

# Darstellung und Eigenschaften der $\alpha$ -Linolensäure aus Leinöl.

Von  
**E. Erdmann.**

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.)  
(Der Redaktion zugegangen am 28. Juli 1911.)

Aus einer umfassenderen Untersuchung über die Säuren des Leinöls, welche ursprünglich im Zusammenhang an anderem Ort veröffentlicht werden sollte, sehe ich mich veranlaßt, das nachfolgende Ergebnis hier mitzuteilen, da Adolf Rollett<sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift trotz der ihm nachgewiesenen Irrtümer<sup>2)</sup> seine mit sicher ermittelten Tatsachen in Widerspruch stehenden, daher völlig unhaltbaren Ansichten über die Linolensäure weiter zu verteidigen sucht.

Der Kernpunkt der von mir und meinem Mitarbeiter F. Bedford durch eingehende experimentelle Untersuchungen gewonnenen Anschauung ist der, daß es 2 stereoisomere Linolensäuren gibt, von denen nur eine, die  $\alpha$ -Linolensäure, bisher im Leinöl nachgewiesen ist. In reinem Zustande war diese  $\alpha$ -Linolensäure bisher nicht bekannt. Stellt man ihr gut kristallisiertes Hexabromid (Schmelzpunkt  $179^{\circ}$ ) durch Fällung dar und entbromt es zur Rückgewinnung der ursprünglichen Säure durch Kochen mit Alkohol und Zink, so erhält man eine ölige Substanz, deren Analyse zwar genau der Formel  $C_{18}H_{30}O_2$  entspricht, welche aber ein Gemisch von 2 stereoisomeren Linolensäuren ( $\alpha$  und  $\beta$ ) darstellt und deshalb beim erneuten Bromieren eine schlechte Ausbeute an dem festen Bromadditionsprodukte der  $\alpha$ -Linolensäure liefert.

Nach Rollett indessen soll diese ölige Säure einheitlich sein; nach ihm liefert sie beim Bromieren 4 verschiedene stereo-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 404 (1911).

<sup>2)</sup> Siehe E. Erdmann und F. Bedford, Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 76 (1910).

isomere Bromadditionsprodukte und dies ist angeblich die Ursache der schlechten, 25% der Theorie kaum übersteigenden Ausbeute an festem Hexabromid.

Auf Grund unserer Anschauungsweise konnte vorausgesehen werden, daß die reine  $\alpha$ -Linolensäure, durch deren Bromierung das Hexabromid vom Schmelzpunkt  $179^\circ$  in theoretischer Menge zu erhalten sein mußte, aus dem Leinöl zu isolieren war, sobald man nur ein zur Trennung von den übrigen im Leinöl enthaltenen Säuren geeignetes Verfahren fand. Diese meine Voraussage,<sup>1)</sup> gänzlich unvereinbar mit der Hypothese von Rollett, hat sich vollkommen bestätigt.

Das Trennungsverfahren, welches ohne große Schwierigkeit zum Ziele führt, beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze der einzelnen Leinölsäuren in Alkohol. Am leichtesten löslich ist das  $\alpha$ -linolensaure Zink, bedeutend schwerer löslich linolsaures und äußerst schwierig löslich das ölsaure Zink.

Durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol gelingt es leicht, reines  $\alpha$ -linolensaures Zink herzustellen, aus dem sich dann die reine  $\alpha$ -Linolensäure abscheiden läßt. Auch durch Umkrystallisieren aus Petroläther bei  $-80^\circ$  kann die freie Säure rein erhalten werden. Molekulargewicht und Acidität sind normal; durch Polymerisation und Oxydation verändert sie sich leicht beim Aufbewahren. Die Eigenschaften der reinen Säure sind im Nachfolgenden näher beschrieben. Vornehmlich interessiert ihr Verhalten gegen Brom, durch welches sie quantitativ in festes Hexabromid vom Schmelzpunkte  $179^\circ$  übergeführt wird. Auch durch Anlagerung von Jodmonochlorid und Jodmonobromid lassen sich krystallisierte Halogenadditionsprodukte gewinnen.

#### Experimentelles.

Die Leinölsäuren, welche durch Verseifen von Leinöl mit alkoholischer Kalilauge, Zersetzung der Seife mit Salzsäure und mehrfaches Auswaschen im Scheidetrichter erhalten sind, werden zur Herstellung der Zinksalze am besten nicht de-

<sup>1)</sup> Vgl. Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 84 (1910).

stilliert,<sup>1)</sup> wohl aber von den festen Fettsäuren, die sie enthalten, vorher befreit. Dies geschieht durch Zusatz des gleichen Volumens Petroläther (unter 60° siedend), Abkühlung auf — 18° und Filtrieren unter Druck in einer Kühlkammer, die allseitig von Kältemischung umgeben ist. So gelingt es in einfacher Weise, die bei gewöhnlicher Temperatur festen Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure und eine ungesättigte feste Säure, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll) vollständig zu entfernen.

Aus dem Filtrat wird der Petroläther unter vermindertem Druck aus dem Wasserbade abdestilliert. Um aus den so gereinigten flüssigen Leinölsäuren das Zinksalz zu gewinnen, kann man sie in Ammoniak lösen, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagen, die gelatinösen Ammoniaksalze in Alkohol aufnehmen und mit Chlorzinklösung fällen; man erhält so aus 40 g flüssigen Leinölsäuren 46—47 g trockenes Zinksalz.

Einfacher ist es und auch richtiger, da man alles entbehrliche Erwärmen der leicht zersetzlichen Linolensäure vermeiden muß, die flüssigen Leinölsäuren mit überschüssigem, frisch gefälltem, basisch kohlen saurem Zink in einer Reibschale zusammenzureiben. Es wurde also in der Regel folgendermaßen verfahren:

120 g Chlorzink wurden in heißem Wasser gelöst und durch Zusatz von Sodalösung vollständig gefällt. Das basisch kohlen saure Zink wurde abgenutscht, ausgewaschen und in feuchtem Zustande mit 200 g der flüssigen Leinölsäuren zusammengerieben. Die feste weiße Masse wurde nun wiederholt mit je 600 ccm Alkohol ausgezogen. Es wurde jedesmal kurz aufgekocht, dann etwas abkühlen gelassen, filtriert und der Alkohol des Filtrates im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende feste Zinksalz wurde in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die als Öl abgeschiedene Säure isoliert.

<sup>1)</sup> Linolensäure läßt sich nur unter außerordentlich geringem Druck völlig unzersetzt destillieren. Auch im indifferenten Gasstrom sind Destillationen, bei denen die Temperatur wesentlich über 200° hinausgeht, mit größerer oder geringerer Zersetzung der Linolensäure verbunden. Eine solche Manipulation bedeutet daher keine Reinigung, sondern eine Verunreinigung der Öle. Bei großen Mengen unterläßt man das Destillieren am besten ganz.



Von den einzelnen so erhaltenen Ölproben wurde die Jodzahl bestimmt, wobei sich folgendes Resultat ergab:

	Öl	Jodzahl <sup>1)</sup>
1. Auskochung	19,5 g	267
2. »	14,5 »	263
3. »	5,5 »	200
4. »	5,8 »	192 *

Die Jodzahl kommt anfangs der theoretischen für Linolensäure (273,8) sehr nahe, fällt aber mit abnehmender Löslichkeit des Zinksalzes bei der 4. Auskochung bereits annähernd bis zu der Jodzahl herunter, welche der Linolsäure zukommt (181,2).<sup>2)</sup>

Nunmehr wurden die verschiedenen Präparate der 2. bis 4. Auskochung<sup>3)</sup> unter guter Kühlung einer Bromierung nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>4)</sup> unterworfen.

6,0103 g Öl Nr. 2 wurden erst bei Zusatz von 2,6 ccm Brom dauernd gefärbt. Die Masse wurde vollständig fest. Nach dem Zerreiben und Auswaschen mit niedrig siedendem Petroläther wurde das weiße Hexabromid an der Luft bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt und wog 13,76 g, entsprechend 5,05 g Linolensäure oder

<sup>1)</sup> Die Jodzahlen sollen nichts anderes als einen ungefähren Anhaltspunkt für die Beschaffenheit des Öles geben. Meine Ansicht über ihre Zuverlässigkeit habe ich am Schluß dieser Arbeit ausgesprochen.

<sup>2)</sup> Die 5. und 6. Auskochung des Zinksalzes ergibt bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Öle von der Zusammensetzung der Linolensäure (gefunden C — 76,7%, H — 11,1%, berechnet C — 77,1%, H — 11,5%). Diese Öle, deren Jodzahl um 180 liegt, erwiesen sich als ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolsäure, in welchem letztere weit überwiegt. Denn wenn man die Öle bromiert, erhält man nur ein Drittel bis höchstens die Hälfte des Gewichtes an festem, gut krystallisiertem Tetrabromid vom Schmelzpunkt 111°, welches Eigenschaften und Zusammensetzung des  $\alpha$ -Linolensäuretetrabromids zeigt (gefunden Br = 53,9%, berechnet für  $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ : Br = 53,3%), alles andere geht in flüssiges  $\beta$ -Linolensäuretetrabromid (gefunden Br = 51,9% statt 53,3%) über.

<sup>3)</sup> Das aus der 1. Auskochung gewonnene Öl hatte sich bei mehrtägigem Stehen dunkel gefärbt, während das der 2. Auskochung hell geblieben war. Daher wurde zum Bromierungsversuch Öl Nr. 2 verwandt, welches sich von 1 in der Jodzahl nur wenig unterscheidet.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 78 (1910).



84% der Theorie. Öl Nr. 3 (Jodzahl 200) lieferte an Hexabromid nur 21,4% der theoretischen Menge. Öl Nr. 4 (Jodzahl 192) gab beim Bromieren nur noch sehr wenig Hexabromid, die Bromierungsprodukte bestanden hauptsächlich aus dem krystallisierten Tetrabromid der  $\alpha$ -Linolensäure vom Schmelzpunkt  $111^\circ$  und dem flüssigen Tetrabromid der  $\beta$ -Linolensäure.

Nachdem es gelungen war, eine 84%ige Linolensäure aus dem Leinöl zu gewinnen, war es nicht schwer, diese Säure weiter zu reinigen. Auf zweierlei Art wurde sie chemisch rein erhalten, sowohl durch Umkrystallisieren der aus alkohollöslichem Zinksalz abgeschiedenen Linolensäure aus Petroläther bei  $-80^\circ$ , als auch durch wiederholte fraktionierte Krystallisation des Zinksalzes.

Zur Ausführung des ersten Verfahrens wurde die hochprozentige Linolensäure mit der 25fachen Menge leichtsiedendem Ligroin geschüttelt, die etwas trübe Lösung durch zweimaliges Filtrieren geklärt, in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol abgekühlt und der entstandene Niederschlag in einer mit dem gleichen Kühlmittel beschickten Kühlkammer bei  $-80^\circ$  abgesaugt. Der weiße Filterrückstand wurde einmal mit Ligroin von  $-80^\circ$  gewaschen, dann schnell vom Filter in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade von Ligroin befreit. Das rückständige Öl war wasserhell und besaß die Jodzahl 269,8. Unter den gewählten Bedingungen krystallisiert etwa 7mal soviel aus, als in dem Petroläther gelöst bleibt. Die aus der ligroinhaltigen Mutterlauge isolierte geringe Menge Öl zeigt eine viel niedrigere Jodzahl.

Die gereinigte Linolensäure wurde analysiert:

0,2002 g Substanz gaben 0,5669 g  $\text{CO}_2$  und 0,2015 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  Ber.: C = 77,6% H = 10,9%

Gef.: C = 77,2% H = 11,3%.

Die andere oben bereits erwähnte Methode der Reinigung von  $\alpha$ -Linolensäure durch fraktionierte Krystallisation ihres Zinksalzes ist noch etwas einfacher in der Ausführung und daher die gewöhnlich von mir benutzte. In der Tat ist es bei der guten Krystallisierfähigkeit des linolensauren Zinks sehr leicht, dieses Salz aus heißem Alkohol rein zu erhalten, wenn man

nur berücksichtigt, daß die Zinksalze der Linolsäuren und der Ölsäure viel schwerer löslich sind als das der Linolensäure. Demnach darf die Menge des Alkohols nicht zu groß bemessen werden, oder es müssen die zuerst ausfallenden Anteile der Krystallisation beseitigt werden.

Das, was bei vollständigem Erkalten in Alkohol gelöst bleibt, ist bei Verarbeitung nicht zu kleiner Mengen von Zinksalzen der Leinölsäuren reines  $\alpha$ -Linolensäures Zink.

Beispielsweise wurden 376 g von festen Fettsäuren befreite Leinölsäuren mit überschüssigem basisch kohlensaurem Zink zusammengerieben und in einem Kolben mit 1 l Alkohol durch kurzes Aufkochen extrahiert. Der Kolben wurde 20 Minuten lang in kaltes Wasser gestellt, dann wurde abgesaugt, aus dem Filtrat der Alkohol abdestilliert und mit verdünnter Schwefelsäure die Linolensäure abgeschieden. Sie erwies sich als völlig rein, denn die Jodzahl wurde zu 270 gefunden und was wichtiger ist, die Bromierung ergab eine quantitative Ausbeute an Hexabromid.

5,9889 g Öl verbrauchten nämlich bis zur bleibenden Färbung 2,9 ccm Brom. Das nur durch Auswaschen mit Petroläther gereinigte, lufttrocken gewogene Hexabromid besaß sofort den richtigen Schmelzpunkt und betrug 16,2833 g, entsprechend 5,9760 g  $\alpha$ -Linolensäure.

Das ist eine Ausbeute von 99,8% der theoretisch möglichen.

Wiederholt ist die Menge  $\alpha$ -Linolensäure, welche durch erschöpfende Extraktion der Zinksalze gewonnen werden kann, quantitativ bestimmt worden. Aus den einzelnen Auszügen wurde die freie Säure abgeschieden, gewogen und ihr Reinheitsgehalt an  $\alpha$ -Linolensäure durch die Bromierungsmethode bestimmt oder auch aus der Jodzahl berechnet.

In 3 verschiedenen Fällen wurde so gefunden:

	Gewichtsmenge der angewandten Leinölsäuren	$\alpha$ -Linolensäure rein	In Prozenten
Nr. 1	200 g	31,5 g	15,7%
» 2	376 »	67,6 »	18 %
» 3	100 »	15,9 »	15,9%.

Versuch Nr. 1 und 2 bezieht sich auf ein aus indischer Saat gepreßtes Leinöl, Nr. 3 auf ein von Kahlbaum als «Leinöl-säure» bezogenes Präparat, welches in Zinksalz übergeführt und in dieser Form nur einmal, aber mit einer hinreichenden Menge (12 Liter) Alkohol ausgekocht wurde, um alle Linolensäure in Lösung zu bringen. Es wurde siedend heiß filtriert und aus dem Filtrat die unter diesen Bedingungen natürlich auch etwas Linolensäure enthaltende  $\alpha$ -Linolensäure isoliert. Ihre Menge betrug 22,5 g, ihr Reingehalt, durch Bromierung und Wägen des entstandenen Hexabromids bestimmt, war 70,8%, entsprechend 15,9 g reiner  $\alpha$ -Linolensäure.

Nach diesen Bestimmungen können 16—18%  $\alpha$ -Linolensäure aus den von festen Fettsäuren befreiten Säuren des Leinöls isoliert werden. Es steht dies in guter Übereinstimmung mit der durch direkte Bromierung der Leinölsäuren erhaltenen Ausbeute an Hexabromid, aus welcher in einem früheren Falle auf einen Gehalt von 16,7%  $\alpha$ -Linolensäure in den Leinölsäuren geschlossen wurde.<sup>1)</sup>

### Eigenschaften der $\alpha$ -Linolensäure.

Die reine  $\alpha$ -Linolensäure stellt wie die Ölsäure bei Zimmertemperatur ein wasserhelles, ziemlich dünnflüssiges Öl dar, welches sich in der 10fachen Menge Petroläther völlig klar löst, bei starker Abkühlung aber aus dieser Lösung als schnee-weißer Niederschlag fest ausgeschieden wird. Sie löst sich auch in Alkohol und Äther, in letzterem Lösungsmittel so leicht, daß eine 10%ige Lösung auf  $-80^{\circ}$  abgekühlt nur wenig Linolensäure auskrystallisieren läßt.

Das Molekulargewicht wurde sowohl durch Titrierung mit Barytwasser als auch durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung von Schwefelkohlenstoff bestimmt.

a) 1,0013 g Substanz, gelöst in 20 ccm Alkohol, verbrauchten unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator 11,40 ccm Barytlösung vom Molekularvolumen 3211.

<sup>1)</sup> E. Erdmann und F. Bedford. Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 77 (1910).



Molekulargewicht der Linolensäure berechnet 276  
 gefunden 282

b) 0,5751 g Substanz in 29,5 ccm reinem Schwefelkohlenstoff bewirkten eine Siedepunkterhöhung von 0,135°. Hieraus ergibt sich  $M = \frac{1930 \cdot 0,5751}{0,135 \cdot 29,5} = 278,7$ .

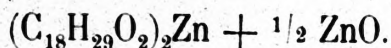
Die Jodzahl ist an einer großen Anzahl von Präparaten bestimmt worden. Es wurden Werte gefunden, welche in den Grenzen 269—278 lagen (theoretische Jodzahl 273,8).

Das spezifische Gewicht wurde an einem frisch hergestellten Präparat gefunden zu  $d_{40}^{20} = 0,9046$ , bei einem anderen, einige Tage alten Präparate indessen zu  $d_{40}^{21} = 0,9248$ .

Linolensäure ist nämlich, wie zu erwarten stand, viel leichter veränderlich als Ölsäure. Beim Stehen im Exsikkator war sie nach 5 Wochen dickflüssig geworden und hatte an der Oberfläche eine zarte Schicht weißer Kryställchen abgeschieden, die wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt darstellen. Das spezifische Gewicht war jetzt auf 0,963 gestiegen, die Jodzahl auf 230 gefallen. Auch lösen sich ältere Präparate nicht mehr glatt in Petroläther. Wahrscheinlich findet beim Aufbewahren gleichzeitig Polymerisation und Oxydation der Linolensäure statt.

Von den Salzen ist das Zinksalz, das Baryum-, Kupfer-, Blei-, Nickel-, Ammonium- und Natriumsalz dargestellt worden. Diese Salze wurden namentlich auf ihre Löslichkeit in Alkohol im Vergleich zu den entsprechenden linolsauren und ölsauren Salzen geprüft. Keines der Salze eignet sich so gut zur Isolierung und Reindarstellung der  $\alpha$ -Linolensäure wie das Zinksalz.

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisierten Zinksalzes führt zu der Formel:



1. 0,2241 g Substanz gaben 0,5397 g  $\text{CO}_2$ , 0,1775 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,0399  $\text{ZnO}$ .

2. 0,5012 g Substanz gaben 0,0897 g  $\text{ZnO}$ .

3. 0,2031 g Substanz gaben 0,0381 g  $\text{ZnO}$ .

$C_{72}H_{116}O_9Zn_3$ . Ber.: C = 65,4%, H = 8,9%, Zn = 14,8%

Gef.: 1. C = 65,7%, H = 8,9%, Zn = 14,3%

2. Zn = 14,4%

3. Zn = 15,1%

Dieses basische Zinksalz der  $\alpha$ -Linolensäure schmilzt bei 72—73°. Zur Bestimmung seiner Löslichkeit in kaltem und siedendem Alkohol von 96% wurden

a) 1,5 g des reinen Zinksalzes mit 30 ccm Alkohol in einem Kölbchen eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht, dann verkorkt und erkalten gelassen. Am anderen Tage wurden 25,0 ccm der filtrierten Lösung im tarierten Schälchen eingedampft. Der trockene Rückstand wog 0,2231 g.

b) 2 g des gepulverten Zinksalzes wurden mit 15 ccm Alkohol (96%) eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht, durch einen Heißwassertrichter filtriert und 10,0 ccm des Filtrates in einem tarierten Schälchen eingedampft. Der Rückstand betrug 0,6170 g.

Hiernach enthalten 100 ccm der kalt gesättigten alkoholischen Lösung 0,8924 g und 100 ccm der heiß gesättigten Lösung 6,170 g Zinksalz.

Von den übrigen Salzen der  $\alpha$ -Linolensäure sei hier noch mitgeteilt, daß das Ammoniumsalz in Alkohol, auch in verdünntem, leicht löslich ist. Aus dieser Lösung erhält man durch Fällung mit Kupfersulfatlösung ein anfangs ölig ausfallendes, bei kurzem Schütteln fest werdendes Kupfersalz von der Zusammensetzung  $(C_{18}H_{29}O_2)_2Cu + 2 CuO$ .

Dieses basische Kupfersalz löst sich auch in heißem 96%igem Alkohol nur schwer, 100 ccm der heiß gesättigten Lösung enthalten 1,22 g. Noch etwas schwerer löslich ist das entsprechend dargestellte Bleisalz, welches normale Zusammensetzung besitzt.

Das normale  $\alpha$ -linolensaure Baryum  $(C_{18}H_{29}O_2)_2Ba$  wird durch Neutralisation der  $\alpha$ -Linolensäure mit Barytwasser erhalten oder durch Zusammenreiben mit Baryumcarbonat und Extraktion mit Alkohol. Das Baryumsalz löst sich in kaltem Alkohol etwas weniger als das Zinksalz, in 100 ccm der kalt

gesättigten Lösung wurden 0,728 g gefunden, leichter als in Alkohol löst es sich in kaltem Chloroform (1,77 g in 100 ccm).

Das  $\alpha$ -linolensaure Natrium endlich hat seifenartige Beschaffenheit, löst sich in viel heißem Wasser und wird durch Kochsalzlösung ausgesalzen.

### Halogen-Additionsprodukte der $\alpha$ -Linolensäure.

Es ist oben bereits festgestellt worden, daß durch Anlagerung von Brom an  $\alpha$ -Linolensäure das bekannte Hexabromid vom Schmelzpunkt 179° in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Seiner Bildung nach besitzt es mit Rücksicht auf die bekannte Konstitution der  $\alpha$ -Linolensäure<sup>1)</sup> die Formel

$$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHBr—CHBr—CH}_2\text{—CHBr—CHBr—CH}_2\text{—CHBr—CHBr—(CH}_2\text{)}_7\text{COOH.}$$

In analoger Weise läßt sich auch Jodmonobromid, Jodmonochlorid oder Jodwasserstoffsäure an  $\alpha$ -Linolensäure anlagern. Man erhält so eine Tribromtrijodstearinsäure, Trichlortrijodstearinsäure bzw. Trijodstearinsäure, von denen die beiden erstgenannten Verbindungen fest sind und gut krystallisieren.

Obwohl bei der Addition von 3 Molekülen Jodmonochlorid oder Jodmonobromid verschiedene chemisch isomere Halogen-derivate der Stearinsäure entstehen können, erhält man doch, wenn man unter bestimmten Bedingungen, nämlich mit kleinen Substanzmengen, unter guter Kühlung und unter Anwendung von Chloroform oder möglichst wenig Eisessig als Lösungsmittel arbeitet, ein einheitliches Hauptprodukt in guter Ausbeute. Die folgenden Versuche geben hierfür die Belege.

### Trichlortrijodstearinsäure.

2,01 g reine Linolensäure wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und in einer Kältemischung von gestoßenem Eis und Salz abgekühlt. Eine Lösung von 3,5 g Jodmonochlorid in 10 ccm Chloroform wurden allmählich unter Umrühren eingetragen.

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 42, S. 1334 (1909).



Über Nacht wurde in Eis stehen gelassen, dann abgesaugt und mit Ligroin gewaschen. Das Gewicht der an der Luft getrockneten Krystallmasse betrug 4,79 g, entsprechend 86,6% der Theorie. Aus Essigäther umkrystallisiert zeigt die Substanz den Schmelzpunkt  $146^{\circ}$ , der sich bei fraktioniertem Krystallisieren nicht mehr ändert.

Es ist nicht nötig, zur Darstellung dieser Trichlortrijodstearinsäure von reiner Linolensäure auszugehen; gewöhnlich wurden rohe, undestillierte Leinölsäuren verwendet, welche durch Abkühlung auf  $-18^{\circ}$  von festen Fettsäuren befreit waren. Aus 30 g dieser Leinölsäuren, gelöst in 25 ccm Eisessig und abgekühlt auf  $-15^{\circ}$ , wurde beim Eintropfen einer Lösung von 6 g Jodmonochlorid in 15 ccm Eisessig ein Niederschlag erhalten, welcher mit Petroläther gut ausgewaschen, dann mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure behandelt wurde. Lufttrocken betrug das feste und fast farblose Reaktionsprodukt 15,5 g, was einem Gehalte von 18,8%  $\alpha$ -Linolensäure in den Leinölsäuren entspricht. Es ist indessen zu bemerken, daß die Ausbeute keineswegs immer so gut war. Namentlich bei größeren Ansätzen, wenn ein halbes Kilogramm Leinölsäuren oder mehr auf einmal verwendet wird, behält man die Reaktion viel weniger leicht in der Hand, als bei Darstellung des Hexabromids. Es bilden sich dann nicht selten halbfeste Produkte, bei deren Reinigung durch Umkrystallisieren viel Material verloren geht.

Im ganzen wurden etwa 400 g reine Trichlortrijodstearinsäure dargestellt.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, leicht löslich in Chloroform und in der Wärme in Alkohol, Aceton und Essigäther. Zum Umkrystallisieren eignet sich Essigäther oder auch Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel kann man farblose Krystalle erhalten.

#### Analyse.

a) 0,2143 g gaben, mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, 0,3134 g Halogensilber. Es berechnet sich für das Gemenge aus  $\text{AgCl} + \text{AgI}$  0,3177 g Halogensilber.

$C_{18}H_{30}Cl_3J_3O_2$ . Berechnet Cl + J = 63,6%.  
Gefunden Cl + J = 62,8%.

### Tribromtrijodstearinsäure.<sup>1)</sup>

Die Tribromtrijodstearinsäure wurde nach folgendem Rezept hergestellt.

Je 60 g Leinölsäuren wurden in der gleichen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und unter Abkühlung auf 0° 100 g Jodmonobromid in 60 ccm Eisessig allmählich zugegeben. Die Temperatur darf nicht über 10° steigen. Nach beendetem Eintragen wird unter kräftigem Umschütteln in 200 ccm Petroläther eingetragen. Der fest ausgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und mit Petroläther wiederholt gewaschen. Zur Entfernung überschüssigen Halogens wird dann die Substanz mit einer Lösung von schwefliger Säure behandelt.

Die Ausbeute an lufttrockener Substanz kann 25 g betragen. Zu vollständiger Reinigung wird das erhaltene Produkt aus Essigäther umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Tribromtrijodstearinsäure liegt bei 124—126°. Durch mehrstündiges Schütteln mit Kalkwasser, dem man zur Beschleunigung der Reaktion etwas Essigäther zusetzen kann, läßt sich die freie Trijodtribromstearinsäure in ihr Calciumsalz überführen.

### Analyse.

1. 0,1651 g der freien Säure gaben, nach Carius zersetzt, 0,2289 g Halogensilber. Es berechnet sich für das Gemenge aus AgJ + AgBr 0,2329 g.

$C_{18}H_{30}Br_3J_3O_2$ . Berechnet (Br, J) 69,0%.  
Gefunden 67,9%.

2. a) 0,4040 g tribromtrijodstearinsaures Calcium wurden im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt, das abfiltrierte Halogensilber mit Schwefelnatrium zersetzt. Aus der mit Wasserstoffsperoxyd oxydierten Lösung wurde die Jodwasserstoffsäure als Palladiumjodür gefällt.<sup>2)</sup> Erhalten 0,2310 g PdJ<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> Diese Substanz ist in meinem Laboratorium zuerst von Dr. Bedford hergestellt und von Dr. Kraze analysiert worden.

<sup>2)</sup> Vgl. zu dieser Bestimmungsmethode K. Kraze, «Vorkommen

b) 0,6893 g derselben Substanz ergaben 0,0673 g  $\text{CaSO}_4$ .  
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{Br}_3\text{J}_3\text{O}_2)_2\text{Ca}$ . Berechnet J = 41,5, Ca = 2,18.

Gefunden J = 40,3, Ca = 2,87.

Die Substanz enthielt, wie aus der Analyse ersichtlich und durch die Art der Herstellung leicht verständlich ist, kohlen-sauren Kalk in Spuren beigemischt. Doch lassen die gefundenen Zahlen über die Zusammensetzung keinen Zweifel.

### Zur Konstitution der $\alpha$ -Linolensäure.

Die Konstitution der  $\alpha$ -Linolensäure ist durch die gemeinsam mit Raspe und Bedford ausgeführte Arbeit<sup>1)</sup> sicher festgestellt. Zwar diente damals, da reine  $\alpha$ -Linolensäure noch nicht bekannt war, als Material der Konstitutionsbestimmung ein Gemisch von 2 isomeren Säuren, wie es durch Entbromung des Hexabromids erhalten wird, ein Gemisch, welches nur etwa 23%  $\alpha$ -Linolensäure enthält.<sup>2)</sup> Das Ergebnis jener Untersuchung war aber, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure beim Ozonieren nach der Methode von Harries dieselben Spaltungsprodukte ergeben, daß demnach physikalische Isomerie vorliegt. Eine Trennung der Ozonide wurde damals durch kaltes Wasser bewirkt, welches das Ozonid der  $\alpha$ -Linolensäure viel leichter zersetzt als das der  $\beta$ -Linolensäure. Immerhin war es von Interesse, den Versuch mit reiner  $\alpha$ -Linolensäure zu wiederholen. Es wurde daher eine Probe  $\alpha$ -Linolensäure, die aus reinem umkrystallisiertem Zinksalz abgeschieden war, in Chloroformlösung mit

und Nachweis von Jod in einigen natürlichen Salzmineralien», Dissertation, Halle a/S. 1909, und E. Erdmann, Über das Vorkommen von Jod in Salzmineralien, Zeitschr. f. angew. Chem., Bd. 23, S. 345 (1910).

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 42, S. 1334 (1909).

<sup>2)</sup> Erdmann und Bedford, Ber., Bd. 42, S. 1333 (1909). Es lag nahe, zu versuchen, dieses Gemisch ebenso wie die Säuren des Leinöls durch die Zinksalze zu trennen. Dies gelingt indessen nicht ohne weiteres. Die Zinksalze der gemischten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäuren krystallisieren zwar sehr schön; aber die aus heißem Alkohol ausgeschiedenen, rosettenartig gruppierten, weißen Krystallnadeln enthalten wieder  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure in wenig verändertem Verhältnis. Durch einmalige fraktionierte Krystallisation wurde der Gehalt an  $\alpha$ -Linolensäure nur von 23 auf 27% gesteigert. Offenbar krystallisieren die Salze der beiden stereoisomeren Säuren zusammen.



Ozon behandelt, genau so wie dies in der Dissertation von Raspe<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben ist.

1,0011 g  $\alpha$ -Linolensäure lieferten nach Entfernung des Chloroforms im Vakuum 1,5766 g  $\alpha$ -Linolensäureozonidperoxyd als zähe, gummiartige Masse.

$C_{18}H_{30}O_{12}$ . Angelagerter Sauerstoff berechnet: 57,5%  
 gefunden: 57,5%.

Dieses Ozonidperoxyd zersetzt sich, mit kaltem Wasser übergossen, bei mehrtägigem Stehen und Schütteln vollständig, im Gegensatz zu dem von Raspe untersuchten Gemisch stereoisomerer Ozonidperoxyde, welches in der Kälte nur zum kleineren Teil und erst durch 100° heißes Wasser vollständig zersetzt wird. Das  $\alpha$ -Linolensäureozonidperoxyd geht in Berührung mit kaltem Wasser größtenteils in Lösung. Die wässrige Lösung bläut Jodkaliumstärkepapier, sie enthält Wasserstoffsperoxyd. Der geringe halb feste Rückstand, welcher bleibt, verpufft nicht mehr beim Erhitzen und löst sich in einer Mischung aus 1 Volumen Essigäther und 2 Volumen Ligroin glatt auf,<sup>2)</sup> besteht also nicht mehr aus Ozonidperoxyd, vielmehr aus Azelainsäurehalbaldehyd und Malonsäuredialdehyd.

Die wässrige Lösung wurde auf Filtrierpapierstreifen aufgegossen, an der Luft oxydiert, dann mit Äther ausgezogen. Die weiße Krystallmasse, welche nach Verdunsten des Äthers zurückblieb, wog 0,3593 g und wurde durch den Schmelzpunkt (131°) und die intensive, gelbgrüne Fluorescenz, welche beim Kochen mit Essigsäureanhydrid auftritt, mit Malonsäure identifiziert.

Durch dieses Verhalten finden die für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure aus der Untersuchung ihrer Ozonide hergeleiteten Schlußfolgerungen ihre volle Bestätigung.

Bei Durchführung des experimentellen und analytischen Teils dieser Arbeit hatte ich mich der fleißigen und geschickten Hilfe meines Assistenten Dr. C. Gebauer zu erfreuen.

<sup>1)</sup> Über die Konstitution der Linolensäure, Halle a/S. 1909, S. 11 ff.

<sup>2)</sup> Raspe, Dissertation, S. 25.

## Schlußbetrachtung.

Die vorstehend mitgeteilten Resultate sprechen für sich selbst, und es würde sich erübrigen, hier nochmals auf die Ansichten und Einwendungen Rolletts zurückzukommen, wenn er nicht durch seine Veröffentlichung schon in weiteren Kreisen Verwirrung angerichtet und durch seine irrtümlichen Schlüsse selbst einen Spezialisten wie Lewkowitsch, der auf dem Gebiete der Fett- und Ölchemie mit Recht als eine erste Autorität gilt, irre geführt hätte.<sup>1)</sup>

Hierdurch sehe ich mich veranlaßt, auf die Erwiderung Rolletts<sup>2)</sup> ausdrücklich einzugehen und die Hauptpunkte in aller Kürze richtig zu stellen.

Zwei der ihm in seinen Berechnungen nachgewiesenen Irrtümer gibt Rollett zu, hält sie aber für «geringfügig»; über den dritten ihm von mir vorgehaltenen Fehler<sup>3)</sup> geht er mit Stillschweigen hinweg. Ich kann also hier nur nochmals feststellen, daß gerade dieser Fehler ein grundlegender für seine ganze Berechnung ist. Sobald er die von ihm selbst gefundene Jodzahl 190 für die flüssigen Fettsäuren einsetzt, anstatt der Phantasiezahl 234, die weder er, noch irgendein anderer Forscher jemals für Leinölsäuren festgestellt hat, so wird er auch bei Annahme einer Beimengung von 10% Ölsäure und einigen Prozent fester Säuren rechnerisch zu ungefähr dem nämlichen Gehalt des Leinöls an Linolensäure kommen, wie wir ihn angegeben haben.

Damit ist freilich nicht gesagt, daß derartige Rechnungen, welche auf die Jodzahl gegründet werden, irgend einen Anspruch auf Genauigkeit haben. Im Gegenteil: Der unerschütterliche Glaube an die Zuverlässigkeit einer einmaligen Jodzahlbestimmung ist eine weitere Quelle des Irrtums und der Selbsttäuschung, sobald es sich dabei um eine der Linolensäuren in reinem Zustande oder in Mischung mit anderen Leinölsäuren handelt. Diese Zuversicht auf die unbedingte Richtigkeit jeder einzelnen

<sup>1)</sup> Jahrbuch der Chemie von R. Meyer, Bd. 19, S. 435 (1909).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 404 (1911).

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 82 (1910).

Jodzahl ist im gegebenen Falle nach unseren Erfahrungen durchaus nicht gerechtfertigt, da man auch bei gewissenhaftester Einhaltung einer bestimmten Vorschrift oft für ein und dieselbe Substanz recht schwankende Werte findet.

Die wechselnden Ausbeuten, welche an festen halogensubstituierten Stearinsäuren durch Anlagerung von Jodmonochlorid oder Jodmonobromid an  $\alpha$ -Linolensäure bei scheinbar ganz gleichen Arbeitsbedingungen erhalten werden (siehe oben), können in dem Mißtrauen gegen die Jodzahl nur bestärken. Es ist daher bei Leinölsäuren nicht zulässig, auf irgendeine, einmal gefundene Jodzahl-Rechnungen zu begründen, wie sie auch von Lewkowitsch angestellt werden. Zumindest muß die Jodzahl ein Durchschnittswert einer Reihe von Bestimmungen sein, bevor sie einigermaßen das Vertrauen rechtfertigen kann, zu derartigen Interpolationsrechnungen benutzt zu werden.

Am zuverlässigsten scheint die Jodzahl noch zu sein, wenn es sich um reine oder annähernd reine  $\alpha$ -Linolensäure handelt. Die Annahme von Lewkowitsch, daß  $\beta$ -Linolensäure Chlorjod ebenso schwierig aufnimmt wie Brom, wird durch das Experiment nicht bestätigt. Aber eine glatte Aufnahme von 3 Molekülen Chlorjod hat bei dieser Säure einige Schwierigkeit. Ob  $\beta$ -Linolensäure im Leinöl vorkommt, ist sehr fraglich. Jedenfalls ist davon, wenn überhaupt, nur sehr wenig vorhanden. Daß sie bei der Entbromung des  $\alpha$ -Linolensäurehexabromids das Hauptprodukt bildet, ist jetzt völlig außer Frage.

Die Unsicherheit, in der man sich hinsichtlich der Jodzahl bei den Linolensäuren befindet, war es gerade, was mich bewog, mit Bedford die Wasserstoffzahl der Leinölsäuren zu bestimmen,<sup>1)</sup> um von dieser sicheren Grundlage aus unsere

<sup>1)</sup> «Die Wasserstoffzahl ist freilich viel umständlicher zu bestimmen als die Jodzahl, einen großen Vorzug erblicke ich aber in jener, nach dem neuen Verfahren bestimmten Konstanten deswegen, weil ihr eine wirklich glatt verlaufende und zu einem wohldefinierten Endprodukt führende chemische Reaktion zugrunde liegt, was bei Hübls Jodadditionsmethode keineswegs der Fall ist. Wie verschieden sich ungesättigte Säuren gegen Jod verhalten, wie wenig einfach der chemische Prozeß bei Hübls Methode, und wie schlecht definiert die Endprodukte dabei



Schlüsse zu ziehen — Schlüsse, die sich jetzt in jeder Beziehung bestätigt haben.

Man wird gut tun, bei Untersuchung von Leinölsäuren für genaue Rechnungen künftig nur Wasserstoffzahlen zu benutzen, zumal diese durch die schöne Methode von C. Paal jetzt in einfacherer Weise zu bestimmen sein werden.<sup>1)</sup>

Wenn auch die verschiedenen Sorten Leinöl, die ich in Händen hatte, keineswegs dieselbe Zusammensetzung zeigen, und namentlich der Gehalt an festen Fettsäuren beträchtlichen Schwankungen unterliegt, so bildet doch die  $\beta$ -Linolensäure  $C_{18}H_{32}O_2$ , welche ein flüssiges Tetrabromid  $C_{18}H_{32}O_2Br_4$  liefert, soweit meine Erfahrung reicht, stets den Hauptbestandteil, die  $\alpha$ -Linolensäure dagegen einen prozentisch weit geringeren Bestandteil, so charakteristisch sie auch für das Leinöl ist.

Für die Menge dieser Säure gibt die quantitative Bestimmung des Hexabromids nach der bereits früher gegebenen Bromierungsvorschrift<sup>2)</sup> den besten Anhalt.

Wenn Rollett glaubt, «nicht nachdrücklich genug davor warnen zu können, daß aus der Ausbeute an den krystallisierten Bromadditionsprodukten ein direkter Schluß gezogen wird auf die Menge der vorhandenen Linol- bzw. Linolensäure», so setze ich dieser Warnung die Erklärung entgegen, daß die Bestimmung als Hexabromid eine brauchbare Bestimmungsmethode der  $\alpha$ -Linolensäure ist. Sie gibt bei reiner  $\alpha$ -Linolensäure ein quantitatives Resultat, bei gemischten Leinölsäuren ein etwas zu niedriges infolge einer gewissen Löslichkeit des Hexabromids bei Anwesenheit anderer Fettsäuren.<sup>3)</sup>

sind, haben besonders C. Liebermann und H. Sachse (Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 24, S. 4117 [1891]) betont.

Wenn daher die zur Fettanalyse so häufig benutzte Jodzahl bei Ölsäure und ihren Glyceriden einen der Theorie nahekommenden Wert ergeben mag, so ist man doch keineswegs berechtigt, ohne weiteres auf ein gleiches zu schließen bei Säuren mit mehreren doppelten Bindungen, welche im reinen Zustande noch unbekannt sind, wie es bei der Linolensäure des Leinöls der Fall ist» (Bedford, Dissertation 1906, S. 44).

<sup>1)</sup> Vgl. C. Paal und Roth, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 41, S. 2282 (1908).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 78 (1910).

<sup>3)</sup> Dieser Umstand bewirkt, wie ich feststellen konnte, daß auch

Da aber der hierdurch entstehende Fehler nicht sehr erheblich und außerdem bei Untersuchung verschiedener Leinöle annähernd konstant ist, so ist die gefundene Minimalzahl für die Beurteilung eines Leinöles von praktischer Bedeutung und ihre Bestimmung kann dem Handelschemiker «nachdrücklich» empfohlen werden.

Unrichtig ist die Darstellung Rolletts, als ob nach seiner ersten Veröffentlichung irgend etwas von mir und Bedford experimentell anders gefunden worden wäre als vor derselben: tatsächlich haben wir aus ihr einzig und allein gelernt, wie unsere Resultate nicht zu deuten sind.

Wenn sich schließlich Rollett über einen «ungewöhnlich persönlichen Stil» der letzten Publikation von mir und Bedford beklagt, so darf ich dem gegenüber die strenge Sachlichkeit meiner Kritik der Arbeit Rolletts betonen. Daß diese Kritik scharf sein würde, konnte Rollett sich vorher sagen, ehe er es unternahm, zugunsten einer verfehlten spekulativen Anschauung die in mühevoller Arbeit errungenen Versuchsergebnisse älterer Fachgenossen einfach beiseite schieben zu wollen, ohne selbst irgend erhebliches neues experimentelles Material beizubringen, ja ohne es auch nur der Mühe wert zu

beim Bromieren eines Gemisches von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure eine geringe Menge Hexabromid in Lösung bleibt, welche bei der Reduktion Anlaß zur Rückbildung von ein wenig  $\alpha$ -Linolensäure gibt. Diese Tatsache war uns wohlbekannt und ist keineswegs erst von Rollett festgestellt, wohl aber unrichtig von ihm gedeutet worden. Ich bemerke, daß an der betreffenden Stelle der Dissertation durch ein bei der Korrektur unbemerkt gebliebenes Versehen des Setzers ein kurzer Satz ausgelassen ist, welcher die Menge der bei der zweiten Bromierung erhaltenen Krystalle angab. Dieser Satz, welcher auf S. 24 Z. 7 v. u. in Bedfords Dissertation 1910 einzufügen ist, lautete im Manuskript: «Jetzt wurden nur noch 0.22 g Hexabromid (aus 1.46 g Öl) entsprechend 5,5% bromfreier Säure erhalten». Die Auslassung dieses Satzes war schließlich auch die Ursache der zu kurzen Ausdrucksweise in den Berichten (Bd. 42, S. 1333).

Übrigens sind die Eigenschaften der reinen  $\beta$ -Linolensäure noch nicht bekannt, und es darf nicht als ausgeschlossen gelten, daß sich bei Entbromung des Bromides der  $\beta$ -Linolensäure, vielleicht schon durch einfache Erhitzung der  $\beta$ -Linolensäure, auch etwas  $\alpha$ -Linolensäure bilden kann.

halten, von jenen früheren, erst nach langer Beschäftigung mit dem Gegenstande erfolgten Publikationen genaue und vollständige Kenntnis zu nehmen.

Um in die verwickelten Verhältnisse der Leinölchemie volle Klarheit zu bringen, bedarf es vor allem sorgfältiger experimenteller Arbeit; die Theorie ergibt sich dann von selbst als Ausdruck der gesamten Erfahrungstatsachen.

---