B. F. Chonowsky⁷⁸⁾ über das Verhalten dieser Säure gegen Schwefelsäure sollen nun Produkte entstehen, welche nichts anderes sind als isomere Glycidssäuren, denen Dioxystearinsäure beigegeben ist. Die erhaltene Dioxystearinsäure unterschied sich in jeder Weise von den isomeren Säuren aus der Oleinsäure; Isooleinsäure und Elaidinsäure scheinen nach den Angaben von A. Grün jedoch ein Gemenge isomerer Verbindungen zu sein. Nach einer Mitteilung des gleichen Autors⁷⁹⁾ sind von Chonowsky wichtige Zwischenprodukte, die Dioxystearinsäureanhydride übersehen worden, und dürfte die Bildung der inneren Äther der Dioxyssäuren, der erwähnten Glycidssäuren, vom theoretischen Standpunkt aus weniger wahrscheinlich sein als die von J u i l l a r d zuerst beschriebene Entstehung esterartiger Anhydride.

Bei der Wichtigkeit der Unterscheidung von Ölen und Fetten auf Grund chemischer Methoden sind die Arbeiten über ein noch wenig in Angriff genommenes Gebiet, nämlich das der Phytosterine, auch von hohem praktischem Interesse. Nach den Untersuchungen von Windaus und Welsch⁸⁰⁾ bestehen die Phytosterine des Rübels wie die der Calabarbohne, des Kakaoftes und des Cocosöles aus einem Stigmasterin $C_{22}H_{46}O$ und einem Sitosterin der Formel $C_{27}H_{46}O$.

In einer Entgegnung auf die Arbeiten von

⁷⁶⁾ Berl. Berichte 42, 3750 (1909).

⁷⁷⁾ Diese Z. 22, 2294, 1614, 2437 (1909).

⁷⁸⁾ Berl. Berichte 42, 3341 (1909).

⁷⁹⁾ Berl. Berichte 42, 3759 (1909).

⁸⁰⁾ Berl. Berichte 42, 613 (1909).