

Über trocknende Ölsäuren.

(III. Abhandlung.)

Von **K. Hazura** und **A. Friedreich**.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

Eine der h. Akademie am 3. März d. J. vorgelegte Mittheilung von K. Peters, betitelt: „Notiz über Leinölsäure behufs Wahrung der Priorität“ zwingt uns, die bis nun erhaltenen Resultate über Mohnöl-, Nussöl- und Leinölsäure mitzuthemen.

Gleichzeitig erklären wir, dass wir das Studium der trocknenden Ölsäuren, welches vor drei Jahren in unserem Laboratorium von Herrn Professor A. Bauer begonnen und im November 1885 in Gemeinschaft mit dem einen von uns wieder aufgenommen wurde, auf weiterhin fortsetzen werden.

Die zum Ausgangspunkte dieser Untersuchungen dienenden trocknenden Ölsäuren wurden in der chemischen Fabrik von Würth & Comp. von dem Chemiker dieser Firma, Herrn Felix Wawrosch, in derselben Weise wie die Hanfölsäure dargestellt.

Mohnöl- und Nussölsäure.

1. Oxydation mit Kaliumhyperpermanganat in alkalischer Lösung.

Je 30 Grm. Mohnöl- und Nussölsäure wurden mit 36 CC. Ätzkali von der Dichte 1.27 verseift, die Kaliseife in 3 Litern Wasser gelöst und mit einer Lösung von 30 Grm. Kaliumhyperpermanganat in 3 Litern Wasser oxydirt und die Oxydationsproducte in der schon öfters beschriebenen Weise aufgearbeitet. 30 Grm. Mohnölsäure lieferten 4 Grm. eines bei 161° schmelzenden Körpers, der alle Eigenschaften der Sativinsäure besass und nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der

Luftpumpe analysirt folgende, auf Procente bezogene Zahlenresultate gab:

		berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·84	62·07
H	10·45	10·34

30 Grm. Nussölsäure gaben 5 Grm. eines bei 162° schmelzenden Körpers, der auch alle Eigenschaften der Satirinsäure hatte und nach dem Trocknen unter der Luftpumpe der Analyse unterzogen folgende, auf Procente bezogene Zahlenresultate gab:

		berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·78	62·07
H	10·38	10·34

Wird die Oxydation der Mohnöl- und Nussölsäure in concentrirter oder verdünnter Lösung durchgeführt, so entsteht auch Sativinsäure.

2. Einwirkung von Brom.

Löst man 30 Grm. Mohnöl- oder Nussölsäure in 100 CC. Eisessig und fügt man in die durch Schnee auf 0° C. gekühlte Lösung tropfenweise 12·7 CC. Brom hinzu, so entstehen feste Bromproducte von derselben Zusammensetzung und denselben Eigenschaften, wie bei der Hanfölsäure.

Die Mohnölsäure liefert neben einem bei 175° C. schmelzenden Körper, einen bei 111 bis 112° C. schmelzenden, der aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und lufttrocken analysirt folgende, auf Procente bezogene Zahlenresultate gab:

	I	II	berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Br.	54·09	53·23	53·33

Es liegt also ein mit dem Hanfölsäuretetrabromid identischer Körper vor. Das niedriger bromirte Bromproduct der Nussölsäure hatte den Schmelzpunkt 114 bis 115° und gab in Procenten ausgedrückt einen Bromgehalt von:

	berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Br 53·59	53·33

Das Verhalten der Mohnöl- und Nussölsäure gegen Kaliumhyper-manganat und Brom ist dasselbe, wie jenes der Hanfölsäure. Es entstehen bei allen diesen drei Säuren dieselben Producte und müssen daher die Hanföl-, Mohnöl- und Nussölsäure als identisch angesehen werden. Von den bei diesen drei Säuren erhaltenen Resultaten weichen jene bei der Untersuchung von Leinölsäure erhaltenen wesentlich ab.

Leinölsäure.

Oxydation mit Kaliumhyper-manganat in alkalischer Lösung.

Wenn die aus 30 Grm. Leinölsäure mit 36 CC. Ätzkali von der Dichte 1·27 gebildete Kaliseife in fünf oder drei Litern Wasser gelöst und mit einer Lösung von 30 Grm. Kaliumhyper-manganat in fünf oder drei Litern Wasser oxydirt wird, so fällt aus der vom Manganhyperoxyd durch Filtriren getrennten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ein weisser, voluminöser Niederschlag heraus, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse, seidenglänzende Nadeln bildet, bei 162° C. schmilzt, und alle Eigenschaften der Sativinsäure besitzt. Beim Arbeiten in der verdünnten Lösung wurden davon 5 Grm., beim Arbeiten in der concentrirten Lösung 3 Grm., aus 30 Grm., Leinölsäure erhalten.

Diese 8 Grm. des Oxydationsproductes wurden zusammen nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt blieb constant 162° C. Die Analyse der lufttrockenen Substanz gab folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate.

	I	II	berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·78	61·93	62·07
H	10·50	10·46	10·34

Das unter diesen Versuchsverhältnissen entstandene Oxydationsproduct ist also Sativinsäure. Aus der Hübl'schen Jodlösung addirt es kein Jod.

Wesentlich anders gestalten sich jedoch die Resultate beim Oxydiren concentrirter Lösungen von Leinölsäure.

Verseift man 30 Grm. Leinölsäure mit 36 CC. Ätzkali von von der Dichte 1·27 und lässt man zu der in einem Liter Wasser gelösten Kaliseife unter Umrühren eine Lösung von 30 Grm. Kaliumhypermanganat in $1\frac{1}{2}$ Litern zufließen, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und setzt nach längerer Zeit einen Niederschlag von Manganhyperoxyd ab. Dieser wird von der Lösung abfiltrirt, mit heissem Wasser einige Male gewaschen, das Filtrat und die Waschwässer etwas eingeengt und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol schwer löslich ist.

Der aus Wasser umkrystallisirte Niederschlag zeigt unter dem Mikroskope neben langen, zarten noch kürzere, etwas dickere Nadeln. Dieses Oxydationsproduct schmilzt um 188° C. und gab bei der Analyse:

(C: 59·18, 59·11, 59·46; H: 9·47, 9·60, 9·83)

Zahlen, welche für die Formel $C_{18}H_{36}O_7$ stimmen, und wurde von dem einen von uns in der durch die Publication des Herrn Peters¹ nothwendig gewordenen vorläufigen Mittheilung Linusinsäure genannt. Um die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Körpers näher studiren zu können, wurden unter obigen Verhältnissen 400 Grm. Leinölsäure oxydirt und lieferten 80 Grm. des um 188° C. schmelzenden Oxydationsproductes, welches nun einer fractionirenden Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde. Es gelang uns, aus diesem um 188° C. schmelzenden Körper zwei einheitliche Körper zu isoliren, von welchen der eine bei 162° C. schmelzende (30 Grm.) in Alkohol etwas leichter löslich ist, als der andere bei 203° C. schmelzende (12 Grm.).

Der bei 162° C. schmelzende Körper gab nach dem Trocknen bei 120° C. folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate:

		berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·80	62·07
H	10·45	10·34

¹ Monatshefte f. Chemie 1886, pag. 552.

Die Säurezahl wurde zu 15·93 und 16·44, und daraus das Moleculargewicht zu 351 und 349 gefunden. Einem Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ entspricht das Moleculargewicht 348.

Das aus dem Ammonsalz des bei 162° schmelzenden Körpers durch Fällung mit Chlorbaryum erhaltene Barytsalz gab nach dem Trocknen bei 100° C.

		berechnet für $C_{18}H_{31}O_2(OH)_4ba$
Ba	16·81	16·72
		16·49

Es besteht somit kein Zweifel, dass der bei 162° schmelzende Körper als Sativinsäure anzusprechen ist. Bestätigt wurde dies noch durch Untersuchung des Acetylproductes, welches genau nach früher gemachten Angaben des einen von uns dargestellt wurde. Dasselbe gab die Säurezahl 10·24 und die Verseifungszahl 50·31. Diese beiden Zahlen stehen also im Verhältnisse 1:5, wie dies die Acetylsativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(O.C_2H_3O)_4$ verlangt.

Da sich nun gezeigt hat, dass der um 188° C. schmelzende Körper nicht einheitlich war, so schlagen wir vor, den bei 203° C. schmelzenden Körper Linusinsäure zu nennen.

Linusinsäure.

Die Linusinsäure ist in heissem Wasser leichter löslich als die Sativinsäure, dagegen schwerer löslich in Alkohol.

Sie krystallisirt aus Wasser in mikroskopisch kleinen Nadeln, die nicht seidenglänzend sind, wie jene der Sativinsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 203° C. Nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure gab sie folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	I	II	III	berechnet für $C_{18}H_{36}O_8$
C	56·42	56·21	56·67	56·84
H	9·64	9·70	9·62	9·47

Die Säurezahl wurde zu 15·0, und daraus das Moleculargewicht zu 373 gefunden; $C_{18}H_{36}O_8$ verlangt: 380.

Die Säurezahl der Linusinsäure zeigt, dass sie einbasisch ist. Die sechs noch im Molecül enthaltenen Sauerstoffatome dürften Hydroxylgruppen angehören. Eine Entscheidung hierüber gibt die Untersuchung der Acetyllinusinsäure.

Acetyllinusinsäure.

10 Grm. Linusinsäure wurden mit 40 Grm. Essigsäureanhydrid durch eine halbe Stunde in einem mit Rückflussrohr versehenen Kolben erhitzt und das Product analog der Acetylsativinsäure gereinigt. Die gebildete Acetyllinusinsäure stellt ein gelbes dickflüssiges Öl dar, welches im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate gab:

		berechnet für $C_{18}H_{30}O_2(O \cdot C_2H_3O)_6$
C	56·35	56·96
H	7·86	7·59

Die Säurezahl wurde zu 7·7, 7·9; die Verseifungszahl zu 53·2, 53·2 gefunden.

Das Verhältniss beider ist rund 1:7, ein Beweis, dass die Linusinsäure eine Hexaoxyfettsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ ist.

Zur Durchführung der Reduction der Gebote mit JH stand uns noch nicht genügend Material zu Gebote. Wahrscheinlich werden wir auch zu Stearinsäure gelangen.

Wenn man die Leinölsäure in ganz concentrirter alkalischer Lösung mit fein gepulvertem Kaliumhyperpermanganat (50 Grm. auf 30 Grm. Leinölsäure) oxydirt, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung mit verdünnter Schwefelsäure keinen Niederschlag. Schüttelt man aber die saure Lösung mit Äther aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Äthers 16 Grm. einer nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 104° C. schmelzenden Säure, welche unter derLuftpumpe über Schwefelsäure getrocknet folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate gab:

		berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C	57·37	57·44
H	8·84	8·51

Dieses Oxydationsproduct ist also Azelaïnsäure, das Leinölsäuremolekül wurde bei dieser Art der Oxydation gesprengt und eine Säure gebildet, wie sie auch bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht.

Einwirkung von Brom.

Lässt man 21 CC. Brom in eine mit Schnee auf 0° C. gekühlte Lösung von 50 Grm. Leinölsäure in 150 CC. Eisessig unter Umrühren tropfenweise einfließen, so beginnt schon kurz nach Beginn der Bromirung die Ausscheidung eines festen Bromproductes *A*, welches von der Mutterlauge *B* durch Absaugen getrennt wurde. *A* war nach dem Trocknen auf einer Thonplatte fast weiss, wog 85 Grm. und wurde aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Es fällt aus der heiss gesättigten Lösung beim Abkühlen in Flocken aus, die bei 174° C. schmelzen. Durch Extraction mit wenig heissen Benzols wurde diesem Producte eine geringe Menge einer syrupösen Verunreinigung entzogen und das so gereinigte Product durch fractionirendes Lösen in heissem Benzol in 5 Fractionen zerlegt. *A* ist in Benzol sehr schwer löslich; die kalt gewordenen Mutterlaugen, welche concentrirt wurden, enthielten nur spärliche Mengen des Bromproductes. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen waren:

a: 177—178° C. *b*: 177° C. *c*: 175—176° C.
d: 175—176° C. *e*: 180—181° C.

Die erste, dritte und vierte Fraction wurde analysirt, nachdem die Substanzen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet wurden und gaben folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	<i>a</i>			<i>c</i>	<i>e</i>
	I	II	III	IV	V
Br	63·50	63·22	—	63·54	63·22
C	—	—	28·79	—	—
H	—	—	4·01	—	—

Die Analysenresultate in Verbindung mit den Schmelzpunktsbestimmungen zeigen, dass das Bromproduct *A* ein

einheitlicher Körper ist. Die gefundenen Zahlenresultate führen zu der Formel $C_{18}H_{30}Br_6O_2$.

	Gefunden bei Fraction α			berechnet für $C_{18}H_{30}Br_6O_2$
	I	II	III	
C	—	—	28·79	28·49
H	—	—	4·01	3·96
Br	63·50	63·22	—	63·32

Die von dem festen Bromproducte *A* getrennte Mutterlauge *B* wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und Kalk längere Zeit stehen gelassen, ohne dass sich ein krystallisiertes Product ausgeschieden hätte. Schliesslich wurde sie an der Luft solange stehen gelassen, bis fast der gesammte Eisessig verdunstet war. Das zurückgebliebene dickflüssige Öl wurde nun in Äther aufgenommen, mit Wasser geschüttelt und die ätherische Lösung an der Luft stehen gelassen, das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde auf Leinölsäure geprüft. Es addirt Jod aus der Hübl'schen Jodlösung, enthält also noch Leinölsäure, welche der Bromirung entgangen war. Dieses Öl wurde nicht weiter untersucht.

Das bei der Bromirung der Leinölsäure entstehende Product hat denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung, wie das Dibromhanfölsäuretetrabromoid und ist daher als mit demselben identisch anzusehen.

Da sich unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen nur ein Hexabromderivat aus der Leinölsäure bildet, so wurde die Leinölsäure mit der halben Menge Br behandelt in verdünnter Lösung, um so möglicherweise zu einem Tetrabromderivat zu gelangen.

20 Grm. Leinölsäure wurden in 150 CC. Eisessig gelöst, und in die mit Wasser auf 8° C. gekühlte Lösung tropfenweise 4 CC. Br einfliessen gelassen. Das ausgeschiedene feste Bromproduct schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 175° C. Die Mutterlauge, welche so wie oben aufgearbeitet wurde, lieferte auch kein festes Tetrabromproduct.

Bei Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung auf das Bromproduct der Leinölsäure wurde, wenn der Versuch gerade so durchgeführt wurde, wie bei der Einwirkung

von Zink und Salzsäure auf das Hanfölsäuretetrabromid eine flüssige Säure erhalten, welche eine Jodzahl von 229 ergab. Berücksichtigt man, dass die sogenannte Leinölsäure $C_{18}H_{32}O_2$ die Jodzahl 181·5 hat, so dürfte die Folgerung berechtigt sein, dass bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Bromproduct der Leinölsäure das Brom durch den nascirenden Wasserstoff eliminirt, jedoch nicht durch Wasserstoff ersetzt wird und eine Säure gebildet wird, welche der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ angehört.

Zwei Gramm dieser Säure mit der Jodzahl 229 wurden in alkalischer Lösung mit Kaliumhyperpermanganat oxydirt und gaben ein um 200° C. schmelzendes Product, welches wahrscheinlich mit der Linusinsäure identisch sein dürfte. Da uns bis nun nur geringe Mengen von Substanz zur Verfügung standen, werden wir erst in einer späteren Mittheilung ausführlicher berichten können.

Wenn wir die Resultate unserer Untersuchung über Leinölsäure in Kürze zusammenfassen, so ergibt sich Folgendes:

1. Die sogenannte Leinölsäure gibt in alkalischer Lösung mit Kaliumhyperpermanganat oxydirt: Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ und Azelaßnsäure $C_9H_{16}O_4$.

2. Bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöste Leinölsäure entsteht ein festes Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$. Ein Tetrabromproduct wurde nicht erhalten.

Durch dieses Verhalten gegen Kaliumhyperpermanganat und Brom unterscheidet sich die Leinölsäure wesentlich von der ungesättigten Säure des Hauf-, Mohn- und Nussöls. Ob die als Leinölsäure angesprochene flüssige, ungesättigte Fettsäure überhaupt als ein einheitliches Product betrachtet werden kann, muss vorläufig als zweifelhaft betrachtet werden, da die aus dem Leinöl von uns dargestellte flüssige Fettsäure eine viel höhere Jodzahl ergab, als die für $C_{18}H_{32}O_2$ berechnete.

Wir vermuthen, dass in der sogenannten Leinölsäure noch eine flüssige ungesättigte Säure der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ vorhanden sei, welche zur Bildung der Linusinsäure Veranlassung gibt und auch erklärt, warum das Leinöl das am leichtesten trocknende Öl ist.
