

Über trocknende Ölsäuren

(VI. Abhandlung)

von

K. Hazura und **A. Grüssner**.

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 vorstehenden Abhandlung über trocknende Ölsäuren hat der eine von uns gezeigt, wie die bei der Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls gewonnenen Resultate zur Feststellung der Zusammensetzung desselben zu verwerthen sind. Die dabei gewonnenen Erfahrungen haben uns auch geleitet, als wir an die endgiltige Entscheidung über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Nussöls, Hanföls und Mohnöls schritten, und es bilden die diesbezüglich erhaltenen Resultate den Gegenstand dieser Abhandlung.

Ferner wollen wir auch über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Baumwollsamensöls (Cottonöls) berichten und die von Norton und Richardson über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls gemachten Angaben besprechen.

Die flüssige Fettsäure des Cottonöls stellten wir aus dem in Äther löslichen Antheile der Bleisalze des Cottonöls dar.

Als endgiltige Methode zur Untersuchung der Oxydationsproducte der flüssigen Fettsäuren aus den einzelnen Ölen hat sich uns folgender Weg ergeben:

Je 30 g der flüssigen Fettsäuren werden mit 36 cm³ Kalilauge von der Dichte 1.27 verseift, die Seife in 2l Wasser gelöst und mit 2l einer 1 $\frac{1}{2}$ %igen Kaliumpermanganatlösung in üblicher

Weise bei Zimmertemperatur oxydirt. Die vom Manganhyperoxyd durch Filtration getrennte alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das herausgefallene Säuregemisch $A+B$ abfiltrirt.

Das Filtrat von $A+B$ wird mit Kalilauge neutralisirt und je 4 l desselben auf etwa 300 cm^3 eingengt, alle Partien vereinigt, abermals mit Schwefelsäure angesäuert und auch das nunmehr herausgefallene Säuregemisch durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt.

Je 20 g der Säuregemische $A+B$ wurden mit 2 l kalten Äthers extrahirt, wobei A in Lösung ging, B ungelöst blieb.

Um die bei den einzelnen Ölen erhaltenen Oxydationsproducte von einander zu unterscheiden, versehen wir die diese Producte bezeichnenden Buchstaben mit dem Anfangsbuchstaben des trocknenden Öles, welchem sie entstammen.

Untersuchung der Oxydationsproducte A .

Je 2 l der ätherischen Lösung von A wurden durch Destillation auf 150 cm^3 gebracht, die nach längerem Stehen herausfallenden Krystallisationen abfiltrirt und jede zweimal durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Von den nun erhaltenen Säuren wurden der Schmelzpunkt, die Säurezahl und die procentische Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmt und aus den Säurezahlen die Moleculargewichte berechnet unter der Voraussetzung, dass einbasische Fettsäuren vorliegen. Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Zahlenresultate, ebenso die Ausbeuten an den Producten A_H , A_N , A_M und A_C aus 100 g der entsprechenden flüssigen Fettsäuren sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Ausbeute	Schmelzpunkt	Säurezahl	Molecularg.	Zusammensetzung
100 g der flüssigen Fettsäuren aus	Hanföl	4 g	131—132°C.	181·0	309·4	67·67% C 11·26% H
	Nussöl	2·5 g	131—132°C.	179·1	312·7	68·14% C 11·14% H
	Mohnöl	6 g	132—134°C.	181·7	308·2	67·51% C 11·24% H
	Cottonöl	6·5 g	132—133°C.	179·1	312·7	67·88% C 11·24% H

Die den Angaben über procentische Zusammensetzung zu Grunde liegenden Elementaranalysen sind folgende:

A_H . . . $0\cdot2154$ g Substanz gaben $0\cdot5345$ g Kohlensäure und $0\cdot2184$ g Wasser.

A_N . . . $0\cdot2490$ g Substanz gaben $0\cdot6221$ g Kohlensäure und $0\cdot2496$ g Wasser.

A_M . . . $0\cdot2447$ g Substanz gaben $0\cdot6057$ g Kohlensäure und $0\cdot2475$ g Wasser.

A_C . . . $0\cdot2715$ g Substanz gaben $0\cdot6758$ g Kohlensäure und $0\cdot2748$ g Wasser.

Wenn man in Erwägung zieht, dass die Dioxystearinsäure $68\cdot35\%$ C und $11\cdot39\%$ H enthält, das Moleculargewicht 316 und den Schmelzpunkt bei $136\text{—}137^\circ$ C. hat, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die vorliegenden Producte A als Dioxystearinsäure anzusprechen sind, der noch geringe Verunreinigungen anhaften.

Untersuchung der Oxydationsproducte B .

Die in Äther unlöslichen Oxydationsproducte B wurden durch Auskochen mit Wasser in einzelne Fractionen zerlegt. B_N und B_H lösten sich nach wiederholtem Auskochen vollständig in heissem Wasser, B_M und B_C enthielten Antheile, die, selbst in kochendem Wasser unlöslich, aus Weingeist umkrystallisirt wurden.

Von allen Fractionen wurden der Schmelzpunkt, die Säurezahl (daraus das Moleculargewicht) bestimmt. Einige wurden auch der Elementaranalyse unterworfen. Die erhaltenen Resultate, sowie auch die Ausbeuten aus 100 g der einzelnen flüssigen Fettsäuren und die Löslichkeitsverhältnisse der Fractionen in Wasser sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

100 g der flüssigen Fettsäuren aus		Name der Fraction	Gewicht Gramm	Löslichkeit in Wasser	Schmelzpunkt in Graden Cels.	Säurezahl	Moleculargewicht	Procentische Zusammensetzung
Hamfö1	24 g B _H	I	5	l.	159—160	163·0	343·6	
		II	6	l.	159—160	163·0	343·6	
		III	6	l.	163	163·7	342·1	
		IV	5	l.	170	162·1	345·4	
		V	1·5	l.	173	161·6	346·5	61·90% C; 10·31% H.
Nussöl	25 g B _N	I	3·3	l.	154—155	164·8	339·8	
		II	4·5	l.	156—158	164·1	341·2	
		III	2·8	l.	158—159	164·3	340·8	
		IV	5·8	l.	158—160	164·1	341·2	
		V	5·2	l.	159—160	163·6	342·3	
		VI	2·5	l.	167—168	162·3	345·0	
Mohfö1	21·5 g B _M	I	6	l.	161	161·9	345·9	
		II	7·5	l.	163	161·2	347·4	
		III	5	l.	170	161·3	347·2	61·68% C; 10·66% H.
		IV	2·5	u.	134	180·0	311·1	
Cottonöl	50 g B _C	I	13·5	l.	160	163·1	343·3	61·98% C; 10·33% H.
		II	6·5	l.	160—163	162·9	343·8	
		III	4·5	l.	163—165	162·8	343·9	
		IV	3·5	l.	168	163·6	342·3	
		V	3·5	l.	170—173	161·4	346·9	61·76% C; 61·64% C; 10·34% H; 10·45% H.
		VI	16·5	u.	183—185	178·5	313·7	67·72% C; 11·19% H.

L i e f e r n

Die in der Columnne „procentische Zusammensetzung“ stehenden Zahlen sind das Ergebniss folgender, mit den entsprechenden lufttrockenen Substanzen durchgeführten Elementaranalysen:

B_H , Fraction V. . . 0·2483 g Substanz gaben 0·5636 g Kohlen-
säure und 0·2303 g Wasser.

B_M , Fraction III. . . 0·3045 g Substanz gaben 0·6878 g Kohlen-
säure und 0·2920 g Wasser.

B_C , Fraction I. . . 0·2419 g Substanz gaben 0·5498 g Kohlen-
säure und 0·2256 g Wasser.

B_C , Fraction V(a). . . 0·2741 g Substanz gaben 0·6204 g Kohlen-
säure und 0·2552 g Wasser.

B_C , Fraction V(b). . . 0·2118 g Substanz gaben 0·4787 g Kohlen-
säure und 0·1991 g Wasser.

B_C , Fraction VI. . . 0·2593 g Substanz gaben 0·6439 g Kohlen-
säure und 0·2611 g Wasser.

Aus den in der Tabelle enthaltenen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Das bei der Oxydation der Hanfölsäure erhaltene Säuregemisch B_H lässt sich durch Auskochen mit Wasser in Fractionen zerlegen, von denen die ersten drei nach den bisher bekannten Angaben als mit Sativinsäure identisch anzusehen sind. Nur die Schmelzpunkte der Fractionen IV und V sind höher als der bis jetzt angegebene Schmelzpunkt der Sativinsäure. Da aber die Zusammensetzung und die Krystallform vollkommen der Sativinsäure entsprechen, so ist wohl der Schluss berechtigt, auch diese Fractionen als Sativinsäure anzusehen.

Ferner darf man wohl annehmen, dass die ersten drei Fractionen noch minimale Beimengungen enthalten, wie sich dies an dem etwas zu klein gefundenen Moleculargewichte zeigt. Die für Fraction V gefundenen Zahlen zeigen ferner, dass man es mit Sativinsäure in reinsten Form zu thun hat, und der zu 173° C. gefundene Schmelzpunkt der Fraction V wird wohl auch als der richtige Schmelzpunkt der Sativinsäure angenommen werden müssen statt des zu 160—162° C. bis jetzt angegebenen.

Dieselben Erwägungen, welche für das Oxydationsproduct *B* der Hanfölsäure geltend gemacht wurden, gelten auch für das Oxydationsproduct *B* der Nussölsäure und es muss angenommen werden, dass dasselbe nur aus Sativinsäure besteht.

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei Mohnölsäure und Cottonölsäure.

Die erste, zweite und dritte Fraction von B_M sind Sativinsäure, deren Schmelzpunkte durch minimale Beimengungen erniedrigt wurden. Fraction IV von B_M ist Dioxystearinsäure, welche bei der Extraction des Säuregemisches *A+B* mit Äther nicht in Lösung gegangen ist, da wahrscheinlich zu kleine Mengen des Äthers angewendet wurden.

Das Oxydationsproduct B_C besteht nach den in der Tabelle gemachten Angaben auch aus Sativinsäure und Dioxystearinsäure. Die Fractionen I, II, III und IV enthalten noch geringe Beimengungen, welche den Schmelzpunkt erniedrigen.

Untersuchung der Oxydationsproducte *C*.

Beim Ansäuern der eingeeengten Filtrate von den Fällungen *A+B* fielen flockige, braun gefärbte Niederschläge heraus. Die Menge derselben war bei Hanföl- und Mohnölsäure ziemlich bedeutend, bei Mohnölsäure und Cottonölsäure geringer. Die Niederschläge wurden, nachdem sie lufttrocken geworden waren, mit Äther extrahirt und der in Äther unlösliche Antheil aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Der bei der Cottonölsäure erhaltene Niederschlag löste sich vollständig in Äther auf und enthielt wahrscheinlich nur Azelaïnsäure.

Aus 100 g Hanfölsäure wurden 2·5 g C_H , aus 100 g Nussölsäure 2 g C_N und aus 100 g Mohnölsäure 0·3 g C_M erhalten.

Diese Oxydationsproducte *C* wurden nochmals aus Wasser umkrystallisirt und zeigten dann unter dem Mikroskope die charakteristischen Nadeln der Isolinusinsäure und die abgestumpften rhombischen Tafeln der Linusinsäure. Auch die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte, dass ein Gemenge beider Säuren vorlag. Um 170° C. begannen die Oxydationsproducte zu erweichen und waren erst gegen 190° C. vollständig geschmolzen.

Da eine Trennung der Linusin- und Isolinusinsäure mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist und grosse Mengen Material erfordert und andererseits die erhaltenen Resultate vollkommen genügen, die Gegenwart wenn auch geringer Mengen von Linusin- und Isolinusinsäure unter den Oxydationsproducten der Hanföl-, Nussöl- und Mohnölsäure nachzuweisen, so stellten wir uns mit diesen Ergebnissen zufrieden.

Zusammenfassung der Resultate.

Der Übersichtlichkeit wegen haben wir in der folgenden Tabelle die bei der Oxydation der einzelnen trocknenden Ölsäuren entstehenden Oxyfettsäuren und ihre Ausbeuten aus 100 Theilen zusammengestellt.

	100 Theile der flüssigen Fettsäuren aus			
	Hanföl	Nussöl	Mohnöl	Cottonöl
	geben Gramm			
Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$. . .	4	2·5	8·5	23
Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$. . .	24	25	18·5	31·5
Linusin- und Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	2·5	2	0·3	—

Bei Zugrundelegung der Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Lösungen von Kaliumpermanganat¹ ergeben sich folgende Resultate:

1. Die flüssigen Fettsäuren des Hanföls, Mohnöls, Nussöls und Cottonöls sind nicht einheitliche Körper, sondern Gemenge ungesättigter Fettsäuren.

2. Die flüssige Fettsäure des Hanföls besteht der Hauptmenge nach aus Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und geringen Mengen von Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ und Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$.

¹ K. Hazura, Monatshefte für Chemie, 1887, S. 269.

3. Die flüssige Fettsäure des Nussöls besteht der Hauptmenge nach aus Linolsäure und geringen Mengen von Linolen-Isolinolensäure und Ölsäure.

Da aber bei der Bromirung der Nussölsäure geringere Mengen von Linolensäurehexabromid $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ (Schmelzpunkt $177^\circ C.$) entstehen als bei der Bromirung gleicher Mengen von Hanfölsäure, so ist anzunehmen, dass unter den Säuren $C_{18}H_{30}O_2$ in der Nussölsäure die Isolinolensäure vorwiegt.

4. Die flüssige Fettsäure des Mohnöls besteht der Hauptmenge nach aus Linolsäure, bedeutenderen Mengen von Ölsäure und sehr geringen Mengen von Linolensäure und Isolinolensäure.

5. Die flüssige Fettsäure des Cottonöls enthält keine Säure der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$, sondern nur Linolsäure und Ölsäure.

Mit Rücksicht darauf, dass die Jodzahlen der Linolsäure und Ölsäure 181·4 und 90·0 sind, die Jodzahl der Cottonölsäure von uns zu 143 gefunden wurde, wird man wohl nicht sehr irren, wenn man annimmt, dass die flüssige Fettsäure des Cottonöls auf zwei Theile Linolsäure einen Theil Ölsäure enthält.

Bemerkungen über die Ansicht von Norton und Richardson über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäure des Leinöls.

In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft befindet sich eine Notiz¹ über die Zusammensetzung der Leinölsäure, welche mit den Angaben des einen von uns² durchaus nicht im Einklang ist, indem die Herren L. M. Norton und H. A. Richardson auf Grund von Analysen und einer Dampfdichtebestimmung für den grössten Theil der Leinölsäure, deren Einheitlichkeit sie auch anzweifeln, die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ annehmen.

Die Einwürfe gegen diese Ansicht wollen wir erst dann machen, wenn eine ausführliche Mittheilung erfolgt sein wird.

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 1887, S. 2735.

² K. Hazura, Monatshefte für Chemie, 1888, S.

An dieser Stelle erlauben wir uns nur über unsere Erfahrungen zu berichten, die wir bei der Wiederholung der citirten Versuche gemacht haben.

Bei Beginn der Destillation der Leinölsäure bei 90 *mm* Druck condensiren sich in der Vorlage Wasserdämpfe, die wahrscheinlich von der der Leinölsäure in geringer Menge anhaftenden Feuchtigkeit herrühren.

Nachdem das Thermometer auf etwa 290° C. gestiegen ist, beginnt die Leinölsäure zu sieden und es geht farbloser Dampf über, der sich in der Vorlage zu einem lichtgelb gefärbten, dünnflüssigen Öl condensirt. Es gelang uns nur etwa ein Drittel der Leinölsäure überzudestilliren, denn der nun in der Retorte befindliche Rückstand war schon dunkelbraun gefärbt und es begannen weisse Dämpfe aufzutreten, welche als Zeichen der Zersetzung der Leinölsäure angesehen wurden. Die Destillation wurde daher unterbrochen.

Das Destillat wurde von dem anhaftenden Wasser getrennt, war lichtgelb und dünnflüssig, hatte aber einen eckelerregenden Geruch, welcher der aus dem Leinöl durch Verseifen dargestellten Leinölsäure nicht anhaftet. Nach einiger Zeit schied sich aus dem Destillat ein fester Körper aus, der von dem Öl durch Filtration getrennt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. In kaltem Wasser ist er unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser. Er krystallisirt aus seiner heiss gesättigten, wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich unter dem Mikroskope aus rhombischen Tafeln bestehend erweisen.

Diese Säure schmolz bei 130° C., war krystallwasserfrei und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf Sebacinsäure stimmen.

0·2095 *g* Substanz gaben 0·4581 *g* Kohlensäure und 0·1691 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_{40}H_{18}O_4$
C	59·63	59·40
H	8·97	8·97

Das von der Sebacinsäure getrennte Öl zeigte die Jodzahl 122, die Säurezahl 234 und gab bei der Analyse $74 \cdot 21\%$ C und $11 \cdot 10\%$ H, Zahlen, welche darauf hindeuten, dass das Öl kein einheitliches Product sei, sondern noch gesättigte Säuren mit geringerem Moleculargewicht enthalte.

Nach unserem Versuche wäre also die Leinölsäure nicht unzersetzt destillirbar, während die Herren Norton und Richardson behaupten, dass etwa zwei Drittel der Leinölsäure unzersetzt destillirt werden können.

Behufs Entscheidung dieser Frage wollen wir die ausführlichen Mittheilungen der genannten Herren abwarten und dann auch unsere Einwürfe gegen die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ erheben, die unseren Erfahrungen zufolge unrichtig ist.
