

Zur Kenntnis der Linolensäure und des Leinöls.

Von

E. Erdmann und F. Bedford.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium f. angew. Chemie zu Halle.)
(Der Redaktion zugegangen am 4. September 1910.)

Unter obigem Titel hat Adolf Rollett in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht, welche unsere auf Grund mehrjähriger experimenteller Untersuchungen gewonnenen Anschauungen über die im Leinöl enthaltene Linolensäure berichtigen zu können glaubt. Wir haben bisher auf diesen Angriff nichts erwidert, da unsere Zeit durch Beschäftigung mit anderen wissenschaftlichen und chemisch-technischen Fragen aufs äußerste in Anspruch genommen war. Jetzt wollen wir, obwohl für jeden Fachmann, der die Rollettsche Arbeit studiert, leicht ersichtlich ist, wie wenig tief sie in den behandelten Gegenstand eindringt, unsere Entgegnung nicht länger aufschieben, um nicht den Anschein zu erwecken, als ob jene Veröffentlichung unsere wohlbegründeten Ansichten über die Linolensäure irgendwie zu ändern vermöchte oder gar uns veranlassen könnte, von dem in mühevoller Untersuchung festgestellten Tatsachenmaterial auch nur das geringste zurückzunehmen.

Experimentell bringt die Arbeit Rolletts fast gar nichts Neues. Eine Reihe seiner Versuche sind bis ins einzelne genau die gleichen, welche der eine von uns (Bedford) im Jahre 1906 in seiner Dissertation ausführlich beschrieben hat. Wir können uns dies nur so erklären, daß Rollett jene Dissertation, auf die wir in unserer von Rollett zitierten Veröffentlichung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft²⁾ ausdrücklich Bezug nehmen, gar nicht gelesen hat.

¹⁾ Bd. LXII. S. 422.

²⁾ Bd. XLII. S. 1324 (1909).

Auch die Ergebnisse der Versuche Rolletts sind im allgemeinen, wenn man seine Rechenfehler korrigiert, ganz ähnliche, wie wir sie vor 4 Jahren festgestellt haben. Er erhält aus 100 g Leinölfettsäuren, deren Jodzahl ca. 190 betrug, 37 g Hexabromid. Das entspricht nicht, wie er berechnet, 10,8%, sondern, richtig gerechnet, 13,58% der Theorie. Wir gaben als Ausbeute 15,27% an. Diese Angabe bezieht sich aber auf ein unter unserer Kontrolle frisch gepreßtes, von uns selbst verseiftes Leinöl, nicht auf ein Präparat, welches unbestimmte Zeit in einer Chemikalienhandlung abgelagert ist, wie Rollett es verwandte.

Wir haben seither mehrere Kilogramm des Hexabromides aus verschiedenen Sorten frischen Leinöles dargestellt und können mitteilen, daß die Ausbeute sich noch etwas erhöht, wenn man in der von uns gegebenen Vorschrift¹⁾ zum Auswaschen an Stelle von Äther Petroläther verwendet. Wir erhielten dann aus 2 kg destillierten²⁾ Leinölsäuren 908 g trockenes Hexabromid vom Schmelzpunkt 179°; das entspricht 16,66% der Ausbeute, welche aus reiner Linolensäure zu erwarten ist.

Da die Darstellung des Hexabromids die Möglichkeit gewährt, in einem Leinöle wenigstens annähernd den Gehalt an der für dieses Öl charakteristischsten Säure, nämlich der α -Linolensäure, zu bestimmen, so geben wir nachstehend die

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. XLII, S. 1329 (1909).

²⁾ Die flüssigen Leinölsäuren sieden unzersetzt, wie in den Berichten d. d. chem. Ges., Bd. XLII, S. 1324 und in der Dissertation Bedfords, S. 11 gezeigt wurde, nur im Vakuum von weniger als 4 mm Druck. Bei 0,0005 mm ist der Siedepunkt 188°. Wohl aber läßt sich auch bei höherem Druck, 5,10 oder 20 mm, eine Destillation mit Hilfe eines indifferenten Gasstromes (Wasserstoff oder Kohlensäure) ausführen, wie wir schon vor Jahren fanden. Seitdem ist dieses Destillationsverfahren im hiesigen Institute üblich (siehe Raspe, Über die Konstitution der Linolensäure, Dissertation Halle a/S, 1909, S. 9), da es für größere Mengen bequemer ist als die Destillation im hohen Vakuum. Natürlich gibt dann das Thermometer nicht den «Siedepunkt», an, wie Rollett meint, sondern eine Temperatur, welche abhängig ist von der Stärke des Gasstromes. Was Rollett als Siedepunkte des Linolensäuremethylesters (S. 423) und der Linolensäure (S. 424 und 426) mitteilt, ist daher willkürlich.

genaue Vorschrift wieder, welche wir für diese Bestimmung benutzen.

1 Gewichtsteil (5—10 g) der zu untersuchenden Leinölsäuren wird in 1½ Gewichtsteilen Eisessig gelöst, die Lösung mit einer Kältemischung aus Eis und Salz abgekühlt und mit Brom bis zur bleibenden Färbung versetzt. Nach einer halben Stunde werden 10 Volumteile Petroläther zugefügt. Nach kräftigem Durchschütteln läßt man absitzen und dekantiert. Das Auswaschen mit Petroläther (unter 50° siedend) wird fünfmal wiederholt, dann wird der Niederschlag auf ein Filter gebracht, an der Luft getrocknet und gewogen. Trocknen auf dem Wasserbade ist zu vermeiden, da hierbei gewöhnlich bald Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Durch Multiplizieren mit dem Faktor 0,367 erhält man aus dem Gewicht des Hexabromids die entsprechende Menge α -Linolensäure.

Das Hexabromid läßt sich durch Zink und Alkohol bekanntlich leicht entbromen. Man gewinnt so eine flüssige Säure von der Zusammensetzung der Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, welche indessen, wie wir durch verschiedene Versuche zeigten,¹⁾ beim erneuten Bromieren nur etwa den vierten Teil des theoretisch erfordernten festen Hexabromids zurückliefert, während der ganze Rest nicht mehr als 4 Bromatome glatt addiert und in ein flüssiges Tetrabromid übergeht. Diese Versuche macht Rollett getreulich nach, wobei ihm freilich wieder ein Rechenfehler unterläuft. Denn wenn er auf S. 424 sagt:

«10 g «Linolsäure» (soll heißen «Linolensäure») in 20 ccm Eisessig wurden unter Eiskühlung mit einer ebenfalls eisgekühlten Lösung von Brom in Eisessig (1 : 2) langsam bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt; es wurden ca. 18—20 g Brom verbraucht, entsprechend ca. 80% der Theorie», so ist dagegen zu erinnern, daß 18—20 g Brom auf 10 g Linolensäure nicht «ca. 80%», sondern 104,4—116,0, also ca. 110% der Theorie entsprechen, und daß Rollett daher aus diesem Versuche nicht — wie er es tatsächlich tut — den Schluß einer «zu geringen Bromaufnahme» ziehen durfte.

¹⁾ l. c. S. 1333, vgl. Bedford, Dissertation. S. 23 ff.

Nun glaubt uns aber Rollett seinerseits einen Fehler unserer experimentellen Arbeit nachweisen zu können.

Wir hatten festgestellt, daß das flüssige Tetrabromprodukt nach Entbromung mit Zink eine Säure entstehen läßt, welche bei erneuter Bromierung kein festes Hexabromid mehr gibt. Rollett hat das flüssige Bromprodukt ebenfalls entbromt und findet, daß die so erhaltene Säure bei erneuter Bromierung wiederum eine «reichliche Krystallausscheidung» von Hexabromid liefert.¹⁾

Auch wir haben eine geringe Menge Hexabromid erhalten, wenn die Operation des Entbromens des flüssigen Bromproduktes nebst neuer Bromierung nur einmal ausgeführt wurde. Wir haben den Grund darin gesehen, daß die flüssigen Bromprodukte festes Hexabromid lösen und dieses nicht auf einmal vollständig zur Abscheidung zu bringen ist. Dieses gelöste Hexabromid liefert dann bei der Entbromung wieder etwas α -Linolensäure und letztere bei erneuter Bromierung wieder festes Hexabromid. Wir haben daher diesen Versuch, was aus unserer zusammenfassenden Veröffentlichung in den Berichten nicht hervorgeht, was aber in der Dissertation²⁾ hätte nachgelesen werden können, weiter fortgesetzt und die Entbromung des flüssigen Bromproduktes noch einmal vorgenommen. Die jetzt erhaltene flüssige Säure liefert nun in der Tat «keine Spur mehr» von festem Bromid.

Da wir diesem Ergebnis prinzipielle Bedeutung beimessen, so sei hier ein neuerer Versuch, den wir nach dieser Richtung angestellt haben, ausführlicher wiedergegeben.

18,5 g Linolensäure, erhalten durch Entbromung von reinem Hexabromid mit Zink und Alkohol, wurden in Eisessiglösung bromiert.

Die Ausbeute an festem Hexabromid vom Schmelzpunkte 179–180° betrug 13,07 g, entsprechend 4,797 g α -Linolensäure oder 25,93% der angewandten Linolensäure.

In Lösung bleibt ein flüssiges Bromprodukt, welches sich

¹⁾ In Wirklichkeit erhält er weniger als die Hälfte der Ausbeute, welche die ursprüngliche Linolensäure an festem Hexabromid gibt.

²⁾ S. 24.

auf Zusatz von Petroläther nicht ausscheidet. Dieses Bromprodukt wurde isoliert und durch Erhitzen mit Zink und Eisessig wieder von Brom vollständig befreit. Das so gewonnene Öl besaß die Jodzahl 185,8 und das Molekulargewicht 428 (aus der Titrierung mit Barytwasser berechnet). 5,11 g des Öles haben wir wieder in Eisessiglösung bromiert und dann mit Petroläther versetzt. Neben etwas festem Hexabromid scheidet sich jetzt ein flüssiges, in Petroläther unlösliches Bromid aus. Durch kalten Äther wurde es in Lösung gebracht und von dem festen Hexabromid getrennt. Ausbeute an festem Hexabromid 0,45 g = 0,165 g Linolensäure oder 3,2% des angewandten Öles.

Das flüssige, in Petroläther unlösliche Bromid wurde abermals durch Kochen mit Zink und Eisessig entbromt. Das Endergebnis war ein dickflüssiges, nicht völlig bromfreies Öl, welches beim Bromieren kein festes Hexabromid mehr gab, sondern nur flüssiges, in Petroläther unlösliches Bromprodukt. Die Bestimmung der Jodzahl dieses dickflüssigen Öles ergab 109,3, die Bestimmung des Molekulargewichtes 516.

Unsere Erklärung dieser Versuchsergebnisse ist die, daß bei der Reduktion von Hexabromid 2 stereoisomere Linolensäuren entstehen, nämlich etwa 25% α -Linolensäure, 75% β -Linolensäure.¹⁾ Beim Bromieren liefert erstere glatt das Hexabromid, letztere addiert glatt nur 4 Bromatome. Wird dieses Tetra-bromprodukt mit Zink behandelt, so findet teilweise Polymerisation oder Anhydridbildung statt, woraus sich die immer niedriger werdende Jodzahl und das zunehmende Molekulargewicht der Säure erklären. Jedenfalls bildet sich aus dem Tetra-bromprodukt durch Herausnahme des Broms keine α -Linolensäure zurück.

Wir kommen nun zu der Erörterung der spekulativen, durch keine neuen experimentellen Versuche gestützten Ansichten Rolletts.

Er nimmt an, die durch Entbromung des Hexabromids

¹⁾ Die Konstitution dieser Linolensäuren haben wir im Verein mit F. Raspe einwandfrei festgestellt, Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XLII, S. 1334 (1909).

entstehende Linolensäure sei einheitlich, durch die Bromierung entstünden daraus aber 4 verschiedene stereoisomere Bromadditionsprodukte. Von dieser Anschauung ausgehend, hat er alle experimentellen Ergebnisse «vorausgesehen» und findet, daß auch die bei Bromierung von Linolensäure erhaltene Ausbeute an festem Hexabromid (stets weniger als 25%) «überraschend gut mit den Erwartungen» übereinstimme. Wodurch diese Erwartung, daß von jedem der möglichen Stereoisomeren gerade 25% entstehen sollen, begründet ist, wird freilich nicht näher erörtert.

Vom rein theoretischen Standpunkt scheint die Hypothese Rolletts an sich wohl möglich, wenn man nämlich von dem experimentellen Material nur das beachtet, was zur Hypothese paßt, und das andere vernachlässigt.

Es ist schon oben wiederholt von uns festgestellt worden, daß die flüssigen Bromierungsprodukte der Linolensäure beim Entbromen keine α -Linolensäure zurückbilden. Dies wäre schwer verständlich, wenn sie aus der α -Linolensäure hervorgegangen wären.

Der Hauptumstand aber, welcher die Hypothese Rolletts ganz unmöglich macht, ist der Grad des Additionsvermögens der Leinölsäuren für Wasserstoff und für Jod.

Solange man reine Linolensäure nicht isolieren konnte, war es eine zweifelhafte Sache, ob die Jodzahl auch für diese, drei Äthylenbindungen enthaltende, Säure einen brauchbaren Wert für die Berechnung darstellt. Wir haben daher nach neuerdachter Methode die Wasserstoffzahl der gereinigten, d. h. von gesättigten Fettsäuren und von der Hauptmenge der Ölsäure befreiten Leinölsäureäthylester bestimmt und im Durchschnitt von drei nahe übereinstimmenden Versuchen zu 1,452 gefunden.

Dies entspricht einem Gehalt von 22% an Gesamtsäuren der Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_2$. Wir dürfen für diesen von uns mit größter Sorgfalt bestimmten Wert Beachtung verlangen, um so mehr, als er mit der Jodzahl in recht guter Übereinstimmung steht. Denn die Jodzahl unserer flüssigen Fettsäuren betrug 203,8. Die theoretische Jodzahl ist für Linolensäure 273,8, für Linolsäure 181,2. Durch Interpolation findet

man für eine nur aus Linolensäure und Linolsäure bestehende Mischung mit der Jodzahl 203,8 einen Gehalt von 24,4% Linolensäure.

Rollett leistet sich hier freilich wieder ein merkwürdiges Rechenkunststück. Er setzt die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren gleich 234 (!) (S. 429), während er sie selbst zu 190 bestimmt hatte (S. 423).

Nie haben wir bei unseren eigenen Untersuchungen jemals Leinölsäuren von so hoher Jodzahl, wie Rollett annimmt, in die Hände bekommen, ebensowenig ist uns aus Arbeiten anderer Autoren eine auch nur annähernd so hohe Jodzahl für Leinölsäuren bekannt geworden: Denn die höchste Zahl, welche wir selbst bestimmten, war 207. Lewkowitsch gibt 178,5—209,8¹⁾ an. Die Jodzahl 234 steht also im Widerspruch mit allen experimentellen Untersuchungen, wie auch mit der eigenen experimentellen Bestimmung Rolletts, sie ist völlig aus der Luft gegriffen! Und auf dieser unrichtigen Grundlage baut Rollett seine weiteren Berechnungen auf, welche unseren, allein auf das Experiment gegründeten, Beweis widerlegen sollen!

Für uns ist die Bestimmung der Wasserstoffzahl der — von gesättigten Fettsäuren und von Ölsäure möglichst befreiten — Leinölsäuren der maßgebende Grund gewesen.²⁾ den Gehalt dieser Leinölsäuren an Gesamtlinolensäure (d. h. an allen Säuren mit drei Äthylenbindungen) in dem von uns untersuchten Leinöl zu etwa 22% anzunehmen. Da nun aus den rohen, noch Ölsäure und auch feste Fettsäuren gelöst enthaltenden Leinölsäuren direkt 16,7% Linolensäure in Form von Hexabromid fällbar sind, so folgt daraus einmal, daß im Leinöl im wesentlichen, wenn nicht ausschließlich eine bestimmte Linolensäure vorhanden ist, welche eben das feste Hexabromid liefert und von uns als α -Linolensäure bezeichnet worden ist; es folgt ferner, daß diese Linolensäure beim Bromieren eine außer-

¹⁾ Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905. Bd. II, S. 26.

²⁾ Siehe Bedford, Dissertation S. 45.

ordentlich viel bessere (wahrscheinlich die theoretische) Ausbeute an Hexabromid liefert, als das durch Entbromung aus dem Hexabromid zu gewinnende Gemisch isomerer Linolensäuren.

Diese Schlußfolgerungen sind durchaus bündig und in ihrem zweiten Teil auch unabhängig von der durch uns untersuchten Sorte Leinöl.

Ein Gehalt von 65—70% Linolensäure, wie er, wenn Rolletts Anschauung richtig wäre, in unserem Leinöle vorhanden sein müßte, ist durch die sehr genau bestimmte Wasserstoffzahl, ebenso auch durch die Jodzahl, vollständig ausgeschlossen.

Rollett hat die Oxydation der Linolensäure (aus Hexabromid) ausgeführt und hat — das einzige neue Ergebnis seiner Arbeit! — gefunden, daß hierbei zwei verschiedene Säuren entstehen. Er glaubt, sie mit der Linusinsäure und Isolinusinsäure Hazuras identifizieren zu können, was freilich unseres Erachtens wenig sicher gestellt ist, da Rollett, ohne eine Analyse auszuführen, sich mit der Bestimmung recht unscharfer Schmelzpunkte begnügt. Den Befund indessen als richtig angenommen, wie kann Rollett daraus schließen wollen, daß die oxydierte Linolensäure einheitlich gewesen sei? Es ist das ein logisch ganz unverständlicher Schluß. Mit demselben Recht kann der Umstand, daß bei der Oxydation zwei Hexaoxystearinsäuren entstehen, als Beweis für unsere Anschauung — wenn wir eines solchen noch bedürften — gelten, daß nämlich die oxydierte Linolensäure ein Gemisch zweier Isomeren ist.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen fassen wir in ausgesprochenstem Gegensatz zu Rollett folgendermaßen zusammen:

1. Im Leinöl sind, wie aus der Wasserstoffaddition und der Jodzahl der Leinölsäuren hervorgeht, nicht mehr als 20 bis 25% Säuren $C_{18}H_{30}O_2$ mit 3 Äthylenbindungen vorhanden. Hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, ist dies α -Linolensäure, welche beim Bromieren das feste Hexabromid vom Schmelzpunkte 179° liefert.

2. Durch Entbromung des Hexabromids mit Zink erhält man ein Gemenge von 2 stereoisomeren Linolensäuren, wovon etwa 25% α -Linolensäure ist, 75% β -Linolensäure. Die β -Linolensäure liefert beim Bromieren ein flüssiges Tetrabromid, welches beim Behandeln mit Zink keine α -Linolensäure, auch keine reine β -Linolensäure, zurückbildet, vielmehr bei der Entbromung fortschreitender Polymerisation und Anhydridbildung anheimfällt.

3. Die Hypothesen Rollets, daß es nur eine, im Leinöl angeblich zu 50—60% vorhandene Linolensäure gebe, welche bei der Bromierung 4 verschiedene stereoisomere Hexabromadditionsprodukte liefere, von denen auch die flüssigen bei Entbromung die ursprüngliche Linolensäure regenerieren, sind willkürliche, auf unrichtiger Grundlage aufgebaute Annahmen, welche jeder stichhaltigen experimentellen Begründung entbehren.

Schließlich bemerken wir, daß auf Grund unserer Anschauungen vor auszusehen ist, daß aus dem Leinöl die α -Linolensäure, welche beim Bromieren die theoretisch erforderte Ausbeute an Hexabromid liefert, in reinem Zustande wird isoliert werden können. Versuche in dieser Richtung sind im Gange, und über ihren Ausfall wird anderen Orts berichtet werden.