

Wie sich aus dem bisher veröffentlichten Material entnehmen läßt, ist die Bestimmung der Überjodzahl sowohl vom wissenschaftlichen, wie vom analytisch-chemischen Standpunkte von Interesse. Die technisch-analytische Bedeutung der Überjodzahl kann hier nicht mit einbezogen werden.

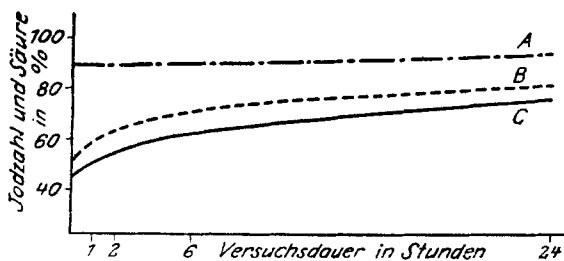


Fig. 3. (Elaidinsäure).

## 200. D. Holde und R. Gentner: Über Linolsäure und deren Anhydrid.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1925.)

### I. Linolsäure.

Über den Erstarrungs- und Schmelzpunkt der seit langem bekannten Linolsäure fand sich bis vor zwei Jahren in der Literatur nur die nach oben abgrenzende, unsichere Angabe, daß die Säure bei  $-18^{\circ}$  noch flüssig ist. Wann sie darunter fest wird und wann sie schmilzt, war nicht bekannt. Die später versuchte Bestimmung des Schmelzpunktes der aus Petroläther Lösung bei  $-75^{\circ}$  in rein weißem, festem Zustand abgeschiedenen Säure im Capillarrohr befriedigte wegen des zu schnellen Temperaturanstieges noch nicht<sup>1)</sup>. Die aus diesem Anlaß nunmehr unter genügend langsamem Temperaturanstieg vorgenommenen Versuche führten bei Proben verschiedener Herstellung zu befriedigenden, genügend übereinstimmenden Ergebnissen. Der Schmelzpunkt der Linolsäure lag, in der Capillare bestimmt, bei drei Proben verschiedener Herstellung zwischen  $-8^{\circ}$  und  $-7^{\circ}$ .

Der bei sehr schneller Abkühlung im Alkoholbad (abgekühlt durch Äther-Kohlensäure-schnee) vor der Schmelzpunktsbestimmung im Capillarrohr festgestellte Erstarrungspunkt wurde entsprechend der obigen Literaturangabe (bei  $-18^{\circ}$  flüssig) und den früheren Feststellungen von Holde und Weill auch bei unseren neueren Versuchen zunächst wesentlich tiefer, nämlich bei  $-25^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  gefunden, so daß die Linolsäure wie viele flüssige Fette

<sup>3)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Ein anderes Verhalten zeigt das Isomeren-Paar „Ricinolsäure-Ricinelaidinsäure“. Die Ricinolsäure verhält sich ähnlich der Ölsäure (vergl. B. 58, 795, Versuchs-Nr. 5 [1925]), während bei der Ricinelaidinsäure nach Absättigung der Lückenbindung der Jodzahlwert, wie auch die Säuremenge konstant bleiben.

<sup>1)</sup> D. Holde und S. Weill, Chem. Umschau 30, 205 [1923].

offenbar stark zur Unterkühlung neigt<sup>2)</sup>. Hieraus erklärt sich die ältere Angabe, daß Linolsäure bei  $-18^{\circ}$  flüssig ist.

Es gelang uns aber schließlich wiederholt, durch langsame Abkühlung einer reinen Linolsäure (3. Herstellung) in einem kleinen Ampullengefäß, in dessen Hals ein Thermometer eingesetzt war, unter Bewegung der Substanz mit dem Thermometer in einer Kältemischung von  $-15^{\circ}$  die Säure bei dieser Temperatur zum Ansetzen von schönen drusenartigen Krystallkeimen und darauf folgenden, ziemlich schnellen, völligen Erstarren unter spontanem Steigen der Temperatur auf  $-9.5^{\circ}$  zu bringen. Bei  $-9.5^{\circ}$  bis  $-9.0^{\circ}$  schmolz die Säure klar.

Linolsäure wird übrigens in der Literatur, z. B. auch in der 4. Auflage von Beilstein, S. 496, mit den Nebenbezeichnungen „Leinölsäure“ und „Hanfölsäure“ angeführt. Diese Nebenbezeichnungen erscheinen ungeeignet, weil man unter ihnen eher die Gesamtsäuren des Leinöles bzw. Hanföles verstehen könnte, welche verschiedene Säuren umfassen, und hieraus Verwechslungen entstehen könnten.

## 2. Linolsäure-anhydrid.

Vom Linolsäure-anhydrid, das zuerst von A. Grün und Schönfeld<sup>3)</sup> in bei Zimmertemperatur flüssigem öligen Zustand, später von Holde und Weill<sup>4)</sup> bei  $-75^{\circ}$  im Äther-Kohlensäure-Bad als fester, rein weißer Körper abgeschieden worden war, fehlten bisher ebenfalls Angaben über den Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt, aber auch über Dichte, Brechungsexponent und das kryoskopisch festgestellte Molekulargewicht.

Nummehr gelang es, durch wesentliche Verbesserung und Ausgestaltung der Methodik unter Benutzung der unten abgebildeten Filtrationsapparatur für sehr tiefe Temperaturen und unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit das Anhydrid aus Petroläther-Lösung durch wiederholtes Umlösen bei sehr tiefer Temperatur genügend gereinigt als weißen, festen Körper abzuscheiden und genauer zu prüfen.

Das Anhydrid erstarrte und schmolz bezeichnenderweise, entsprechend der bei Anhydriden anderer ungesättigter Säuren (Ölsäure, Eruca-, Brassidin-, Elaidinsäure) bisher beobachteten Regel<sup>5)</sup> höher als die Säure; es zeigte zwar bei schneller Abkühlung in der Capillare analog der Linolsäure auch den tiefen Erstarrungspunkt  $-18^{\circ}$ , aber bei sehr langsamer Erwärmung (in 10 Min. nur  $2^{\circ}$  Anstieg) im Capillarrohr einen bei Proben verschiedener Herstellung zwischen  $-4.5^{\circ}$  und  $-2.8^{\circ}$  schwankenden, also  $3-4.2^{\circ}$  höher liegenden Schmelzpunkt als die Linolsäure ( $-8$  bis  $-7^{\circ}$ ). Die noch ausstehende Bestimmung des Erstarrungspunktes mit größeren Substanzmengen unter

<sup>2)</sup> Das hauptsächlich Glyceride der Erucasäure enthaltende Rüböl und Senföl z. B. kann man bei ruhigem Stehen stundenlang auf  $-5.5^{\circ}$  und darunter abkühlen, ohne daß die Öle erstarren, während sie, mit dem Glasstab bewegt, bei  $-2^{\circ}$  bzw.  $-5^{\circ}$  in kürzerer Zeit in strahligen runden Aggregaten zu erstarren beginnen und bei längerer Abkühlung alsdann ganz erstarren. Auf erstere Erscheinung waren die älteren falschen Angaben über den Erstarrungspunkt des Rüböles und Senföles zurückzuführen, D. Holde, *Mittel. a. d. Staatl. Materialprüfungsamt* 8, 121 [1890]. Ähnliche Beobachtungen hat Salkowsky bei Medizinal-Lebertran gemacht, *Fr.* 26, 557 [1887].

<sup>3)</sup> *Z. Ang.* 29, 46 [1916].      <sup>4)</sup> *loc. cit.*

<sup>5)</sup> Holde und Tacke, Wilke, Schmidt, Zadek, Rietz, *Ch. Z.* 43, 954 [1921]; *Z. Ang.* 35, 105 und 186, 502 [1922]; *B.* 56, 2052 [1923]. 57, 99 [1924].

Bewegung der Masse und Messung der Temperatur in dem erstarrenden Anhydrid dürfte bezüglich der Differenz gegenüber dem Capillarrohr das der Linolsäure analoge Ergebnis liefern.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Linolsäure.

Die Herstellung der reinen Linolsäure erfolgte aus Mohnöl nach Rollet<sup>6)</sup> in der von Grün und Schönfeld<sup>7)</sup> angegebenen Arbeitsweise über das Linolsäure-tetrabromid. Letzteres wurde aus Ligroin und aus Äther umkrystallisiert, der sich als besonders geeignet erwies. Schmp. 114<sup>0</sup>. Die hieraus nach der Grünschen Vorschrift bei 2 mm Druck destillierte Linolsäure zeigte folgende Eigenschaften<sup>8)</sup>:

Jodzahl (nach Hanus): 0.0968 g, 0.1153 g, 0.0847 g Subst. verbrauchten Halogen entspr. 13.45 ccm, 16.15 ccm, 12.09 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Halogen-Überschuß 55, 72, 71 % der angewandten Menge).

$C_{18}H_{32}O_2$ . Ber. J.-Z. 181. Gef. J.-Z. 176, 178, 180.

Dichte:  $d_4^{18} = 0.9038$ ,  $d_4^{22.8} = 0.9007$ ; hieraus ber.  $d_4^{20} = 0.9025^9)$ .

Refraktion:  $n_D^{11.5} = 1.4715$ ,  $n_D^{21.5} = 1.4683$ , hieraus ber.  $n_D^{20} = 1.4688^{10)}$ . Sdp.<sub>1.4</sub>: 202<sup>0</sup> (korr.)<sup>11)</sup>.

Schmelzpunkt im Capillarrohr. Zur Füllung der Schmelzpunktsröhrchen wurde die Linolsäure in eine sehr feine Capillare eingesaugt und aus dieser in die Schmelzpunktsröhrchen eingeblasen. Letztere wurden an einem Kälte-Thermometer befestigt und in einem mit Alkohol gefüllten Schmelzpunkts-Kolben durch Einstellen in Kohlensäure-schnee schnell abgekühlt: Erstarrungspunkt etwa -25<sup>0</sup>.

Der Schmelzpunktskolben wurde hierauf in eine Gefrierlösung von etwa -7<sup>0</sup> gestellt, so daß der Anstieg von -25<sup>0</sup> bis -8<sup>0</sup> anfänglich ziemlich rasch, dann wesentlich langsamer, von -8<sup>0</sup> bis -7<sup>0</sup> sogar erst in etwa 10 Min. erfolgte. Schmp. -8<sup>0</sup> bis -7<sup>0</sup>.

Ein erneut aus Mohnöl in der beschriebenen Weise hergestelltes Präparat, dessen etwas niedrigere Jodzahl 172.5 (Theorie 181) auf kleine Polymerisationen hinwies, zeigte bei gleich langsamem Temperaturanstieg den Schmp. -7.6<sup>0</sup> bis -7.3<sup>0</sup>.

Nach unseren Erfahrungen ist es bei der stark ungesättigten, zu Polymerisationen neigenden Natur der Linolsäure schon schwer, deren Jodzahl an einem frisch hergestellten Produkt genau theoretisch zu erhalten, geschweige denn, sie beim Aufbewahren, auch im zugeschmolzenen Rohr unter Kohlendioxyd, auf dieser Höhe zu erhalten. In erhöhtem Maße dürfte dies für Linolensäure gelten.

Erstarrungs- und Schmelzpunkt im weiteren Gefäß: Eine dritte Probe nach Rollet rein dargestellter Linolsäure von der Jodzahl 176.7, die im Capillarrohr bei mäßig schnellem Temperaturanstieg (von -11<sup>0</sup> bis

<sup>6)</sup> H. 62, 416 [1909]. <sup>7)</sup> Z. Ang. 29, 34 und 46 [1916].

<sup>8)</sup> Sämtliche Bestimmungen wurden nach Möglichkeit unter Luftabschluß in Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen.

<sup>9)</sup> Nach Rollet (l. c.)  $d_4^{18} = 0.9026$ ; nach Holde und Weill (l. c.)  $d_4^{20} = 0.9025$ .

<sup>10)</sup> Nach Holde und Weill (l. c.)  $n_D^{20} = 1.471$ .

<sup>11)</sup> Die Bestimmung führte Hr. P. C. Batra aus.

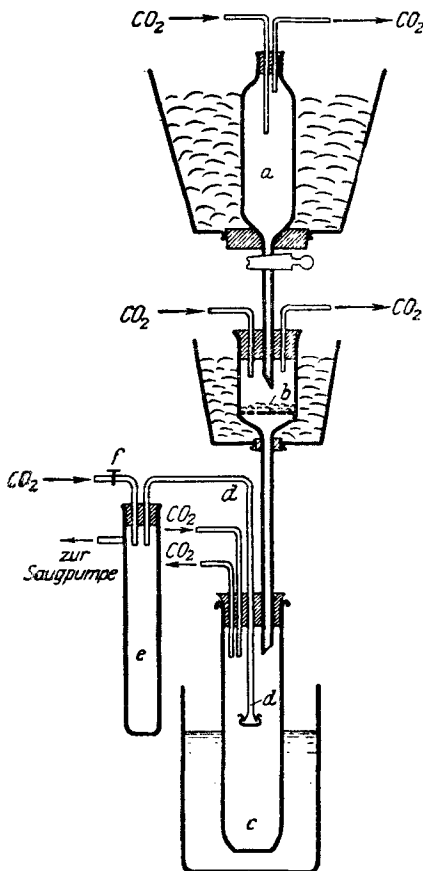
4.5° in 7 Min.) bei  $-7.8^{\circ}$  bis  $-7.4^{\circ}$  schmolz, wurde in größerer Menge im Ampullengefäß auf Erstarrungspunkt geprüft.

Bei Messung der Temperatur in der erstarrenden Substanz (s. oben) unter Bewegung wurde der Erstarrungspunkt (d. h. längere Temperaturkonstanz bei gleichzeitiger Anwesenheit von fester und flüssiger Phase) zu  $-9.5^{\circ}$  gefunden. Bei ganz langsamer Erwärmung war die Säure dann nach 20 Min. bei  $-9^{\circ}$  völlig geschmolzen.

## 2. Linolsäure-anhydrid.

9 g Linolsäure wurden mit 5 g (300% d. Th.) Essigsäure-anhydrid im Kolben mit angeschliffenem Kühlrohr unter Kohlensäure-Atmosphäre  $4\frac{1}{2}$  Std. auf  $150-170^{\circ}$  erhitzt. Aus dem gelblichen Reaktionsprodukt wurden Essigsäure-anhydrid und Essigsäure im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei  $120-140^{\circ}$  abdestilliert. Der Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Ausbeute 7.94 g 91% d. Th. an säurefreiem Roh-Anhydrid.

Zur Umkrystallisation des Linolsäure-anhydrids, die zur Vermeidung von Oxydation und Niederschlag von Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockner Kohlensäure erfolgen mußte, diente die nebenstehend abgebildete Apparatur.



Das Linolsäure-anhydrid wurde in der etwa 8—10-fachen Menge Petroläther gelöst und in dem Scheidetrichter a durch eine Eis-Kochsalz-Kältemischung auf ca.  $-10^{\circ}$  abgekühlt. Zur Trennung von etwaigen suspendierten Verunreinigungen oder minimalen Mengen suspendierter Oxydationsprodukte wurde die Lösung durch das ebenfalls durch eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlte Filter b in das mit Kohlensäure-schnee und Äther sehr tief gekühlte Gefäß c abgelassen. In diesem wurde das bei etwa  $-50^{\circ}$  aus der Petroläther-Lösung ausfallende, rein weiße, feinkristallinisch erscheinende Anhydrid durch das unten trichterförmig erweiterte und mit Filtrierpapier und -leinen bespannte Rohr d von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Das Rohr d war in der Durchbohrung des Stopfens so leicht

beweglich angebracht, daß mit der Filterbespannung die an den Wandungen des Gefäßes c angesetzten Krystalle des Anhydrids nach unten geschoben und abgesaugt werden konnten.

Der voluminöse Anhydrid-Niederschlag wurde durch wiederholtes Auswaschen mit Petroläther bei  $-50^{\circ}$  und Absaugen der Waschflüssigkeit nach Möglichkeit von Mutterlangeresten befreit. Um Oxydation zu verhüten, wurden alle Operationen in der aus der Figur ersichtlichen Weise im Kohlensäure-Strom ausgeführt.

Erstarrungs- und Schmelzpunkt im Capillarrohr: Die Bestimmung erfolgte analog der bei der Linolsäure befolgten Arbeitsweise. Erstarrungspunkt bei schneller Abkühlung im Alkoholbad  $-18^{\circ}$ . Schmp.  $-4^{\circ}$  bis  $-3^{\circ}$  bei einem Temperaturanstieg von etwa  $2^{\circ}$  in 10 Min.<sup>12)</sup>, Kontrollbestimmung:  $-3.5^{\circ}$  bis  $-2.8^{\circ}$ .

Ein erneut hergestelltes Präparat von der Jodzahl 177 und 177.2 (Theorie 187) zeigte den Schmp.  $-4.5^{\circ}$  bis  $-3.5^{\circ}$ .

Dichte:  $d_4^{23.5} = 0.901$ .

Refraktion:  $n_D^{11.5} \quad 1.4775$ ,  $n_D^{21.5} \quad 1.4737$ . Hieraus ber.  $n_D^{20} = 1.4743$ .

Molekularrefraktion:  $(C_{17}H_{31}CO)_2O$ . Ber. 168.26. Gef. 168.88.

Jodzahl: 0.0960 g, 0.1152 g Sbst. verbrauchten eine 13.4 ccm und 16.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung entspr. Jodbrommenge (Halogen-Überschuß 74.4 und 69% der angewandten Menge).

$C_{36}H_{62}O_3$ . Ber. J.-Z. 187. Gef. J.-Z. 177.2, 178.5.

Die etwa 5% unterhalb der Theorie liegende Jodzahl erklärt sich teils aus den oben bei der Linolsäure angeführten Gründen, zum Teil vielleicht aus einer etwas unzureichenden Halogenisierung der stark ungesättigten Substanz durch das Hanus-Reagens: Die Molekularrefraktion und das Molekulargewicht erweisen die weitgehende Reinheit des Körpers.

Molekulargewicht. 0.1144 g Sbst. in 0.3371 g Campher:  $\Delta = 25^{\circ}$ .

Ber. Mol.-Gew. 542.5. Gef. Mol.-Gew. 543.0.

## 201. D. Holde und A. Gorgas: Über Additionsprodukte von Jodmonobromid und unterjodiger Säure an ungesättigte Körper (I).

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 2. April 1925.)

J. Ephraim<sup>1)</sup> hat zuerst die Vermutung v. Hübls bestätigt, daß bei dessen Jodzahl-Bestimmung von ungesättigten Fettsäuren mittels Quecksilberchlorids und Jods Chlorjod-Additionsprodukte der ungesättigten Fettsäuren entstehen. Später hat Henriques<sup>2)</sup> das Chlorjod-Produkt des Oleostearins zur Kennzeichnung dieses Hauptbestandteiles des Mkanifetts näher untersucht. Sonst hat man aber den Chlorjod-Additionsprodukten der ungesättigten höheren Fettsäuren wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

Den Produkten der Einwirkung des ebenfalls zur Jodzahl-Bestimmung benutzten, neuerdings besonders bevorzugten, aus Jodmonobromid bestehenden Hanus-Reagens<sup>3)</sup>, sowie der erst in jüngster Zeit von Margosches, Hinnes und Friedmann<sup>4)</sup> vorgeschlagenen unterjodigen Säure auf ungesättigte Fettsäuren scheint man bisher überhaupt noch nicht nähergetreten zu sein, obwohl sie in mancherlei praktischer und theoretischer Hinsicht Interesse darbieten dürften.

Wir schlossen die Herstellung der bei beiden letztgenannten Jodzahl-Bestimmungsmethoden entstehenden Additionsprodukte ungesättigter Säuren

<sup>12)</sup> Die Erwärmung von  $-18^{\circ}$  auf die Schmelzpunkttemperatur erfolgte in einer Kältelösung von etwa  $-3^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Z. Ang. 8, 254 [1895]. <sup>2)</sup> Chem. Umschau 6, 45 [1899].

<sup>3)</sup> Z. Nahr.- u. Genußm. 46, 154 [1901]. <sup>4)</sup> Z. Ang. 37, 335 [1924].