

Über trocknende Öle

von

A. Bauer und K. Hazura.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

Nachdem die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Hanföls, Mohnöls, Nussöls und Cottonöls festgestellt worden,¹ konnten wir daran gehen, uns Rechenschaft über die Vorgänge zu verschaffen, welche platzgreifen, wenn die trocknenden Öle in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt werden.

Die Aufklärung dieser Vorgänge hat Mulder² auf Grund langwieriger und schwieriger Experimentaluntersuchungen mit grossem Scharfsinn versucht und ein Versuchsmaterial geliefert, welches in den meisten Fällen nur anders zu deuten, in manchen aber noch zu ergänzen und zu berichtigen war.

Die Untersuchungen Mulder's, welche sich vorzugsweise auf das Leinöl, beziehungsweise auf dessen flüssige Fettsäuren beschränkten, dehnten wir auch auf die anderen trocknenden Öle aus und erlauben uns, in dieser Abhandlung die bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen, wobei wir der Untersuchung des Verhaltens der trocknenden Öle gegen Luft jene der diesen Ölen entstammenden flüssigen Fettsäuren vorausschicken.

I. Mulder's Linoxysäuren.

„Wenn eine ätherische Lösung von leinölsaurem Bleioxyd auf Glasplatten gebracht und die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Schicht der Luft ausgesetzt wird, so

¹ Diese Berichte. S. 191 und S. 204.

² Die Chemie der austrocknenden Öle etc. von G. J. Mulder. Nach der holländischen Originalausgabe bearbeitet von J. Müller. Berlin 1867. Jul. Springer.

entsteht binnen kurzer Zeit „nach Mulder“ das Bleisalz der Linoxysäure $C_{16}H_{26}O_5$. Ein Hydrat dieser Linoxysäure, nämlich $C_{16}H_{26}O_5 \cdot H_2O$ bildet sich nach Mulder auch durch Oxydation von dünnen Lagen freier Leinölsäure. Das Hydrat dieser Säure, welche Mulder die weisse Linoxysäure nennt, hat die Eigenschaft, durch Einwirkung von Wärme, Alkalien und Säuren in die rothe Linoxysäure $C_{16}H_{25}O_5$ verwandelt zu werden, welche durch directes Sonnenlicht wieder in die weisse Linoxysäure übergeht.“

Da nun nachgewiesen wurde, dass die flüssige Fettsäure des Leinöls neben geringen Mengen von Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ noch bedeutende Mengen von Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und etwa 80% von Linolen- und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ enthält, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Linoxysäuren Mulder's, die er als Oxydationsproducte seiner Linoleinsäure $C_{16}H_{28}O_2$ auffasste, keine einheitlichen Oxyssäuren, sondern Gemenge waren und nicht Säuren vom Kohlenstoffkern C_{16} , sondern nur solche vom Kern C_{18} enthalten können.

Bevor wir unsere Versuche mittheilen, wollen wir noch erörtern, wie es kommen konnte, dass Mulder, dieser ausgezeichnete Forscher, in seiner Linoleinsäure den Kern C_{16} annahm, da ja der Unterschied im Kohlenstoffgehalt einer Säure $C_{16}H_{28}O_2$ und der Säuren $C_{18}H_{34}O_2$, $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$ ein bedeutender ist.

Der Grund liegt darin, dass Mulder immer eine Leinölsäure analysirte, welche er aus dem öfter umkrystallisirten Barytsalz erhielt. Da aber die Salze der Leinölsäure leichter als die Säure selbst Sauerstoff aufnehmen, so wurde das Barytsalz in dem Masse unreiner, je öfter es umkrystallisirt wurde. Die aus einem solchen Salze abgeschiedene Säure war daher schon theilweise oxydirt und musste naturgemäss bei der Analyse kleinere Percentzahlen an Kohlenstoff geben.

Zu richtigen Zahlen kann man nur gelangen, wenn man das Leinöl mit verdünntem alkoholischen Kali verseift, die erhaltene Kaliseife in viel Wasser einträgt, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker fällt und das Bleisalz, ohne es erst lufttrocken werden zu lassen, mit Äther extrahirt. Die aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Säure ist fast gar nicht oxy-

dirt und gibt dann Zahlen, welche deutlich zeigen,¹ dass die in der Leinölsäure enthaltenen Säuren nicht vom Kern C_{16} abgeleitet werden können.

Ferner drängt sich bei Betrachtung der Analysenresultate, welche Mulder erhalten hatte, die Vermuthung auf, dass diese Linoxysäuren nicht einmal Endproducte der Oxydation (bei intact bleibendem Kohlenstoffkern) waren, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach neben unveränderten mehr oder weniger oxydirte Fettsäuren enthielten.

Auch lässt sich weiter vermuthen, dass die Oxydation nicht als einfache Addition von Sauerstoff an die ungesättigten Fettsäuren aufzufassen sei, sondern dass neben der Sättigung der freien Valenzen noch anderweitige Anlagerung von Sauerstoff stattfindet.

Wenn die erste Vermuthung richtig war, so mussten die Linoxysäuren Mulder's der Hübl'schen Lösung noch Jod entziehen; wenn die zweite Vermuthung richtig war, so mussten diese Oxydationsproducte alkoholische (OH)Gruppen enthalten, welche man nach der Acetylmethode von Benedict² und Ulzer nachweisen konnte.

Um uns darüber Klarheit zu verschaffen, haben wir folgende Versuche angestellt:

1. Eine ätherische Lösung von leinölsaurem Bleioxyd wurde auf Glasplatten gestrichen und etwa drei Wochen der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft im diffusen Lichte ausgesetzt. Das Bleisalz wurde dann mit Hilfe eines Messers von der Glasplatte losgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die abgeschiedene Oxyleinölsäure mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine syrupöse Masse, welche in Alkohol und Äther leicht löslich, aber unlöslich in Wasser war. Aus der Hübl'schen Lösung addirte sie Jod; die Jodzahl wurde zu 61·4 gefunden.

2. Durch 15g Hanfölsäure, welche in ein Pettenkofer'sches Rohr eingefüllt wurden, wurde durch ein in eine dünne Spitze ausgezogenes Glasrohr mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein mässig starker Luftstrom hindurchgesaugt.

¹ Diese Berichte. 1887, S. 264.

² Diese Berichte. 1887, S. 42.

Nach 41 Tagen war die früher dünnflüssige Hanfölsäure so dickflüssig geworden, dass selbst durch die in einem Wasserbade auf etwa 80° C. erwärmte Säure keine Luft mehr durchgepresst werden konnte. Sie war aber noch vollkommen löslich in Äther, dabei noch nicht vollständig oxydirt, da sie noch die Jodzahl 32·5 hatte.

3. Eine andere Partie von Hanfölsäure wurde in Lagen von etwa 2 mm 7 Monate hindurch im diffusen Lichte der Luft ausgesetzt. Sie war ganz dickflüssig geworden, aber noch nicht vollständig oxydirt, da verschiedene Partien die Jodzahl 40·8, 41·9 und 38·3 zeigten.

Diese theilweise oxydirte Hanfölsäure wurde in ganz dünnen Lagen auf Glasplatten aufgestrichen und noch weiter der Luft im diffusen Lichte ausgesetzt. Nach weiteren 8 Monaten war sie aber noch immer klebrig, vollkommen löslich in Äther und noch nicht vollständig oxydirt, da sie die Jodzahl 27·6 hatte.

4. Das Blei- und Barytsalz der Hanfölsäure wurde ebenfalls 7 Monate hindurch der Luft im diffusen Lichte ausgesetzt.

Die beiden Salze, die ursprünglich klebrig waren, wurden nach und nach trocken und sandig. Die aus diesen Salzen abgetrennten Säuren ergaben die Jodzahl 37·7, beziehungsweise 42·1 und waren noch vollkommen in Äther löslich.

5. Durch 25 g Leinölsäure, welche in ein Pettenkofer'sches Rohr eingefüllt wurden, wurde ein mässig starker Luftstrom geleitet. Nach 12 Tagen war die Leinölsäure schon so dickflüssig geworden, wie die Hanfölsäure nach 41 Tagen. Sie war aber auch noch vollkommen ätherlöslich und noch nicht vollständig oxydirt, da ihre Jodzahl zu 38·5 gefunden wurde.

6. Die im Pettenkofer'schen Rohre oxydirte Leinöl- und Hanfölsäure wurden mit Essigsäureanhydrid acetylirt und für die erhaltenen Producte die Säurezahl und Verseifungszahl bestimmt. Für das Acetylproduct der oxydirten Hanfölsäure wurde

die Säurezahl 153·9, 146·4,

die Verseifungszahl 237·0, 236·0,

für das Acetylproduct der oxydirten Leinölsäure

die Säurezahl 137·0,

die Verseifungszahl 321·6

gefunden.

7. Die selbst nach 15monatlicher Einwirkung des Sauerstoffes der Luft noch nicht vollständig oxydirte Hanfölsäure und die im Pettenkofer'schen Rohre oxydirte Leinölsäure wurden in dünnen Lagen bei Temperaturen von etwa 40° C. im diffusen Lichte weiter der Luft ausgesetzt. Sie waren noch nach 3 Wochen klebrig und daher wurde die Temperatur auf 80° C. erhöht. Nach einigen Wochen verloren sie die Klebrigkeit, wurden vollständig fest, waren aber nicht mehr in Äther löslich. Durch Erhitzen mit Ätzkali wurden sie aber leicht gelöst und gaben dann mit verdünnter Schwefelsäure einen gelben Niederschlag, der in Äther leicht löslich war.

Wenn man die Resultate unserer Untersuchungen und jene Mulder's zusammenstellt, so lassen sich mit Sicherheit nur folgende Schlüsse ziehen:

1. Die trocknenden Ölsäuren verhalten sich alle gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft, nur ist die Schnelligkeit der Oxydation abhängig von dem Verhältnisse, in welchem die Linolensäure zu den Linolensäuren in den einzelnen trocknenden Ölen steht. Je mehr Linolensäuren vorhanden sind, desto rascher ist die Oxydation.

2. Die Oxydation beruht aber nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff, sondern es schiebt sich noch Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein und es entstehen Oxydationsproducte, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten.

Wäre dieses nicht der Fall, so könnte, abgesehen von der Verschiedenheit der Säurezahl und Verseifungszahl der acetylrirten Oxyölsäuren, Mulder nicht durch Aussetzen von Leinölsäure dem Sauerstoffe der Luft bis zur Gewichtskonstanz zu einer Säure gekommen sein, welche 61·0% C und 9·3% H enthielt, und welche er als das zweite Hydrat seiner Linoxysäure ansah, nämlich als: $C_{16}H_{26}O_5 \cdot 2H_2O$.

Wenn man annehmen würde, dass die Leinölsäure nur aus Linolensäuren $C_{18}H_{30}O_2$ besteht, so würde sie nur drei Atome Sauerstoff addiren, da Linolensäure nur sechs Atome Brom zu addiren vermag, und dann eine Säure $C_{18}H_{30}O_5$ geben, welche 66·26% C enthält. Nimmt man aber an, dass noch überdies zwei Atome Sauerstoff auf andere Art als durch Addition aufgenommen

werden können, so könnte aus einer Säure $C_{18}H_{30}O_2$ eine Säure $C_{18}H_{30}O_7$ entstehen, welche 60·4% C enthalten würde.

Da nun Mulder 61·0% C in dem Hydrat seiner Linoxysäure gefunden hat, so kann man annehmen, dass die Linolensäuren, welche in der Leinölsäure enthalten sind, ausser den drei Sauerstoffatomen, welche sie zu addiren vermögen, noch zwei Atome Sauerstoff auf andere Art zu binden im Stande sind.

3. Zwischen der Oxydation der trocknenden Ölsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied.

4. Wenn dünne Lagen trocknender Ölsäuren bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang der Luft ausgesetzt werden, oder, wenn die Temperatur, bei welcher die Oxydation stattfindet, auf etwa 80° C. erhöht wird, so findet nach beendeter Oxydation eine Anhydridbildung statt. Es entstehen schliesslich aus den harzartigen, klebrigen Oxydationsproducten feste Körper, welche in Äther unlöslich sind, aber durch Erhitzen mit Alkalien wieder in ätherlösliche Säuren verwandelt werden können.

Welcher Art diese Anhydridbildung ist, ob sich aus zwei Molekülen der Oxysäuren ein Molekül des Anhydrids bildet, oder ob sich ein inneres Anhydrid bildet, ist vorderhand zu entscheiden unmöglich.

5. Überdies ist auch anzunehmen, dass sich an allen Processen, welche als das Trocknen der Öle bezeichnet werden, nur die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und die Linolen- und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ betheiligen, da es bekannt ist, dass die Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ keine festen Oxydationsproducte bei Einwirkung des Sauerstoffes der Luft liefert.

Da es gelungen ist, aus den einzelnen ungesättigten Fettsäuren, welche in den verschiedenen trocknenden Ölsäuren vorkommen, durch Oxydation ihrer alkalischen Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat zu gesättigten Oxyfettsäuren zu gelangen, deren Untersuchung wohl Schlüsse auf die Constitution der ungesättigten Fettsäuren möglich machen wird, so schien es uns überflüssig, aus den Oxydationsproducten der trocknenden Ölsäuren durch den Sauerstoff der Luft die einzelnen Verbindungen zu isoliren.

Es ist vollkommen genügend, zu wissen, in welcher Weise die Oxydation stattfindet, und dies glauben wir aufgeklärt zu haben.

Einiges wollen wir nur noch über Mulder's rothe Linoxysäure bemerken.

Wir glauben nicht, dass es eine rothe Linoxysäure gibt, welche durch molekulare Umlagerung der weissen entsteht, sondern wir sind der Ansicht, dass bei Einwirkung von Alkalien und höherer Temperatur geringe Mengen der sogenannten weissen Linoxysäure zersetzt werden und diese Zersetzungsproducte die Rothfärbung bedingen.

II. Über das Trocknen der Öle.

Nach dem soeben Mitgetheilten kann man wohl annehmen, dass das Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl sich gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft verhalten, da sie Glyceride derselben ungesättigten Fettsäuren enthalten. Auch gibt Mulder ausdrücklich an, dass er ebenso wie aus Leinöl auch aus Hanföl, Mohnöl und Nussöl als Endproduct der Oxydation einen festen Körper erhalten habe. Die bei der Untersuchung des Leinöls erhaltenen Resultate werden sich daher auch auf die anderen drei genannten Öle übertragen lassen.

Mulder's Angaben über die Oxydation dünnerer Lagen von Leinöl durch den Sauerstoff der Luft lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

„Die Oxydation fängt beim Glycerin an und geht dann auf die Leinölsäure über. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird letztere in das Anhydrid einer Oxyleinölsäure übergeführt, welches einen neutralen, in Äther unlöslichen Körper darstellt, den Mulder Linoxyn nennt. Dann geht die Oxydation weiter und es wird zunächst die Ölsäure oxydirt, dann erst die Palmitin- und Myristinsäure.

So lange die drei letztgenannten Säuren im Oxydationsproducte des Leinöls vorhanden sind, ist das getrocknete Leinöl elastisch; sind auch diese Säuren oxydirt worden, so wird die gestrichene Decke bröckelig und die mit dem Leinöl etwa auf-

getragene Farbe verdirbt; sie verliert, wie sich Pettenkofer¹ ausdrückt, ihren „molekularen Zusammenhang“.

Wenn man nun diese von Mulder theilweise durch Experimente gestützte Erklärung des Trocknens der Öle acceptirt, so muss ein Leinöl, in welchem die Oxydation nicht über die ersten Stadien gekommen ist, freie Säuren enthalten, welche Alkalien zu binden im Stande sind.

Für die diesbezügliche Untersuchung eignen sich am besten dickflüssig gewordene Leinöle, welche sich etwa an der Oberfläche nur mit einer in Äther unlöslichen Haut bedeckt haben, sonst aber noch in Äther löslich sind.

1. Ein solches vier Jahre altes Leinöl, welches in einer unverschlossenen Flasche sich befand und die Jodzahl 116·2 hatte, gab die Säurezahl 8·9.

2. Ein anderes Leinöl, welches in einer schlecht verschlossenen Flasche in der Sammlung unseres Laboratoriums nachweislich fünf Jahre gestanden war und die Jodzahl 115·0 hatte, gab die Säurezahl 12·1.

Nun mussten wir trachten, uns über das Linoxyn Mulder's Aufklärung zu verschaffen.

Wir setzten Leinöl in dünnen Lagen der Luft im diffusen Lichte aus, nahmen dasselbe, nachdem es vollkommen trocken geworden war, von den Glasplatten herunter, extrahirten es zuerst mit grossen Mengen kalten, dann warmen Äthers und schliesslich mit Wasser.

Die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Oxydationsproductes stimmen mit den Angaben Mulder's überein.

Wenn man aber die chemischen Eigenschaften des Linoxyns berücksichtigt, so könnte seine Überführbarkeit in Oxyleinölsäuren auch dadurch erklärt werden, dass es ein Glycerid dieser Säuren sei. Es müsste bei der Richtigkeit dieser Annahme gelingen, durch Verseifung desselben zu Glycerin und Oxyleinölsäuren zu gelangen.

¹ Pettenkofer, Über Ölfarbe und Conservirung der Gemädegallerien. S. 10.

Wir digerirten 20g Linoxyn mit Kalilauge von der Dichte 1·27, wobei dasselbe schon ohne Erwärmen mit dunkelrother Farbe in Lösung ging. Die Flüssigkeit wurde nachträglich erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und mit Hilfe von zugesetztem Paraffin die entstandenen Säuren *A* abgeschieden. Das Filtrat von *A* wurde mit Äther ausgeschüttelt, dann mit Ätzkali neutralisirt und durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt. Es hinterblieb schliesslich ein Syrup, in welchem sich Krystalle von schwefelsaurem Kali befanden. Derselbe wurde mit absolutem Alkohol extrahirt und die erhaltene Lösung von dem ungelöst gebliebenen schwefelsauren Kali abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dickflüssiger, süss schmeckender, braun gefärbter Syrup, der in Äther unlöslich, aber in Wasser leicht löslich war, aus der Luft Feuchtigkeit anzog und dünnflüssig wurde. Mit Borax und Phenol gab er die Glycerinreaction, musste also mit Glycerin identisch angenommen werden. Die braune Farbe des Syrups war wohl die Folge einer Verunreinigung. Auch mit Benzoylchlorid und Natronlauge wurde die Baumann'sche¹ Glycerinreaction erhalten.

Aus 20g Linoxyn haben wir fast 1g Glycerin erhalten.

Die beim Verseifen des Linoxyns erhaltenen Säuren *A* wurden mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung abfiltrirt und der Äther abdestillirt. Die hinterbleibenden Säuren waren ein zäher Syrup, der in Alkohol und Äther leicht löslich war. Sie entziehen der Hübl'schen Lösung noch Jod, denn ihre Jodzahl wurde nicht gleich Null, sondern zu 28·8 und 29·4 gefunden.

Der von uns erhaltene ätherunlösliche Körper ist also ein Glycerid und nicht ein Säureanhydrid; ja, die Oxydation der Leinölsäure ist in ihm noch gar nicht beendet.

Mulder hat also nicht Recht, wenn er behauptet, dass zuerst alles Glycerin des Leinöls oxydirt wird und dass beim Glycerin des Glycerides der Leinölsäure die Oxydation beginnt.

Wie die zu 8·9 und 12·1 gefundenen Säurezahlen alter Leinöle beweisen, fängt wohl beim Glycerin die Oxydation an, aber wahrscheinlich nur bei jenem des Oleïns, Palmitins und

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XIX, S. 3221.

Myristins. Darnach wird das Linolein oxydirt und in das Glycerid von Oxyleinölsäuren übergeführt, und es entsteht ein ätherunlöslicher Körper, welchen wir zum Unterschiede von Mulder's Linoxyn, Oxylinolein nennen wollen.

Was nun weiter mit demselben geschieht, ob er nach längerer Einwirkung der Luft in das Anhydrid der Oxyleinölsäuren, in das Linoxyn Mulder's übergeht, können wir vorläufig nicht entscheiden. Ebenso wenig können wir jetzt die Frage beantworten, welchen Veränderungen die frei gewordenen Säuren, die Ölsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure unterworfen sind. Versuche, welche uns wohl darüber Aufklärung verschaffen werden, sind in der Ausführung begriffen.

Zum Schlusse dieser Abhandlung wollen wir nur noch bemerken, dass einige Versuche Mulder's selbst, für die Annahme sprechen, dass im ersten Stadium der Oxydation nur das Glycerin des Oleins, Palmitins und Myristins oxydirt wird.

Folgender Versuch¹ Mulder's zeigt dies am besten.

Mulder hat mit Leinöl getränkte Bimssteinstücke in eine Flasche gegeben, durch welche er kohlenstofffreie Luft durchleitete, welche, nachdem sie die Flasche passirt hatte, durch Barytwasser geleitet wurde. Nach beendigtem Versuche konnte er nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure in dem Barytwasser nachweisen. Wenn man nun mit Mulder annimmt, dass diese Säuren Oxydationsproducte des Glycerins seien, so kann man aus ihrer sehr geringen Menge wohl schliessen, dass eben nur geringe Mengen, aber nicht das gesammte im Leinöl vorhandene Glycerin, wahrscheinlich nur das Glycerin des Oleins, Palmitins und Myristins oxydirt wurde.

¹ Chemie der austrocknenden Öle. S. 117.