

Über trocknende Ölsäuren.

IV. Abhandlung.

Von **K. Hazura.**

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

Auf Grund der bei der Analyse erhaltenen Zahlen und des Ergebnisses der Reduction mit Jodwasserstoff stellte Peters¹ für die Leinölsäure die Formel: $C_{18}H_{32}O_2$ auf. Seine Angaben wurden auch von Dieff und Reformatzky² bestätigt, da diese Forscher in einer vorläufigen Mittheilung, welche vom 2. April 1887 datirt ist, angeben, dass sie bei Behandlung der Leinölsäure mit Jodwasserstoff Stearinsäure und bei Oxydation derselben in alkalischer Lösung mit Kaliumhypermanganat eine Tetraoxystearinsäure erhalten haben.

In meiner mit A. Friedreich der kais. Akademie der Wissenschaften am 17. März 1887 vorgelegten Abhandlung, etwa 1½ Monate vor dem Bekanntwerden der vorläufigen Mittheilung der Herren Dieff und Reformatzky, berichtete ich, dass ich bei der Oxydation der Leinölsäure Sativinsäure und Linusinsäure erhalten habe. Die Zusammensetzung der Sativinsäure wurde als die einer Tetraoxystearinsäure, jene der Linusinsäure als die einer Hexaoxyfettsäure vom Kern C_{18} , wahrscheinlich der Hexaoxystearinsäure erkannt.

Bei der Bromirung der Leinölsäure in eisessigsaurer Lösung erhielt ich das bei 177° C. schmelzende Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$.

Um diese Thatsachen mit der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ für Leinölsäure in Einklang zu bringen, müsste angenommen werden, dass

¹ Monatshefte für Chemie 1886, S. 554.
Berl. Berichte 1887, S. 1211. (V. M.)

die Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ bei weiterer Oxydation die Linuinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ gibt und das Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ dadurch entstanden sei, dass sich an die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ vier Atome Brom durch Addition, zwei Atome Brom durch Substitution anlagern. Es müssten daher bei der Bromirung der Leinölsäure bedeutende Mengen von Bromwasserstoff gebildet werden, und ferner möglich sein, aus dem bei 114—115° C. schmelzenden Bromproduct $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ durch weitere Behandlung mit Brom das bei 177° C. schmelzende Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ zu erhalten, da ja beide bei der Bromirung der Hanfölsäure erhalten worden waren.

Um mir über diese Punkte Aufklärung zu verschaffen, habe ich die drei folgenden Versuche durchgeführt.

Oxydation der Sativinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumhyperpermanganat.

10 Grm. aus Wasser umkrystallisirter Sativinsäure wurden mit 30 CC. Kalilauge von der Dichte 1·27 verseift, die Kaliseife in einem Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9 Grm. Kaliumhyperpermanganat in einem Liter Wasser in üblicher Weise oxydirt.

Die vom Manganhydroxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein Niederschlag *A* herausfiel. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, nach dem Trocknen auf einer Thonplatte gewogen (4 Grm.), und dann aus Wasser umkrystallisirt. Die geringe Löslichkeit der Krystalle, der zu 162° C. gefundene Schmelzpunkt, die Unlöslichkeit des Barytsalzes in Wasser zeigten, dass der Niederschlag *A* nur Sativinsäure enthielt, welche der Oxydation entgangen war.

Das Filtrat von dem Niederschlage *A* wurde mit Ätzkali neutralisirt, auf etwa 300 CC. eingeengt und abermals mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine feste Säure *B* ausschied, welche durch Schütteln mit Äther der Flüssigkeit entzogen werden konnte. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieben etwa 1½ Grm. der festen Säure *B*, welche in Folge ihrer leichten Löslichkeit in kochendem Wasser und des zu 107° C. gefundenen Schmelzpunktes der aus der heißen, wässrigen Lösung herausfallenden Blättchen als Azelaäure erkannt wurde.

Die mit Äther ausgeschüttelte saure Flüssigkeit wurde abermals mit Ätzkali neutralisirt, auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft und die trockene Salzmasse am Rückflusskühler mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Die vom unlöslichen Salzurückstande abfiltrirte alkoholische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols eine geringe Menge eines festen Körpers *C*, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 105° C. schmelzende Blättchen darstellte, also noch Azelaïn-säure war, welche beim Ausschütteln mit Äther der Flüssigkeit nicht entzogen wurde.

Wie dieser Versuch lehrt, bleiben bei der Oxydation der Sativinsäure unter den obigen Verhältnissen 40% derselben unverändert, 60% aber unterliegen einer tiefgreifenden Oxydation. Das Molekül der Sativinsäure wird gespalten und neben niederen Fettsäuren, als festes Product nur Azelaïn-säure erhalten.

Bildung von Linusinsäure (Schmelzpunkt 203° C.) findet nicht statt.

Bestimmung des bei der Bromirung der Leinölsäure gebildeten Bromwasserstoffs.

In die Lösung von 10 Grm. Leinölsäure in 100 CC. Chloroform wurden 4 CC. Brom tropfenweise einfließen gelassen, das herausfallende Bromproduct (4 Grm.) abgesaugt und die Mutterlauge zweimal mit je 300 CC. Wasser geschüttelt. Die wässerigen Ausschüttlungen wurden vereinigt, mit salpetersaurem Silber gefällt und der entstandene Niederschlag von Bromsilber gewogen.

Bei zwei Versuchen wurde erhalten:

1. BrAg: 0·2624 Grm.
2. BrAg: 0·1958

während der Bildung von 4 Grm. des bei 177° C. schmelzenden Bromproductes $C_{18}H_{30}Br_6O_2$, aus der Säure $C_{18}H_{32}O_2$ etwa 3 Grm. Bromsilber entsprechen würden.

Der gebildete Bromwasserstoff dürfte daher nur von einer Nebenreaction herrühren und es kann wohl aus diesem Versuche gefolgert werden, dass das Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ durch Addition von sechs Atomen Brom an eine im Leinöl enthaltene Säure $C_{18}H_{30}O_2$ entstanden sei.

Einwirkung von Brom auf das Hanfölsäuretetrabromid.

In die Lösung von 5 Grm. Hanfölsäuretetrabromid in 10 CC. Eisessig wurden 2 CC. Brom einfließen gelassen und das Gemenge auf dem Wasserbade durch eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung scheidet sich ein fester Körper aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzpunkt von 114° C. zeigt und als unverändertes Hanfölsäuretetrabromid anzusehen ist.

Ferner wurde eine Lösung von 10 Grm. Hanfölsäuretetrabromid in 100 CC. Äther, welcher 4 CC. Brom zugesetzt worden waren, einen Monat lang bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Kolben stehen gelassen. Behufs Entfernung des überschüssigen Brom wurde die ätherische Lösung mit unterschwefligsaures Natron haltigem Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein fester Körper, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig alle Eigenschaften des Hanfölsäuretetrabromids hatte, und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse ergab:

0·3920 Grm. Substanz gaben 0·4888 Grm. Bromsilber entsprechend 0·2080 Grm. Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Br.	53·06	53·33

Wie diese Versuche lehren ist das Hanfölsäuretetrabromid sehr widerstandsfähig gegen Brom und kann nicht angenommen werden, dass das bei 177° C. schmelzende Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ durch dessen weitere Bromirung entstanden sei.

Zusammensetzung der Leinölsäure.

10 Gramm Leinöl mit der Jodzahl $179\cdot9^1$ wurden mit alkoholischem Kali verseift, die alkoholische Kaliseife mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz der Leinölsäuren dargestellt. Dasselbe wurde filtrirt und sogleich ²

¹ Benedikt. Zeitschrift f. chem. Industrie, Heft 8.

² Peters. Monatshefte f. Chemie. 1886. S. 554.

mit Äther geschüttelt, der in Lösung gegangene Antheil mit Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und der Äther im Wasserstoffstrome abdestillirt.

Die zurückbleibende Leinölsäure wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure durch 24 Stunden getrocknet und der Analyse unterzogen.

0·2876 Grm. Substanz gaben 0·8170 Grm. Kohlensäure und 0·2809 Grm. Wasser, entsprechend 0·2281 Grm. Kohlenstoff und 0·0312 Grm. Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$
C	77·48	77·69
H	10·85	10·79

0·1882 Grm. Leinölsäure addiren aus der Hübl'schen Jodlösung 0·37498 Grm. Jod. Daraus resultirt die

	Berechnet für	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$
Jodzahl	199·2	181·4

Aus der hohen Jodzahl kann man mit absoluter Sicherheit den Schluss ziehen, dass in der Leinölsäure neben der Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ eine Säure enthalten sei, deren Jodzahl höher ist, als 181·4. Dies könnte nun eine Säure der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$ mit einem niedrigeren Kohlenstoffgehalt sein. Da aber bei der Analyse obiger Leinölsäure, welche wohl etwas oxydirt war, dennoch 77·48% C gefunden wurden, so kann die Erhöhung der Jodzahl nur von einer Säure vom Kern C_{18} herrühren, also von einer Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

Von Wichtigkeit war es nun, experimentell zu beweisen, dass eine Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ keine Linusinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2(\text{OH})_6$ und kein bei 177° C. schmelzendes Bromproduct $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Br}_6\text{O}_2$ zu geben vermag, ferner dass eine Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ keine Sativinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}(\text{OH})_4\text{O}_2$ und kein bei 114° C. schmelzendes Bromproduct $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_4\text{O}_2$ liefert.

Ich stellte mir daher aus dem bei 114—115° C. schmelzenden aus der Hanfölsäure erhaltenen Bromproduct die Säure

$C_{18}H_{32}O_2$, aus dem bei $177^\circ C.$ schmelzenden, aus der Leinölsäure erhaltenen Bromproduct die Säure $C_{18}H_{30}O_2$ dar und studirte deren Verhalten gegen Kaliumhypermanganat und Brom.

Für die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ schlage ich den Namen Linolsäure, für die Säure $C_{18}H_{30}O_2$ den Namen Linolensäure vor.

Linolsäure.

Aus 60 Grm. des bei $114\text{--}115^\circ C.$ schmelzenden Bromproductes wurde nach dem in der Abhandlung „Untersuchungen über die Hanfölsäure“¹ beschriebenen Verfahren die Linolsäure dargestellt. Ihre Eigenschaften sind dieselben, wie jene der Hanfölsäure, deren Hauptbestandtheil sie bildet.²

10 Grm. Linolsäure wurden mit 12 CC. Kalilauge von der Dichte 1.27 verseift, die Kaliseife in einem halben Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 Grm. Kaliumhypermanganat in einem halben Liter Wasser in üblicher Weise oxydirt. Die weitere Aufarbeitung geschah genau nach der in dieser Abhandlung bei der Oxydation der Sativinsäure beschriebenen Weise. Es wurden bei Zusatz von Salzsäure ebenso feste Säuren *A*, *B*, *C* abgeschieden. *A* wog 5 Grm. und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften der Sativinsäure, *B* und *C* waren auch bei diesem Versuche Azelaïnsäure. Die Bildung von Linusinsäure, welche bei ihrer leichten Löslichkeit in heissem Wasser in Äther vollkommen unlöslich ist, wurde nicht beobachtet.

Bei der Oxydation der Linolsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumhypermanganat entsteht Sativinsäure und Azelaïnsäure, aber keine Linusinsäure.

Zur Bromirung der Linolsäure wurden auf ein Molekül Linolsäure sechs Atome Brom genommen und ohne Kühlung gearbeitet, also unter Bedingungen, welche zur Bildung eines Additionsproductes die ungünstigsten sind.

¹ Monatshefte f. Chemie 1886, S. 216.

² Auf Grund bereits angestellter, aber noch nicht endgiltig abgeschlossener Versuche bin ich der Ansicht, dass alle trocknenden Ölsäuren keine einheitlichen Substanzen sind.

5 Grm. Linolsäure wurden in 20 CC. Eisessig gelöst und in diese Lösung 3 CC. Brom tropfenweise zufließen gelassen. Die Temperatur der Reactionsflüssigkeit stieg auf 75° C. Abscheidung eines festen Bromproductes fand selbst nach einer Stunde, da die Reactionsflüssigkeit die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, nicht statt. Erst nach theilweisem Verdunsten des Eisessigs schied sich ein krystallinisches Product aus, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzpunkt 114—115° C. und alle Eigenschaften des Hanfölsäuretetrabromids zeigte, also mit demselben identisch war. Diesem bei 114—115° C. schmelzenden Körper $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ ist daher statt des Namens „Hanfölsäuretetrabromid“ der Name Linolsäuretetrabromid beizulegen. Er ist das Additionsproduct von vier Atomen Brom an ein Molekül Linolsäure.

Dieser Versuch lehrt, dass bei der Bromirung der Linolsäure selbst unter obigen Bedingungen kein bei 177° C. schmelzendes Hexabromproduct entsteht.

Linolensäure.

Unsere Kenntnisse über Säuren der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ sind sehr geringe.

Personne¹ erhielt beim Durchleiten der Dämpfe von Terpin über Natronkalk bei 400° C. Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$. Geuther und Frölich² erhielten beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° C., Triäthnylbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2$. Loos³ erhielt beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat bei 160° C. Triäthnyläthylisopropylessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$.

Die Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ ist die erste Säure dieser Reihe, welche durch ihr Vorkommen in den trocknenden Ölen dem Studium leichter zugänglich ist.

Ich stellte dieselbe frei von anderen ungesättigten Säuren dar aus dem bei 177° C. schmelzenden, bei der Bromirung der

¹ Annalen d. Chemie 100, S. 253.

² Annalen d. Chemie 202, S. 309.

³ Annalen d. Chemie 202, S. 324.

Leinölsäure erhaltenen Hexabromproduct, indem 50 Grm. desselben in einem halben Liter Alkohol vertheilt und mit Zink und Salzsäure 50 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurden. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Bromproduct geht in dem Masse als die Entbromung fortschreitet, in Lösung. Die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah eben so, wie bei der Darstellung der Linolsäure aus Linolsäuretetrabromid.

Die Jodzahl des erhaltenen öligen Productes wurde zu 245 bestimmt. Dasselbe hat dieselben Eigenschaften wie Leinölsäure, ausgenommen den Geruch, welcher an Fischthran erinnert.

18 Grm. Linolensäure wurden mit 22 CC. Kalilauge von der Dichte 1·27 verseift, die erhaltene Kaliseife in einem Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 18 Grm. Kaliumhyper-manganat in 600 CC. Wasser in üblicher Weise oxydirt. Die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis auf 300 CC. eingengt und dann mit Salzsäure angesäuert. Der herausgefallene Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet, mit Äther gewaschen, mit wässrigem Ammoniak verseift, mit Chlorbaryum versetzt und das entstandene Barytsalz mit Wasser ausgekocht, wobei fast alles in Lösung ging. Die Menge des unlöslichen betrug etwa 0·1 Grm. und ist wohl als Verunreinigung aufzufassen.

Dieses Verhalten des Barytsalzes des entstandenen Oxydationsproductes beweist, dass sich keine Sativinsäure gebildet hat, da das sativinsäure Baryum auch in kochendem Wasser unlöslich ist.

Das lösliche Barytsalz wurde nun mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. Der zu 201° C. gefundene Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der erhaltenen Säure zeigten, dass sie mit Linusinsäure identisch ist.

Es bildet sich also bei der Oxydation der Linolensäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wohl Linusinsäure, aber keine Sativinsäure.

Die Bromirung der Linolensäure wurde unter Bedingungen durchgeführt, die zur Bildung eines niederen Bromproductes die günstigsten sind. Es wurde weniger Brom angewendet, als die Theorie zur Bildung von $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ erfordert, ferner wurde in verdünnter, mit schmelzendem Eis auf $0^\circ C.$ gekühlter Lösung gearbeitet.

Auf 5 Grm. Linolensäure wurden 20 CC. Eisessig und 1 CC. Brom genommen. Nach kurzer Zeit findet die Ausscheidung eines festen Bromproductes statt, welches abgesaugt und aus Eisessig, in welchem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde. Es zeigte den Schmelzpunkt von $176^\circ C.$, ist daher als identisch mit dem bei der Bromirung von Hanfölsäure und Leinölsäure erhaltenen Tetrabromhanfölsäuredibromid anzusehen.

Die von diesem Körper getrennte Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, aus dem sich selbst nach tagelangem Stehen keine Krystalle abschieden.

Wie dieser Versuch lehrt, bildet sich beim Bromiren der Linolensäure selbst unter obigen Bedingungen nur das Bromproduct $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ und kein Linolsäuretetrabromid.

Die Entstehung des bei 177° schmelzenden Bromproductes ist nach den bisher vorliegenden Thatsachen nicht durch weitere Bromirung von Linolsäuretetrabromid, wie ich in einer früheren Abhandlung¹ angenommen habe, sondern durch Addition von sechs Atomen Brom an ein Molekül Linolensäure zu erklären, und muss demselben der Name Linolensäurehexabromid beigelegt werden.

Wenn man diese, bei der Untersuchung der Linolsäure und Linolensäure erhaltenen Resultate mit jenen bei der Untersuchung der trocknenden Ölsäuren erhaltenen vergleicht, so muss geschlossen werden, dass die trocknenden Ölsäuren neben der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ noch die Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ enthalten.

¹ Monatshefte f. Chemie 1886, S. 216.

Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, die oben aufgestellte Regel durch weitere Oxydationsversuche mit ungesättigten Fettsäuren zu erhärten und hoffe, in Bälde diesbezügliche Mittheilungen machen zu können.

Bemerken will ich noch, dass die Durchführung der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sich, als eine exacte Methode, zur qualitativen Untersuchung der Fette und Öle eignet. Diese Methode füllt eine Lücke aus, indem es bis jetzt nicht gelang, auf einem einigermaßen einfachen und verlässlichen Wege die flüssigen Fettsäuren von einander zu trennen. Eine Trennung der durch Oxydation der Ölsäuren entstehenden Oxyfettsäuren ist hingegen leichter durchführbar und kann man bei der Untersuchung des flüssigen Antheiles der Fettsäuren folgenden Weg einschlagen.

„Man scheidet aus den Fetten und Ölen die Ölsäuren ab, oxydirt deren alkalische Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat, stellt die Zusammensetzung der in dem Oxydationsproducte enthaltenen Oxyfettsäuren fest und schliesst aus dem Kohlenstoffgehalt und der Anzahl der (OH)-Gruppen auf den Kohlenstoffgehalt und die Zahl der freien Valenzen der sie liefernden ungesättigten Fettsäuren.“

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1887

Band/Volume: [95_2](#)

Autor(en)/Author(s): Hazura K.

Artikel/Article: [Über trocknende Ölsäuren. IV. Abhandlung. 1050-1060](#)