

Nochmals die Linolensäure und das Leinöl.

Von
Adolf Rollett.

(Der Redaktion zugegangen am 16. November 1910.)

Vor kurzem ist in dieser Zeitschrift eine Publikation von Erdmann und Bedford¹⁾ erschienen, die einer älteren Arbeit von mir²⁾ die Ehre einer eingehenden Besprechung erweist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den beiden Herren für die Korrektur zweier allerdings geringfügiger Irrtümer³⁾ zu danken; daß diese in der Tat geringfügiger Natur sind, geht u. a. daraus hervor, daß Erdmann und Bedford, die der Besprechung jedes derselben fast eine Druckseite widmen, daraus doch nichts folgern können, was meiner Anschauungsart widerspräche.

Hingegen ist es ein für meine Ansicht (daß nämlich das gesamte vorliegende experimentelle Material zur Annahme zweier isomerer Linolensäuren keinen irgendwie zwingenden Anlaß gibt) sehr wertvolles Zugeständnis, wenn Erdmann und Bedford jetzt ebenfalls aus den flüssigen Bromierungsprodukten durch Reduktion Linolensäure zurückerhalten, die beim abermaligen Bromieren wiederum festes Hexabromid liefert: In der von den Forschern oft zitierten Dissertation Bedfords⁴⁾ ist dies zwar auch schon zwischen den Zeilen zu lesen, jedoch wird über die Menge der bei der zweiten Bromierung zu erhaltenden Krystalle nichts

¹⁾ E. Erdmann und F. Bedford, «Zur Kenntnis der Linolensäure und des Leinöls», Diese Zeitschrift, Bd. LXIX, S. 76 (1910).

²⁾ A. Rollett, «Zur Kenntnis der Linolensäure und des Leinöls», Diese Zeitschrift, Bd. LXII, S. 422 (1909).

³⁾ Auf S. 423, Zeile 10, der zitierten Arbeit ist die Ausbeute an Linolensäurehexabromid aus den rohen Leinölsäuren zu 10,8% angegeben, während sich aus der erhaltenen Menge 13,6% berechnen. Wie zwei Zeilen tiefer angegeben, war die Ausbeute bei Verwendung der Säuren des im Handel vorkommenden Leinöls meistens noch geringer: bei einem anderen Versuch betrug sie in der Tat nur 10,8%. Daher erklärt sich dieser lapsus calami. Der zweite «Rechenfehler» bezieht sich auf die bei der Bromierung verbrauchte Menge Brom, von dem stets ein mehr oder minder großer Überschuß genommen wurde; die Größe des Überschusses wurde bei meinen Versuchen nicht besonders bestimmt.

⁴⁾ F. Bedford, «Über die ungesättigten Säuren des Leinöls», Dissertation, Halle 1906.

Diese nicht leicht zugängliche Publikation, von der in den Berichten (Bd. XLII, S. 1333) ein ausführlicher Auszug veröffentlicht ist, habe ich mir erst jetzt verschafft.

gesagt:¹⁾ in der Publikation in den Berichten²⁾ erhalten Verfasser «keine Spur» davon; ich³⁾ erhielt bei zwei Versuchen 9,3 resp. 11^o/_o; jetzt erhalten Erdmann und Bedford ebenfalls eine «geringe Menge», nämlich 3,2^o/_o.⁴⁾ Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich diese Ausbeute wesentlich erhöht hätte, wenn das bei der Reduktion erhaltene Öl vor der Bromierung durch Destillation gereinigt worden wäre, eine Maßnahme, die ich niemals unterließ und die auch in meiner Arbeit angegeben ist.⁵⁾ Wahrscheinlich aus diesem Grunde hatte mein aus den flüssigen Bromadditionsprodukten regeneriertes Öl die Jodzahl 217.7 (statt theoretisch 273.7), während das Produkt Erdmanns und Bedfords die viel niedrigere Jodzahl 185.8 zeigte.⁶⁾

Aber selbst angenommen, die Ausbeute von 3.2^o/_o sei die maximal zu erreichende, so läßt sich auch diese geringe Menge vom Standpunkt Erdmanns und Bedfords aus kaum erklären: denn die Annahme, daß Reduktion der flüssigen Bromprodukte und erneute Bromierung von einer Reinigung derselben begleitet sein soll, ist doch zum mindesten unwahrscheinlich. Und wenn bei öfterer Wiederholung dieser Prozedur schließlich gar keine Krystalle mehr erhalten werden können, liegt dies eben daran, daß die bekanntermaßen leicht veränderliche Linolensäure alteriert ist: die Jodzahl sinkt hierbei auf 109.3;⁷⁾ warum daran gerade die hypothetische « β -Linolensäure» schuld sein soll, die ja auch nach Erdmann und Bedford aus den flüssigen Bromprodukten nicht als solche regeneriert wird, sondern in Form von «Kondensations- und Polymerisationsprodukten», ist hieraus jedenfalls nicht klar.

Doch nun komme ich zum «Hauptumstand, welcher meine Hypothese ganz unmöglich machen soll»:

Bedford bestimmt die Jodzahl der rohen Leinölsäuren, aus denen bloß durch einfaches Auskrystallisieren ein Teil der festen Fettsäuren entfernt war, zu 201.1—206.6,⁸⁾ er nimmt mit Mulder⁹⁾ darin einen Gehalt von ca. 10^o/_o Ölsäure an.⁵⁾ Außerdem sind selbstverständlich noch feste Fettsäuren vorhanden, die sich bekanntermaßen durch Ausfrieren nicht vollständig entfernen lassen. Es ist nun klar, daß der in diesem un-

¹⁾ S. 24. Die Stelle heißt wörtlich: «Das Filtrat (von den bei der ersten Bromierung erhaltenen festen Produkten) wurde mit Zink reduziert. Das erhaltene Öl, 1,46 g, wurde in Äther gelöst und von neuem bromiert, als das Filtrat nochmals mit Zink behandelt und das gewonnene Öl bromiert wurde, entstand überhaupt kein festes Bromid mehr.»

²⁾ Berichte, Bd. XLII, S. 1333 (1909).

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXII, S. 427 (1909).

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXIX, S. 80 (1910).

⁵⁾ S. 426.

⁶⁾ Dissertation, S. 13.

⁷⁾ Jahresbericht 1865, S. 323.

⁸⁾ Dissertation, S. 4.

reinen Gemisch enthaltenen Linol- + Linolensäure eine weit höhere Jodzahl zukommen muß, denn ein Gehalt an Ölsäure und festen Fettsäuren muß doch die Jodzahl der stärker ungesättigten Säuren wesentlich herabdrücken.

Nun stellen anderseits Erdmann und Bedford¹⁾ durch die Baryumsalzmethode ein Produkt dar, von dem sie annehmen, daß es nur die Linol- und Linolensäure des Leinöls enthält und zwar (dies wird stillschweigend angenommen) in demselben Verhältnis wie das Leinöl und in unverändertem Zustand. Von den Äthylestern dieses Säuregemisches bestimmen sie die «Wasserstoffzahl». Sie beträgt 1,4561.²⁾ Dies entspricht einer Jodzahl von 183,3. Für die freien Säuren berechnet sich daraus, wenn man für dieselben das Molekulargewicht = 280 setzt, eine Jodzahl von 201,7.

Aus dieser Zahl wird nun gefolgert, daß im Leinöl nicht mehr als 20–25%³⁾ Linolensäure, und zwar α -Linolensäure, enthalten sind, welche eine quantitative Ausbeute an «Linolensäurehexabromid» geben soll.

Der einzig richtige Schluß wäre indes gewesen, daß es den Verfassern mit Hilfe der angewandten Methode nicht gelungen ist, die ursprünglich vorhandenen ungesättigten Fettsäuren (außer der Ölsäure) ungeschädigt und im ursprünglichen relativen Verhältnis zu isolieren: statt zu steigen, ist die Jodzahl sogar etwas zurückgegangen!⁴⁾ Es muß dahingestellt bleiben, ob ein Teil der Linolensäure mit entfernt worden ist, vielleicht nach vorhergegangener Zerstörung (die Ausbeute betrug 1200 g Baryumsalz aus 2 kg Fettsäuren, also noch nicht 50%,⁵⁾) oder ob die Jod- resp. Wasserstoffzahl infolge von teilweiser Oxydation oder Polymerisation gesunken ist.

Daß letzteres sehr wohl möglich ist, geht wiederum aus einer in den Berichten nicht publizierten, aber in der Bedfordschen Dissertation angeführten Zahl hervor: Die Jodzahl der durch Reduktion des krystallisierten Hexabromids erhaltenen Linolensäure wurde von Bedford zu 248,1 bestimmt⁶⁾ (statt theoretisch 273,7). Hazura,⁷⁾ der auf diesem

¹⁾ Berichte, Bd. XLII, S. 1325; Dissertation, S. 26.

²⁾ Berichte, Bd. XLII, S. 1328; Dissertation S. 42.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXIX, S. 81 u. 83.

⁴⁾ Es geht aus den Arbeiten Erdmanns und Bedfords nicht klar hervor, ob die rohen Säuren, deren Jodzahl, und die «gereinigten» Säuren, deren Wasserstoffzahl bestimmt wurde, demselben Leinöl entstammten. Aber selbst wenn dies nicht der Fall war, wird an meinen Einwänden nichts geändert, da es ja auch dann unbewiesen und, angesichts der schlechten Ausbeute, wenig wahrscheinlich bleibt, daß das von Erdmann und Bedford erhaltene Produkt die ursprünglich vorhandenen Säuren im selben Verhältnis und unverändert enthielt.

⁵⁾ Dissertation, S. 26.

⁶⁾ Dissertation, S. 20.

⁷⁾ Monatshefte, Bd. VIII, S. 267 (1887).

Gebiet bahnbrechend vorgegangen ist, hatte für sein undestilliertes und sicher unreines Produkt — es besaß nach seiner Aussage an Fischtran erinnernden Geruch, den reine Linolensäure nicht zeigt — bereits die Jodzahl 245 gefunden. Mir gelang es, mit Hilfe der Wijsschen Methode und bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln — möglichst Vermeiden der Berührung mit der Atmosphäre, Verarbeiten sofort nach der Darstellung, eventuell Aufheben in bis zum Rande gefüllten, gut verschlossenen Gefäßen — die Jodzahl bis 267,8¹⁾ zu steigern, einem Wert, der dem theoretischen 273,7 schon sehr nahe kommt, aber gewiß noch höher gesteigert werden kann.

Es ist also gar nicht zu zweifeln, daß ganz reiner Linolensäure, auch der durch Reduktion aus dem Hexabromid erhaltenen, wirklich die theoretische Jodzahl 273,7 zukommt. Würde man nun aber die von Bedford gefundene Jodzahl (248,1) einer ähnlichen Berechnung zugrunde legen, wie sie Erdmann und Bedford für die Leinölsäuren ausführen, so würde sich für die aus dem Hexabromid erhaltene Linolensäure ein Gehalt von 27,6% Linolensäure berechnen, von der in Wirklichkeit natürlich keine Spur vorhanden ist, und das einfach infolge von nicht ganz leicht zu vermeidenden Versuchsfehlern.²⁾

Damit glaube ich die nach einjährigem Schweigen von Erdmann und Bedford gegen meine Anschauung gemachten Einwände entkräftet zu haben. Betreffs der Gründe, die für dieselbe sprechen, muß ich auf meine beiden früheren Mitteilungen³⁾ verweisen. Aus denselben ist auch zu ersehen, daß die von mir bewiesene⁴⁾ Existenz zweier isomerer Oxydationsprodukte der Linolensäure, die nun Erdmann und Bedford als Stütze ihrer Anschauung reklamieren, sehr gut mit meiner Auffassung im Einklang steht, da theoretisch aus einer dreifach ungesättigten Säure vier stereoisomere Oxydations- und Bromadditionsprodukte zu erwarten sind.⁵⁾

Bevor meine Gründe wirklich sachlich widerlegt sind, kann man jedenfalls nicht nachdrücklich genug davor warnen, daß aus der Ausbeute an den krystallisierten Bromadditionsprodukten ein direkter Schluß gezogen wird auf die Menge der vorhandenen Linol- bzw. Linolensäure.

Zum Schluß bemerke ich noch, daß ich auf den ungewöhnlich persönlichen Stil der Publikation Erdmanns und Bedfords nicht eingehen will.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXIX, S. 424.

²⁾ Diesen Einwand hat übrigens schon Lewkowitsch, einer der besten Kenner der Fettchemie, gegen die Beweisführung Erdmanns und Bedfords erhoben und noch weiter ausgeführt (Meyers Jahrbuch der Chemie, 1909, S. 435).

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXII, S. 410 u. 422.

⁴⁾ S. 430.

⁵⁾ S. 416 u. 427.