

Über trocknende Ölsäuren

(V. Abhandlung)

von

K. Hazura.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1888.)

In der IV. Abhandlung über trocknende Ölsäuren, welche ich am 12. Mai 1887 der hohen Akademie vorgelegt habe, theilte ich mit, dass in den von mir gefundenen Untersuchungsergebnissen sich einige Lücken vorfinden und es nothwendig erscheint, dieselben durch Anstellung neuer Versuche auszufüllen, um einen endgiltigen Aufschluss über die Zusammensetzung der trocknenden Ölsäuren zu erhalten.

Bezüglich der Leinölsäure bin ich in der Lage, nunmehr die entsprechenden Mittheilungen zu machen.

Oxydation der Leinölsäure.

Als Oxydationsproducte der Leinölsäure habe ich Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ und Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ nachgewiesen. Dieselben fanden sich in dem Niederschlage, welcher entsteht, wenn man die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure ansäuert.

Da aber die Linusinsäure in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so erschien es mir nothwendig, das Filtrat von der Schwefelsäurefällung einer sorgfältigen Untersuchung zu unterziehen, um zu sehen, ob nicht noch bedeutende Mengen von Linusinsäure in demselben enthalten seien.

500g Leinölsäure wurden unter den in der III. Abhandlung¹ angegebenen Verhältnissen oxydirt, die von der Schwefelsäurefällung abgelaufene Flüssigkeit mit Ätzkali neutralisirt, je 4l derselben auf etwa 300 cm³ eingedampft und die vereinigten concentrirten Lösungen abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fiel ein flockiger, braun gefärbter Niederschlag heraus, welcher abfiltrirt, auf Thonplatten getrocknet und mit kaltem Äther so lange extrahirt wurde, als noch etwas in Lösung ging. Der unlösliche, noch braun gefärbte Rückstand wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt und war nach dem dritten Umkrystallisiren rein weiss.

Die Menge desselben war ziemlich bedeutend, aus 500g Leinölsäure wurden davon 60g erhalten.

Um zu constatiren, ob das erhaltene Product ein einheitlicher Körper sei, wurde dasselbe in 4l heissen Wassers gelöst, die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallisation abfiltrirt, abermals aus 4l Wasser umkrystallisirt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die nun erhaltene, lufttrocken gewordene Krystallisation schmolz bei 173—175° C.

Durch separates Eindampfen der Mutterlaugen bis zur Trockne wurden vier Fractionen erhalten, die auf dem Platinblech erhitzt einen geringen anorganischen Rückstand hinterliessen, der aus schwefelsaurem Kali bestand. Jede dieser Fractionen wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von dieser Beimengung befreit und zeigten dann ebenfalls alle Fractionen den Schmelzpunkt 173—175° C.

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass ein bisher nicht beobachtetes Oxydationsproduct vorliegt. Die neue Säure zeigte sowohl beim Trocknen über Schwefelsäure als auch bei 100° C. und 120° C. keine Gewichtsabnahme, ist daher krystallwasserfrei. Bei der Analyse gab sie folgende Zahlen:

- I. 0·2477g Substanz gaben 0·5122g Kohlensäure und 0·2190g Wasser.
- II. 0·2471g Substanz gaben 0·5130g Kohlensäure und 0·2082g Wasser.

¹ Monatshefte f. Chemie. 1887. S. 156.

III. 0·2519g Substanz gaben 0·5225g Kohlensäure und 0·2131g Wasser.

Daraus berechnet sich in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
C.....	56·39	56·62	56·57
H.....	9·83	9·36	9·40

Mit zwei verschiedenen Titerflüssigkeiten wurde die Säurezahl zu 148·4 gefunden, und daraus unter der Voraussetzung, dass eine einbasische Fettsäure vorliegt, das Moleculargewicht 377·4 berechnet.

Alle diese Resultate stimmen für eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_8$.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_8$
C.....	56·53	56·84
H.....	9·53	9·47
Moleculargewicht..	377·4	380

Bei der Oxydation der Leinölsäure entsteht also neben Sativinsäure und Linusinsäure noch eine bei 173—175° schmelzende Säure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe Moleculargewicht besitzt, wie die Linusinsäure. Ich schlage für dieselbe den Namen Isolinusinsäure vor.

Isolinusinsäure.

Die Isolinusinsäure ist unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Sie krystallisirt wasserfrei in kleinen, prismatischen Nadeln; eine andere Krystallform wurde bis jetzt nicht beobachtet.

Um die Anzahl der (OH)gruppen in der Isolinusinsäure zu bestimmen, wurde ebenso wie bei der Sativinsäure und bei der Linusinsäure die Methode von Benedikt¹ und Ulzer angewendet.

¹ Monatshefte f. Chemie. 1887. S. 41.

Die Acetylisolinusinsäure hat dieselben Eigenschaften wie die Acetyllinusinsäure, nur ist sie schwerer löslich in Äther. Bei der Analyse ergab sie

die Säurezahl 7·9,

die Verseifungszahl 57·9.

Da das Verhältniss dieser beiden Zahlen rund 1 : 7 ist, so folgt daraus, dass in der Isolinusinsäure sechs (OH)gruppen anzunehmen sind. Die übrigen zwei, in dem Molekül der Isolinusinsäure vorhandenen Sauerstoffatome gehören der Carboxylgruppe an.

Die Isolinusinsäure ist also eine siebenwerthige, einbasische Säure und ihre Entstehung aus der flüssigen Fettsäure des Leinöls macht die Annahme des Glycerides einer zweiten Säure $C_{18}H_{30}O_2$ im Leinöl nothwendig, welche isomer ist mit der Linsäure, und die ich deshalb Isolinolensäure nennen will.

Salze der Isolinusinsäure.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich und können durch Neutralisation heisser, concentrirter Lösungen der Isolinusinsäure mit dem betreffenden Alkali erhalten werden. Das Kali- und Natronsalz krystallisiren aus Wasser in mikroskopisch kleinen Nadeln.

Beim Vermischen wässriger, concentrirter Lösungen der Alkalisalze mit Chlorbariumlösung fällt isolinusinsaurer Baryt heraus. Derselbe löst sich in heissem Wasser auf und krystallisirt aus der Lösung nach dem Erkalten in mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Auch das auf ähnliche Art erhaltene Kalksalz ist in heissem Wasser löslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt in den Lösungen der Alkalisalze einen grünen, salpetersaures Silberoxyd einen weissen Niederschlag. Beide sind in Wasser unlöslich.

Es schien mir nicht überflüssig, auch das durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltene Säuregemisch, aus welchem ich früher nur Sativinsäure und Linusinsäure isoliren konnte, gestützt auf meine nunmehr vollständigeren Erfahrungen über die Eigen-

schaften dieser Säuren einer neuerlichen Untersuchung zu unterziehen. In der That gelang es mir, in diesem Säuregemisch auch geringe Mengen Dioxystearinsäure nachzuweisen.

Je 20 g des lufttrockenen Säuregemisches wurden mit 2 l kalten Äthers extrahirt und die ätherischen Auszüge concentrirt. Nach einigem Stehen schied sich aus dem Äther eine Krystallisation aus, welche abfiltrirt und aus Weingeist umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute war eine geringe. Aus 20 g des Säuregemisches wurde nicht ganz 1 g dieses Productes erhalten. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 130—131° C. Die Krystalle waren perlmutterglänzend und erwiesen sich unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln, von denen viele an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft waren. Über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben sie bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2810 g Substanz gaben 0·6990 g Kohlensäure und 0·2828 g Wasser.

Die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung stimmen somit ziemlich gut mit denen der Dioxystearinsäure überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$
C	67·84	68·35
H	11·18	11·39

Sowohl die Analyse, als auch der etwas niedriger gefundene Schmelzpunkt (Dioxystearinsäure schmilzt bei 136—137° C.) deuten darauf hin, dass die vorliegende Dioxystearinsäure noch in geringer Menge einen sie verunreinigenden Körper enthält.

Die von der Dioxystearinsäure durch Filtration getrennte Mutterlauge hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein gelb gefärbtes Öl, welches die Jodzahl 116 hatte und vornehmlich aus der unangegriffen gebliebenen, flüssigen Säure des Leinöls bestehen dürfte.

Den in Äther unlöslichen Theil des Säuregemisches ($A+B$), welchen ich B nennen will, habe ich durch Auskochen mit Wasser in drei Fractionen zerlegt, deren Schmelzpunkte folgende waren:

B_I	196° C.
B_{II}	167° C.
B_{III}	164° C.

Diese Fractionen wurden durch ihre Ammonsalze in die Barytsalze übergeführt und letztere mit heissem Wasser ausgekocht. Sowohl der in Wasser lösliche, als auch der unlösliche Antheil des Barytsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die erhaltenen Säuren aus Wasser umkrystallisirt. Aus dem löslichen Barytsalze von B_I wurde eine Säure mit dem Schmelzpunkt von 203° C. und den sonstigen Eigenschaften der Linusinsäure, aus dem in geringer Menge vorhandenen unlöslichen Antheil wurde Sativinsäure abgeschieden.

Das Barytsalz von B_{II} war zum grössten Theile in Wasser unlöslich, das Barytsalz von B_{III} war vollständig unlöslich in heissem Wasser. Die daraus abgeschiedenen Säuren waren auch nur Sativin- und Linusinsäure.

Daraus ergibt sich, dass das Säuregemisch ($A+B$) nur Sativinsäure, Linusinsäure und Dioxystearinsäure enthält.

Bei der Oxydation verdünnter alkalischer Lösungen der flüssigen Säure des Leinöls entstehen also: Dioxystearinsäure, Sativinsäure, Linusinsäure und Isolinusinsäure. Der leichteren Übersichtlichkeit wegen habe ich die folgende Tabelle zusammengestellt, welche die Ausbeuten an den einzelnen Säuren aus 100 Theilen der flüssigen Säure des Leinöls und die wichtigsten zur Unterscheidung und Trennung verwendbaren Eigenschaften der einzelnen Oxysäuren enthält. (S. S. 7.)

Zu dieser Tabelle ist noch Folgendes zu bemerken: Die Zahlenangaben bezüglich der Ausbeuten an Oxyfettsäuren stützen sich auf einen quantitativen Versuch, der mit 60g der flüssigen Säure des Leinöls durchgeführt wurde.

Name		Zusammensetzung		Schmelzpunkt		Löslichkeit						Kristallform
						der Säuren in			der Barytsalze in			
						Wasser	Alkohol	Äther	Wasser	Wasser		
						k.	h.	k.	h.			
1.2 g	Dioxystearin- säure	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$	137° C.	u.	u.	schw. l.	l.	schw. l.	u.	u.	Rhombische Tafeln, oft an zwei gegenüber- liegenden Ecken abgestumpft.	
6.5 g	Sativinsäure	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$	173° C.	u.	schw. l.	schw. l.	l.	u.	u.	u.	Lange Nadeln und Prismen mit aufgesetzten Pyramiden.	
4.5 g	Linusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	203 bis 205° C.	schw. l.	lösl.	schw. l.	schw. l.	u.	schw. l.	leicht l.	Selten Nadeln, gewöhnlich rhombische Tafeln, oft an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft.	
15.8 g	Isolinusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	173 bis 175° C.	schw. l.	leicht l.	l.	l.	u.	schw. l.	leicht l.	Kleine, prismatische Nadeln.	

n. = unlöslich; l. = löslich; schw. = schwer; k. = kalt; h. = heiss.

In der Columne „Krystallform“ steht bei Sativinsäure „lange Nadeln und Prismen mit aufgesetzten Pyramiden“, während in früheren Abhandlungen nur von Nadeln als Krystallform der Sativinsäure gesprochen wurde. Die Sativinsäure krystallisirt in der That je nach der Reinheit und Concentration ihrer Lösungen in mikroskopisch langen Nadeln oder in Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Aber auch die Nadeln erweisen sich bei näherer Untersuchung als prismatisch und zugespitzt.

In der Columne „Schmelzpunkt“ steht bei Sativinsäure 173° C., während bis nun der Schmelzpunkt zu 160 — 162° C. angenommen wurde. Die Gründe, welche es nothwendig machen, den Schmelzpunkt der Sativinsäure zu 173° C. anzunehmen, werden in der nachfolgenden Abhandlung über trocknende Ölsäuren entwickelt werden.

Als Krystallformen der Linusinsäure sind in der vorliegenden Tabelle „Nadeln und rhombische Tafeln“ angegeben, während in der dritten Abhandlung über trocknende Ölsäuren¹ nur von Nadeln als der charakteristischen Krystallform der Linusinsäure gesprochen wird. Aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt die Linusinsäure in Nadeln aus sehr concentrirten Lösungen in rhombischen Tafeln, deren zwei gegenüberliegende Ecken oft abgestumpft sind.

Ich habe eine Partie Linusinsäure, welche nur rhombische Tafeln mit ausgebildeten Ecken enthielt, aus einer grösseren Partie Wasser umkrystallisirt und erhielt neben Tafeln der ursprünglichen Gestalt auch solche mit abgestumpften Ecken. Als Krystallformen der Linusinsäure treten zumeist die rhombischen oft an den Ecken abgestumpften Tafeln auf; die Nadeln sind seltener.

Die Isolinusinsäure habe ich bisher nur immer in mikroskopisch kleinen, prismatischen Nadeln erhalten.

Von den Oxydationsproducten der Leinölsäure ist die Dioxy-stearinsäure Gegenstand ausführlicher Studien von Saytzeff² und sind von diesem Forscher weitere Mittheilungen in Aussicht

¹ Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 156.

² Journal f. praktische Chemie. 1886. S. 300.

gestellt worden. Das Studium der Sativinsäure, Linusinsäure und Isolinusinsäure behalte ich mir vor und hoffe, in Bälde über diese Oxy Säuren berichten zu können. Nur über die Reduction dieser Säuren mit Jodwasserstoff, welche mir von den anzustellenden Versuchen der wichtigste schien, indem er über ihre Beziehungen zu der eigentlichen Fettsäurereihe Aufschluss gibt, kann ich heute schon berichten.

Verhalten der aus der flüssigen Säure des Leinöls erhaltenen Oxyfettsäuren gegen Jodwasserstoff.

In der Regel wird behufs Reduction die Oxyfettsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf Temperaturen über 100° C. in Einschmelzröhren erhitzt. Da aber diese Art der Reductionsversuche gewöhnlich Producte gibt, aus denen die letzten Mengen Jod nur schwierig entfernt werden können, habe ich die Sativinsäure mit nasirendem Jodwasserstoff reducirt.

In die in einem Kolben befindliche Lösung von 300 g Jod in Schwefelkohlenstoff wurden 27 g gelben Phosphors eingetragen und das Gemenge einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde bei möglichst niedriger Temperatur der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffes abdestillirt und zu dem im Kolben befindlichen Phosphortrijodid wurden 20 g Sativinsäure hinzugegeben und durch Umrühren mit dem Brei von Phosphortrijodid gut vermischt. Der Kolben wurde nun mit einem doppelt gebohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein mit Glashahn versehener Kugeltrichter, durch dessen zweite Öffnung ein zweimal rechtwinkelig gebogenes, weites Rohr durchgesteckt wurde. Der Kugeltrichter, sowie der kürzere Schenkel des eingesetzten Rohres ragen nur wenig aus dem Kork in den Trichter hinein. Nun wird der Kugeltrichter mit 100 cm^3 Wasser beschickt, welche nach und nach zu dem Gemenge von Sativinsäure und Phosphortrijodid einfließen gelassen wurden. Der überschüssige Jodwasserstoff entweicht durch das rechtwinkelig gebogene Rohr und wird in einem untergestellten, mit Wasser gefüllten Becherglas zum grössten Theile aufgefangen.

Nachdem die erste, stürmische Reaction vorüber ist, wird der Kolbeninhalt auf einem Wasserbade so lange erwärmt, als noch Jodwasserstoff entweicht, was noch etwa 12 Stunden in Anspruch nimmt. Im Kolben hinterbleibt ein dickflüssiges, braun-gefärbtes Öl, welches einigemal mit heissem Wasser ausgekocht und schliesslich mit Äther aufgenommen wird. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum 43·14% Jod, während die erwartete Säure $C_{18}H_{34}O_2J_2$ 47·39% Jod enthält.

Um das Jod zu eliminiren, wurde die jodirte Fettsäure in Weingeist gelöst und mit Zink und Salzsäure am Rückflusskühler durch zwei Stunden erhitzt, die Lösung vom Zink abgossen, mit viel Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein fester Körper, welcher zur Zerlegung von Fettsäureestern mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler so lange erhitzt wurde, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Wasser löste.

Die weingeistige Lösung wurde nach dem Zusatz der doppelten Menge Wasser mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die herausgefallene Fettsäure abfiltrirt und aus Weingeist umkrystallisirt.

Aus 20g Sativinsäure wurden 12g dieser Fettsäure erhalten, welche bei einem Kohlenstoffgehalte von 72·53% den Schmelzpunkt von 73—74° C. zeigte. Da nun Stearinsäure einen niedrigeren Schmelzpunkt und höheren Kohlenstoffgehalt hat, so war zu vermuthen, dass in diesem Product noch Oxysäure enthalten war, welche den Kohlenstoffgehalt erniedrigt und den Schmelzpunkt erhöht.

Um dieselbe zu entfernen, wurde das erhaltene Product in wenig Essigsäureanhydrid gelöst und etwa eine Stunde am Rückflussrohr erhitzt. Die Oxysäure wird dabei acetylirt und bleibt auch beim Erkalten in Lösung, während die durch Reduction entstandene Fettsäure auskrystallisirt.

Dieselbe wurde noch zweimal aus Weingeist umkrystallisirt und schmolz jetzt bei 69—70° C. Bei der Analyse gab sie Zahlen, welche für die erwartete Säure $C_{18}H_{36}O_2$ stimmten.

I. 0·2562g Substanz gaben 0·7160g Kohlensäure und 0·2940g Wasser.

II. 0·2642g Substanz gaben 0·7326g Kohlensäure und 0·3015g Wasser.

III. 0·2488g Substanz gaben 0·6950g Kohlensäure und 0·2855g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
	I.	II.	III.	
C	76·22	75·62	76·18	76·05
H	12·75	12·68	12·66	12·68

IV. Die Säurezahl wurde zu 195·7 und daraus das Molekulargewicht

gefunden	berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
286	284

Die unter I und III, ferner unter II und IV analysirten Producte stammen von zwei verschiedenen Bereitungen.

Sonach unterliegt es keinem Zweifel, dass die durch Reduction erhaltene Säure gewöhnliche Stearinsäure und die Sativinsäure als Tetraoxystearinsäure aufzufassen ist.

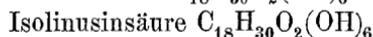
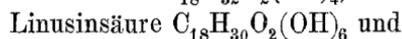
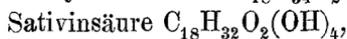
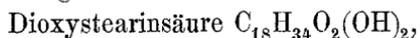
Bei der Reduction von Linusin- und Isolinusinsäure, die ich auf dieselbe Weise durchführte, nur dass ich bei gleichen Mengen um ein Drittel mehr Phosphortrijodid verwendete, erhielt ich kein so günstiges Resultat, wie bei der Sativinsäure. Das Endproduct ist ein dickflüssiges Öl, aus welchem ich noch keinen Bestandtheil, etwa eine Säure von der Formel $C_{18}H_{36}O_2$ isoliren konnte. Ich hoffe auf anderem Wege darüber Aufschluss zu erlangen, welcher Fettsäure die Linusin- und Isolinusinsäure entstammen.

Von der Dioxystearinsäure ist bekannt,¹ dass sie sich von der gewöhnlichen Stearinsäure ableitet.

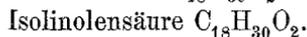
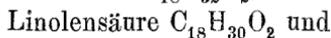
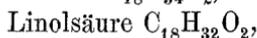
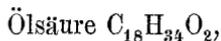
¹ Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie, 1886, S. 300.

Zusammensetzung der flüssigen Fettsäure des Leinöls.

Da die flüssige Fettsäure des Leinöls bei der Oxydation



gibt, so folgt mit Zugrundelegung der in der vierten Abhandlung¹ über trocknende Ölsäuren von mir entwickelten Regel für das Verhalten alkalischer Lösungen ungesättigter Fettsäuren gegen Lösungen von Kaliumhypermanganat, dass die flüssige Fettsäure des Leinöls besteht aus



Auch über die Mengenverhältnisse dieser Säuren in der flüssigen Fettsäure des Leinöls, kann ich schon einigen Aufschluss geben.

Die Bildung von Linolensäurehexabromid ist, wenn man in der unten beschriebenen Weise vorgeht, eine fast quantitative. Aus 50g der flüssigen Fettsäure des Leinöls wurden 20g des Hexabromproductes erhalten. Daraus ergibt sich ein Gehalt von 15% Linolensäure.

Da nun wenig Ölsäure vorhanden ist, so kann man den Gehalt von Linolen, und Isolinolensäure wohl zu 80% annehmen, womit auch das quantitative Verhältniss der Oxydationsproducte übereinstimmt, welches für sich allein, da die Ausbeuten weit hinter den theoretischen zurückbleiben, nicht massgebend wäre.

Diese Annahme stimmt auch mit der hohen Jodzahl des Leinöls, aus welcher sich für die flüssige Fettsäure des Leinöls die Jodzahl um 220 berechnen lässt.

Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Bestandtheile der flüssigen Fettsäure des Leinöls nicht constante Grössen sind, sondern, wenn auch nur innerhalb kleiner Grenzen ver-

¹ Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 269.

änderliche, wie dies schon in der Jodzahl verschiedener Leinöle seinen Ausdruck findet. Nach den neuesten Bestimmungen von Benedikt¹ variirt die Jodzahl des Leinöls zwischen 170—181.

Auch wird die Menge der festen Fettsäuren, welche nach Mulder's² Angaben über 10⁰/₀ des Leinöls ausmachen, veränderlich sein.

Zum Schlusse will ich noch Einiges bemerken über die

Einwirkung von Brom auf die flüssige Fettsäure des Leinöls.

Zufolge der oben entwickelten Zusammensetzung der Leinölsäure muss dieselbe mit Brom vier verschiedene Bromadditionsproducte liefern.

Bei Anstellung der in der dritten Abhandlung³ beschriebenen Versuche, war ich der Ansicht, dass die Leinölsäure nach der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ zusammengesetzt sei und liess auf 50g Leinölsäure 21 cm^3 Brom einwirken, eine Menge, welche nicht genügt, um alle Säuren der Leinölsäure mit Brom zu sättigen. Daraus erklärt sich, dass ich das Auftreten von Linolsäuretetrabromid nicht bemerkt habe. Da ferner das Linolsäuretetrabromid, welches zufolge der Überführbarkeit der Sativinsäure in Stearinsäure als eine Tetrabromstearinsäure aufgefasst werden muss, in Eisessig sehr leicht löslich ist, so habe ich, um dasselbe auffinden zu können, Leinölsäure mit grösseren Mengen Brom in concentrirter Lösung behandelt.

In die mit Wasser von 8° C. gekühlte Lösung von 30g Leinölsäure in 50 cm^3 Eisessig liess ich 17 cm^3 Brom langsam einfließen, trennte das herausgefallene Bromproduct von der Mutterlauge, liess es auf Thonplatten lufttrocken werden und bestimmte, nachdem es fast weiss und lufttrocken geworden war, den Bromgehalt desselben. Derselbe wurde zu 59·87 gefunden, während Linolensäurehexabromid 63·33%, Linolsäuretetrabromid 53·33% Brom verlangt. Durch fractionirende Krystallisation aus Eisessig gelang es mir in der That, aus diesem Bromproduct, wenn auch

¹ Zeitschrift für die chemische Industrie, 1887, Heft 8.

² Chemie der austrocknenden Öle. Deutsche Übersetzung, S. 45.

³ Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 162.

nur geringe Mengen eines in den charakteristischen Krystallformen des Linolsäuretetrabromids krystallisirenden Körpers zu isoliren.

Übrigens wurde die Bildung von Linolsäuretetrabromid aus der flüssigen Fettsäure des Leinöls auch von Süssenguth¹ beobachtet. Er liess Brom direct auf gut gekühlte Leinölsäure einwirken und erhielt neben anderen Producten einen in Alkohol leicht löslichen, aus verdünnten alkoholischen Lösungen in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, dem er, an der Ansicht festhaltend, dass Leinölsäure nach der Formel $C_{16}H_{32}O_2$ zusammengesetzt sei, die auch bei dieser Annahme unwahrscheinliche Formel $C_{16}H_{22}Br_4O_2 + 2H_2O$ zuschrieb. Ein Körper dieser Zusammensetzung würde 53·15% Brom enthalten; Linolsäuretetrabromid enthält 53·33% Brom.

Wenn auch Süssenguth leider nicht den Schmelzpunkt des von ihm beschriebenen Bromproductes angegeben hat, bin ich doch der Ansicht, dass der von ihm als $C_{16}H_{22}Br_4 + 2H_2O$ angesprochene Körper nichts Anderes als Linolsäuretetrabromid gewesen sein kann.

Das der Ölsäure entsprechende Ölsäuredibromid ist bekannt² und bildet ein dickflüssiges Öl, welches in Eisessig und Äther leicht löslich ist. Beim Bromiren der Leinölsäure verbleibt es daher in den Mutterlagen.

Von Wichtigkeit ist es noch, zu entscheiden, welches Bromadditionsproduct die Isolinolensäure bildet.

Um dieses Isolinolensäurehexabromid zu finden, wurden in die Lösung von 50 g Leinölsäure in 3 l Äther 28 cm³ Brom einfließen gelassen, wobei sich die ätherische Lösung erwärmt. Nach etwa einer halben Stunde beginnt an den Wänden des Gefässes die Ausscheidung eines festen Körpers, der nach zwei Tagen von der Lösung durch Filtration getrennt wurde. Er war rein weiss, wog 20 g und schmolz bei 175° C., war also Linolensäurehexabromid. Die abfiltrirte ätherische Lösung wurde mit unterschwefligsaures Natron haltigem Wasser geschüttelt, um

¹ Kritische Zeitschrift f. Chemie, 1865, S. 563.

² Overbeck, Annalen der Chemie, Bd. 140, S. 42.

das überschüssige Brom zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieben etwa 70g eines braun gefärbten, dickflüssigen Öles, welches aus der Hübl'schen Jodlösung kein Jod aufnimmt und bei der Analyse 51·32% Brom ergab.

Dieses Öl enthält nach dem früher Gesagten Ölsäuredibromid Linolsäuretetraabromid, muss aber zum grössten Theile aus Isolinolensäurehexabromid bestehen, da nach der oben entwickelten Zusammensetzung der Leinölsäure nur etwa 20g Ölsäuredibromid und Linolsäuretetraabromid aus 50g Leinölsäure entstehen können, das Öl aber etwa 70g wog.

Zusammenfassung der Resultate.

Wenn man die bisher bei der Untersuchung der flüssigen Fettsäure des Leinöls erhaltenen Resultate zusammenfasst, so ergibt sich Folgendes:

1. Die flüssige Fettsäure des Leinöls enthält etwa 80% Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, ferner Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und geringe Mengen Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$.

2. Verdünnte alkalische Lösungen der flüssigen Fettsäure des Leinöls geben bei der Oxydation mit verdünnten Lösungen von Kaliumpermanganat: Dioxystearinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_2$, Sativinsäure (Tetraoxystearinsäure) $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ und Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$; ferner geringe Mengen von Azelaänsäure $C_9H_{16}O_4$ und andere niedere Fettsäuren.

Bei der Oxydation concentrirter alkalischer Lösungen entsteht durch Spaltung als Hauptproduct Azelaänsäure neben niederen Fettsäuren.

3. Bei der Bromirung der Leinölsäure entsteht Ölsäuredibromid $C_{18}H_{34}O_2Br_2$, Linolsäuretetraabromid $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, Linolensäurehexabromid $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ und Isolinolensäurehexabromid $C_{18}H_{30}O_2Br_6$.

Geschichtlicher Rückblick.

Da ich heute noch eine sechste Abhandlung über trocknende Ölsäuren vorlege, welche die Resultate der weiteren Unter-

suchungen über die flüssigen Fettsäuren des Hanföls, Nussöls, Mohnöls und Baumwollsamensöls enthält, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn A. Grüssner durchgeführt habe und das Studium der trocknenden Ölsäuren hinsichtlich ihrer Zusammensetzung endgiltige Resultate ergeben hat, erlaube ich mir einen geschichtlichen Rückblick auf die Wandlungen zu werfen, welche unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung der trocknenden Ölsäuren durchgemacht haben.

Die Leinölsäure war die erste trocknende Ölsäure, welche einem eingehenderen Studium von Sacc¹ (1844) unterzogen wurde. Sacc liess es aber unentschieden, ob ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{23}H_{36}O_3$ oder $C_{23}H_{40}O_5$ auszudrücken sei.

Schüler² stellte 1857 die Leinölsäure aus dem in Äther löslichen Antheile der Barytsalze der rohen Leinölsäure dar und gab ihr zufolge seiner Analysen die Formel $C_{16}H_{28}O_2$.

Mulder³ beschäftigte sich eingehend mit dem Studium der trocknenden Öle und war der erste, welcher auch die Mohnölsäure und Nussölsäure in den Kreis seiner Untersuchungen zog. Er hielt die trocknende Ölsäure des Mohnöls und Nussöls für identisch mit der trocknenden Ölsäure des Leinöls. Er acceptirte für diese trocknenden Ölsäuren die von Schüler aufgestellte Formel $C_{16}H_{28}O_2$, äusserte aber auch schon die Ansicht, dass in diesen trocknenden Ölsäuren neben einer Säure $C_{16}H_{28}O_2$ noch eine Säure $C_{18}H_{34}O_2$, enthalten sein dürfte. Ob diese gewöhnliche Ölsäure oder eine ihr isomere sei, konnte er nicht entscheiden. Er sagt darüber in seinem Buche „Die Chemie der austrocknenden Öle“⁴ Folgendes:

„Schüler hat, kein Elaïn im Leinöl vermuthend, beim Verseifen des Leinöls doch in der That Resultate erhalten, welche Elaïn nebst Linoleïn im Leinöl als bestehend vermuthen lassen, und zwar ist dies aus der kleineren Menge Basen zu ersehen, welche er in den Salzen seines Gemenges fand. So viel mehr Elaïnsäure also in der Leinölsäure eingemengt ist, um so viel

¹ Annalen der Chemie, Bd. 51, S. 213.

² Annalen der Chemie, Bd. 101, S. 252.

³ Chemie der austrocknenden Öle.

⁴ S. 36.

weniger Basen in den Salzen. Im Leinöl kommen nach unseren Versuchen 10 Theile Elaïn auf 80 Theile Linoleïn, d. i. 1 auf 8 Theile.“

An einer anderen Stelle¹ sagt Mulder Folgendes:

„Alle Salze der Linoleïnsäure geben beim Erwärmen einen Geruch von sich, der an ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren erinnert, selbst an Buttersäure, aber vermisch mit höheren Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Aus allen Verhältnissen der Leinölsäure folgt, dass diese flüchtigen Fettsäuren von der Säure in reinem Zustande nicht abstammen können. Reine Linoleïnsäure säuert sicher nicht, sie bildet beim Oxydiren keine flüchtigen, sondern feste Producte. Nur von eingemengten Stoffen können also die flüchtigen Substanzen abgeleitet werden, und ich glaube, dass die eingemengte Elaïnsäure hinreichende Rechenschaft davon gibt.“

Experimentelle Beweise für die Anwesenheit von Ölsäure in der Leinölsäure hat Mulder nicht gegeben.

Nach Mulder beschäftigte sich noch Süssenguth (1866) mit dem Studium der Einwirkung von Brom auf Leinölsäure, ohne aber unsere Kenntnisse über diesen Körper wesentlich zu erweitern.

Seit Süssenguth blieb das Studium der trocknenden Ölsäure ohne weitere Förderung. Vor etwa fünf Jahren hat Herr Professor A. Bauer dasselbe aufgenommen und vor allen anderen die Hanfölsäure in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, an welchen theilzunehmen mir auch vergönnt war.

In der ersten Abhandlung über trocknende Ölsäuren² wurde der Weg gezeigt, wie man, von denselben ausgehend, zu Oxyfett-säuren gelangt, welche dieselbe Anzahl Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten, wie die trocknenden Ölsäuren selbst.

Durch Amtsgeschäfte zu sehr in Anspruch genommen, hat Herr Prof. Bauer mir die Fortführung der Untersuchungen über trocknende Ölsäuren übertragen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank sage.

In weiteren fünf Abhandlungen legte ich meine durch experimentelle Beweise gestützten Ansichten über die trocknenden

¹ S. 58.

² A. Bauer und K. Hazura, Monatshefte f. Chemie, 1886, S. 216.

Ölsäuren dar, und zeigte, dass dieselben keine einheitlichen Körper sind, sondern Gemenge von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure. An den Untersuchungen haben auch die Herren A. Friedreich und A. Grüssner theilgenommen.

K. Peters¹ hat sich auch mit der Untersuchung der Leinölsäure beschäftigt. Er erkannte auch, dass die Formel derselben nicht $C_{16}H_{28}O_2$ sein könne, und gab ihr auf Grund seiner Resultate die Formel $C_{18}H_{32}O_2$. Er hat aber die Einheitlichkeit der Leinölsäure nicht angezweifelt.

Auch Allen² äussert sich in seinem Buche dahin, dass aus der Analyse der leinölsauren Salze und der Verseifungszahl des Leinöls für die Leinölsäure die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ statt $C_{16}H_{28}O_2$ wahrscheinlicher ist.

In meinen der hohen Akademie vorgelegten Abhandlungen glaube ich genügende Beweise für meine Annahmen betreffs der Zusammensetzung der trocknenden Ölsäuren gegeben zu haben.

¹ Monatshefte f. Chemie, 1886, S. 552.

² Commercial Analysis. London 1887.