

## Über Leinölsäure.

Von **Karl Peters.**

(Aus dem Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1886.)

Nach den bisher geltenden Anschauungen wird die Leinölsäure als einbasische, ungesättigte Säure aufgefasst, der die allgemeine Formel  $C_nH_{2n-4}O_2$  zukommt und der ein Kohlenstoffgehalt von  $C_{16}$  entspricht. Nach dieser Annahme müsste es gelingen, aus Leinölsäure durch Wasserstoffzufuhr eine gesättigte Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt zu erhalten; dies wäre Palmitinsäure. Auf Veranlassung meines Lehrers, Professors Dr. J. Habermann, habe ich in der angedeuteten Richtung eine Reihe von Versuchen unternommen, über die ich im Nachstehenden berichte.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Leinölsäure bildete ein frisches, kalt gepresstes Leinöl von honiggelber Farbe und dem bekannten Geruch und Geschmack. Eine Analyse desselben ergab Werthe, die mit jenen, welche seinerzeit Lefort<sup>1</sup> für die Zusammensetzung des kalt gepressten Leinöles angegeben, annähernd übereinstimmen:

	Nach Lefort's Angaben:	
Kohlenstoff . . . .	76·53%	75·17%
Wasserstoff . . . .	11·16%	10·98%

Aus diesem Leinöl wurde anfänglich genau nach der Methode von Schüler<sup>2</sup> die Leinölsäure dargestellt und hiebei die Beobachtung gemacht, dass durch des wiederholte Umkrystallisiren des Barytsalzes aus Äther eine theilweise Oxydation des Salzes herbeigeführt wird und demzufolge eine braun gefärbte Säure resultirte. Wird hingegen das Barytsalz nur ein mal in

<sup>1</sup> Gmelin, org. Chemie 5. Theil, pag. 1230.

<sup>2</sup> Ann. Pharm. 101, 252.

Äther gelöst und hierauf die Säure isolirt, so erhält man die Säure als schwach gelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl. Die Darstellung der Leinölsäure wurde daher in der Folge immer so ausgeführt, dass das Barytsalz bei möglichst niedriger Temperatur in Äther gelöst und aus dieser Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure die Säure abgeschieden wurde.

Die Analyse der so erhaltenen Leinölsäure ergab:

	I	II	Berechnet für	
			$C_{16}H_{28}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$
Kohlenstoff	77·29	77·14	76·19	77·12
Wasserstoff	—	11·96	11·11	11·45

Ein Vergleich zwischen den bei den Versuchen gefundenen Zahlen und den aus der Formel gerechneten ergibt, dass die Leinölsäure der Formel  $C_{18}H_{32}O_2$  und nicht wie bisher angenommen der Formel  $C_{16}H_{28}O_2$  entsprechen würde.

Diese von den bisherigen Annahmen abweichende Thatsache liess es umsomehr für geboten erscheinen, die Leinölsäure durch Hydratisirung in die gesättigte Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt zu überführen, um auf diese Art nach der einen oder andern Richtung einen Beweis zu erbringen.

Die Einführung des Wasserstoffes wurde nach der bekannten Methode mit Hilfe von rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, in ähnliche Weise, wie sie unter Anderem von Goldschmied<sup>1</sup> bei seiner Arbeit über Ölsäure zur Anwendung kam, bewerkstelligt.

Es wurden je 10 CC. Leinölsäure mit 10 CC. rauchender Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt  $127^\circ$ ) und 5 Grm. amorphem Phosphor in Röhren aus starkem Glas eingeschlossen und erhitzt. Steigt die Temperatur über  $210^\circ$ , so erfolgt die Reaction fast momentan und so energisch, dass die meisten Röhren zertrümmert werden. In den ganz gebliebenen Röhren ist nach dem Erkalten die Fettsäure fest geworden. Bei einer Temperatur von  $200^\circ$  bis  $210^\circ$  verläuft die Reaction meist ruhig und ist nach 8—10 Stunden beendigt. Der fest gewordene Röhreninhalt wurde wiederholt mit

<sup>1</sup> 72. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, pag. 366.

Wasser gewaschen und mit heissem Wasser umgeschmolzen, um ihn von der Hauptmenge der anhängenden Jodwasserstoffsäure zu befreien; dann wurde in Alkohol gelöst. Beim Verdunsten der klaren Lösung schieden sich Krystalle aus, die einen Schmelzpunkt von  $62.5^\circ$  bis  $63^\circ$  (uncorr.) zeigten. Um das Product von den letzten Resten des Jods zu befreien, wurde die alkoholische Lösung mit Natriumamalgam am Rückflusskühler erhitzt, das so erhaltene Natriumsalz mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die erhaltene Säure wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Product zeigte nun einen Schmelzpunkt von  $69^\circ$  C.

Die Analyse der so gereinigten Säure ergab einen Gehalt von:

	I	II	Gerechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
Kohlenstoff	. 76.21	76.24	76.24
Wasserstoff	. 12.59	12.58	12.70

Das bei der Hydratisirung erhaltene Product stimmt demnach in seinen Eigenschaften mit der Stearinsäure überein und demgemäss muss die Leinölsäure als eine ungesättigte Säure von der Formel  $C_{18}H_{32}O_2$  angesehen werden.

Ich habe ferner versucht, durch die Darstellung verschiedener Salze der Leinölsäure weiteres Beweismaterial herbeizuschaffen. Mit den mir zur Verfügung stehenden geringen Mengen Leinölsäure gelang es mir indess nur, das Barytsalz in einem solchen Zustand der Reinheit zu erhalten, dass die analytischen Daten volles Vertrauen beanspruchen können; denn nur beim Barytsalz der Leinölsäure gelang es mir, bei verschiedenen Darstellungen Producte zu erhalten, die untereinander übereinstimmende Zusammensetzung zeigten, während ich beispielsweise beim Zink- und Kadmiumsals eine annähernde Übereinstimmung unter den Producten verschiedener Darstellung nicht erzielen konnte.

Bei der Darstellung des Barytsalzes verfuhr ich nach Oudemans<sup>1</sup> in folgender Weise. Es wurde Leinölsäure in verdünntem Alkohol gelöst, mit wässrigem Ammoniak übersättigt und mit einem Überschuss von wässriger Chlorbaryumlösung gefällt. Der herausfallende schleimige Niederschlag wurde mit

<sup>1</sup> Gmelin, org. Theil, V., pag. 1229,

Wasser gewaschen, abgepresst, mit kaltem Äther ausgezogen und die ätherische Lösung über concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raum eingedunstet. Der Barytgehalt des so erhaltenen Salzes schwankte nach den Analysen mehrerer auf dieselbe Weise erhaltenen Producte zwischen 18·19, 17·82, 17·58%.

Nach dem Aussehen des Niederschlages zu urtheilen, enthielt er noch eine kleine Menge von Leinölsäure eingeschlossen. Zur weiteren Reinigung wurde das Barytsalz unter Alkohol im Wasserstoffstrom unter häufigem Schütteln und Wechseln des Alcohols durch acht Tage stehen gelassen.

Nach dieser Zeit ergab die Analyse einen Gehalt von

	Gerechnet für
	$(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$
Baryum . . . . . 19·58%	19·73%

Versuche, mit Hilfe von übermangansaurem Kali zu einer Oxyleinölsäure zu gelangen, haben bisher keine befriedigenden Resultate geliefert. Die hiebei gemachten Wahrnehmungen stellen jedoch die endliche Erreichung des Zieles ziemlich sicher in Aussicht und veranlassen mich, mit den diesbezüglichen Versuchen fortzufahren.

---