

Über trocknende Ölsäuren

(VIII. 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 11. April 1889.)

Die Untersuchungen, über deren Resultate ich berichten will, schliessen sich an jene an, welche die Aufklärung der Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren der wichtigsten trocknenden Öle zum Gegenstande hatten. Es ist mir auch gelungen, mit Hilfe der in der IV. Abhandlung über trocknende Ölsäuren angegebenen Methode¹ die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls, über welches bis in die letzte Zeit wenig bekannt war, zu ergründen.

Der letzte, der sich mit der Untersuchung des Sonnenblumenöls beschäftigte, war J. Spüller. Er bestimmte die chemischen Constanten desselben. Da es nun wünschenswerth ist, solche Bestimmungen mit Sonnenblumenölen verschiedener Provenienz durchzuführen, so habe ich diese Bestimmungen zum Theile wiederholt und Zahlen gefunden, welche mit den von Spüller gefundenen übereinstimmen.

Das Öl, welches meiner Untersuchung zu Grunde gelegt wurde, habe ich von der Firma Röder in Wien bezogen, mit der Versicherung, dass dasselbe unverfälscht sei. Es war lichtbraun gefärbt, dünnflüssig, und gab, nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

¹ Monatshefte für Chemie 1887, S. 260.

0·2355 *g* Substanz gaben 0·6545 *g* Kohlensäure und 0·2338 *g* Wasser, entsprechend 0·1785 *g* Kohlenstoff und 0·02599 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen

C	75·76
H	11·04

Die Jodzahl fand ich etwas höher als Spüller. Das Mittel einiger, untereinander gut stimmenden Bestimmungen war 134·5.

Die Verseifungszahl wurde zu 191·3, 191·9, 191·7, im Mittel zu 191·6 gefunden.

Die Bestimmung der flüssigen, ungesättigten Fettsäuren nach der Methode von Oudemans ergab 92·5% derselben.

Behufs Darstellung der flüssigen Fettsäuren wurde das Sonnenblumenöl mit verdünntem alkoholischen Kali verseift, die Kaliseife in viel Wasser eingetragen, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker gefällt. Geschieht die Fällung in einer etwa 40—50° C. warmen Lösung, so ballt sich das Bleisalz beim energischen Umrühren zu einem Klumpen zusammen, welcher sich leicht aus der Flüssigkeit herausheben lässt.

Das Bleisalz wurde, nachdem es durch Pressen zwischen reinen Holzplatten von anhängender Flüssigkeit befreit worden war, mit Äther extrahirt, und aus dem in Äther löslichen Antheile die flüssigen Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden.

Oxydation der flüssigen Fettsäuren:

Die Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls geschah in derselben Weise, wie sie in früheren Abhandlungen beschrieben wurde. Aus 120 *g* flüssiger Fettsäure erhielt ich 52 *g* in Wasser unlöslicher Oxyfettsäuren. Dieselben wurden nach dem Trocknen auf Thonplatten mit Äther extrahirt und der in Äther unlösliche Antheil, welchen ich *A* nennen will, aus Alkohol umkrystallisirt. Behufs Feststellung der in *A* vorhandenen Oxyfettsäuren wurden 10 *g* der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A* durch Auskochen mit Wasser in einzelne Fractionen zer-

legt. Es stellte sich heraus, dass fast die gesammten 10 g in Lösung gingen, nur einige Zehntelgramm erwiesen sich als in Wasser unlöslich.

Die aus den wässerigen Auskochungen herausfallenden Krystallisationen wurden abfiltrirt und, nachdem sie lufttrocken geworden waren, deren Schmelzpunkt bestimmt.

Die erste bis inclusive die 5. Fraction schmolzen bei 160° C., die 6. Fraction bei 168° C., die 7., 8., 9. und 10. bei 173—175° C.

Was die Krystallform der einzelnen Fractionen betrifft, so zeigten die Fractionen 1 bis inclusive 6 unter dem Mikroskope die charakteristischen Nadeln der Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_{47}$, während die Fractionen 7 bis inclusive 10 aus mikroskopisch kleinen warzenförmigen Krystallen bestanden.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Fractionen 1—6, welche zusammen etwa 7 g wogen, vereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltene Krystallisation schmolz, nachdem sie lufttrocken geworden war, bei 160—162° C. und gab bei der Analyse die Säurezahl 164·2 und folgende Zahlen: 0·2584 g Substanz gaben 0·5847 g Kohlensäure und 0·2407 g Wasser, entsprechend 0·1595 g Kohlensäure und 0·0267 g Wasserstoff.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C	61·71	62·07
H	10·35	10·34

Aus der Säurezahl wurde das Molekulargewicht zu 344·7 berechnet.

Aus diesen Analysenresultaten kann man mit Gewissheit folgern, dass die Fractionen 1 bis inclusive 6 aus Sativinsäure bestehen, deren Schmelzpunkt durch minimale Verunreinigungen herabgedrückt ist.

Auch die Fractionen 7 bis inclusive 10, welche zusammen 2 g wogen, wurden vereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten auch jetzt unter dem Mikroskope kleine warzen-

förmige Krystalle und nicht die Krystallformen der Sativinsäure. Da nun die Säurezahl zu 162·6 gefunden und daraus das Molekulargewicht zu 344·4 berechnet wurde, so lag die Vermuthung nahe, dass eine mit der Sativinsäure isomere Oxyfett-säure vorlag. Ich wollte mich schon der mühevollen Arbeit unterwerfen und grössere Mengen dieser Säure behufs weiterer Untersuchung darstellen, als es mir auf folgende Weise gelang, ihre Identität mit Sativinsäure zu constatiren.

Wenn man die fragliche Säure nur in der zur Lösung nothwendigen Menge heissen Eisessigs löst und so viel heisses Wasser hinzufügt, bis eine Trübung entsteht, weiters so viel Eisessig hinzufügt, bis die Trübung wieder verschwindet, so erhält man, wenn die Lösung einige Tage an einem ruhigen Orte stehen gelassen wird, schöne perlmutterglänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskope die charakteristische Krystallform der Sativinsäure zeigten¹.

Der in Wasser unlösliche Antheil der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A*, etwa $\frac{1}{2}$ g dem Gewichte nach, wurde abermals aus Alkohol umkrystallisirt, und zeigte unter dem Mikroskope die rhombischen Tafeln der Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$. Da auch der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle zu 137° C. gefunden wurde, so war es zweifellos, dass dieser in Wasser unlösliche Antheil der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A* mit Dioxystearinsäure identisch ist.

Die alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren von *A* erhalten wurden, gaben, nachdem sie concentrirt wurden, abermals eine Krystallisation, welche sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Dioxystearinsäure und Sativinsäure erwies. Auch der Schmelzpunkt und die Säurezahl dieser Krystallisation wiesen darauf hin, dass ein Gemenge der

¹ Ich habe mich durch vielfache Krystallisationsversuche überzeugt dass man nur dann die charakteristischen Krystalle der Sativinsäure mit Sicherheit erhält, wenn man nach der oben angegebenen Weise umkrystallisirt. Nimmt man als Lösungsmittel Wasser, Alkohol oder ein Gemisch beider, so fällt die Sativinsäure gleich beim Abkühlen heraus und erscheint sehr oft undeutlich krystallisirt, namentlich dann, wenn sie geringe Verunreinigungen enthält.

genannten Säuren vorlag. Der Schmelzpunkt war nicht scharf, bei 133° C. fing die Masse an zu schmelzen, war aber erst bei 150° C. klar und durchsichtig. Die Säurezahl wurde zu 173·8 gefunden, lag demnach in der Mitte zwischen den Säurezahlen der Sativinsäure 160·9 und der Dioxystearinsäure 177·2.

Der in Äther lösliche Antheil des in Wasser unlöslichen Oxydationsproductes von *A* hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers als ein dickflüssiges Öl, welches 4 g wog und aus welchem sich nach längerer Zeit eine geringe Menge eines festen Körpers ausschied. Dieser feste Körper wurde durch Absaugen auf Thonplatten von dem Öl getrennt. Er wog $\frac{1}{10}$ g und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt bei 124° C., war also wahrscheinlich Dioxystearinsäure, deren Schmelzpunkt durch eine Verunreinigung herabgedrückt war.

Die von den in Wasser unlöslichen Oxyfettsäuren abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ätzkali neutralisirt, auf dem Wasserbade stark eingengt und abermals mit Schwefelsäure angesäuert. Es fiel eine feste Säure heraus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser von noch anhängenden niederen Fettsäuren befreit wurde und dann den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften der Azelaänsäure $C_9H_{16}O_4$ zeigte.

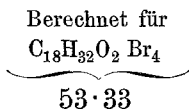
Bromirung der flüssigen Fettsäuren.

Um weitere Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls zu erhalten, habe ich dieselben in Eisessig gelöst und die für $C_{18}H_{32}O_2$ berechnete Menge Brom (4 Atome) hinzugefügt.

Das feste Bromproduct, welches nach dem Erkalten des Reactionsgemisches herausfiel, wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Es resultirte schliesslich in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 113—114° C. schmolzen und nach dem Trocknen unter der Luftpumpe über Kalk folgende Zahlen gaben:

0·5892 g Substanz gaben 0·7341 g Bromsilber, entsprechend
0·3123 g Brom.

In 100 Theilen



Br. . . . 53·00

Demgemäss ist das erhaltene feste Bromproduct als Linol-
säuretetrabromid anzusehen.

Zusammenfassung der Resultate.

Wenn man die bei der Oxydation und Bromirung der
flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls erhaltenen Resultate
überblickt, so ergibt sich daraus, dass das Sonnenblumenöl der
Hauptsache nach aus den Glyceriden der

Linolsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ und der
Ölsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ besteht.

Da die Ölsäure nur in geringer Menge vorhanden sein
kann, so ist die flüssige Fettsäure des Sonnenblumenöls wohl
das geeignetste Material zum Studium der Linolsäure.

Schliesslich sage ich Herrn k. k. Oberlieutenant L. Eberle
für seine thatkräftige Unterstützung bei Ausführung der vor-
stehenden Untersuchung meinen verbindlichsten Dank.