

## Zur Kenntnis der Linolsäure.

Von

Adolf Rollett.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 5. August 1909.)

Bei Gelegenheit einer auf Veranlassung von Herrn Professor Thierfelder unternommenen Untersuchung über die im Lecithinmolekül enthaltenen Fettsäuren,<sup>1)</sup> die zum Teil eine recht beträchtliche Jodzahl aufweisen, erschien es von Wichtigkeit, eine Methode zu besitzen, um die eventuell darin vorhandene Linolsäure nicht nur qualitativ nachzuweisen, sondern auch nach Möglichkeit quantitativ zu bestimmen.

Über diesen Gegenstand liegen Untersuchungen vor von Farnsteiner,<sup>2)</sup> der das Bromadditionsprodukt der Linolsäure, das sogenannte Linolsäuretetrabromid, eine aus Petroläther schön krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 114°, zu diesem Zweck verwendet. Mit Hilfe dieser Methode gelang es ihm auch, in einer Reihe von Pflanzen- und Tierfetten die Linolsäure nachzuweisen und, wie er glaubte, auch quantitativ zu bestimmen. Allerdings bezeichnet er selbst in der zitierten Arbeit den Nachweis als noch nicht erbracht, daß beim Bromieren der Linolsäure der Hauptsache nach das krystallisierte Bromid  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$  entsteht. Mit Recht sagt er, daß diese Frage nur mit wirklich reiner Linolsäure studiert werden kann.

Nun ist in der Literatur verschiedentlich die Rede von «ganz reiner Linolsäure», die von den Verfassern auf verschiedene Arten dargestellt wird. Farnsteiner selbst stellt zweimal<sup>3)</sup> die Publikation einer Methode in Aussicht, um zu

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LXI, S. 210, 1909.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. II, S. 1, 1899.

<sup>3)</sup> Zeitschrift f. Unters. der Nahrungs- und Genußmittel, Bd. II, S. 15, 1899, und Bd. VI, S. 164, 1903.

solcher Säure zu kommen. Jedoch gelang es mir nicht, irgendwo eine Angabe zu finden, welche die verschiedentlich behauptete «Reinheit» der Präparate sichergestellt hätte. Und Thierfelder sagt wohl mit Recht in seinem Handbuch,<sup>1)</sup> die Säuren der Reihe  $C_nH_{2n-4}O_2$  und  $C_nH_{2n-6}O_2$  seien «bis jetzt wohl kaum rein dargestellt worden».

Von den verschiedenen vorgeschlagenen Methoden zur Darstellung von Linolsäure erschien die von Hazura<sup>2)</sup> — Reduktion des kristallinen Tetrabromids durch naszierenden Wasserstoff — die aussichtsreichste. Hazura selbst, der die Reduktion durch 3tägiges Kochen mit Zinn und äthylalkoholische Salzsäure bewirkt, gelang es zwar nicht, zu reiner Linolsäure zu kommen. Sein Produkt hatte die Jodzahl 155 statt 181,5. Jedoch ist dieses ungünstige Resultat wohl auf eine nachträgliche Oxydation während der ziemlich komplizierten Manipulationen bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zurückzuführen.

Unter Anwendung verschiedener Modifikationen gelang es mir, zunächst reinen Methylester, und sodann aus diesem reine Linolsäure darzustellen.

### Linolsäuremethylester.

Als Ausgangsmaterial diente aus Mohnöl dargestelltes Linolsäuretetrabromid. Um dieses darzustellen, wurden die aus 1 kg Mohnöl durch Verseifung erhaltenen Fettsäuren in 1500 ccm Ligroin gelöst und unter Eiskühlung und Umrühren tropfenweise Brom zugesetzt, bis die Flüssigkeit dauernd rote Farbe annahm. Die ausgeschiedenen Bromierungsprodukte wurden nach mehreren Stunden abfiltriert und in zwei Portionen aus je 1000 ccm Ligroin umkristallisiert. So wurden ca. 530 g reines Tetrabromid vom Schmelzpunkt 114/115° erhalten.

100 g von diesem «Linolsäuretetrabromid» wurden mit

---

<sup>1)</sup> Hoppe-Seylers Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. Bearbeitet von H. Thierfelder, 8. Auflage, S. 67. Berlin 1909.

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chemie, Bd. VIII, S. 151, 1887.

100 g granuliertem Zink und 150 ccm Methylalkohol versetzt und am Rückflußkühler zum Sieden gebracht. Hierauf wurden 150 ccm einer 5-n-methylalkoholischen Salzsäure (dargestellt durch Einleiten trockenen HCl-Gases in Methylalkohol und Verdünnen bis zum genannten Titer) tropfenweise im Laufe ca. einer halben Stunde zugesetzt. Im Anfang muß der Zusatz sehr vorsichtig erfolgen, da sonst starkes Schäumen auftritt. Nach Beendigung des Säurezufließens wird noch 1 Stunde gekocht; beim Abkühlen scheidet sich auf der alkoholischen Flüssigkeit ein helles Öl ab, das mit Petroläther (zweckmäßig vom Kochpunkt 30 bis 50°) ausgeschüttelt wird. Die Petrolätherlösung wird zur Entfernung von Methylalkohol und Säure mehrmals mit Wasser geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und sodann der Petroläther am Wasserbad verdampft; es hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das der Vakuumdestillation unterworfen wird. Der Kochpunkt ist völlig konstant und beträgt

bei 11 mm Druck 207/208°

» 16 » » 211/212°

» 35 » » 221/224°

Das Destillat ist wasserklar, die Ausbeute beträgt 46 g = 94% der Theorie.

Jodzahl:

I. 0,2252 g Substanz addierten 0,3880 g Jod (Wijs)

II. 0,1750 » » » 0,2990 » »

Jodzahl berechnet: 172,8

gefunden: I. 172,3

II. 170,9

Analyse:

0,2138 g Substanz gaben 0,6043 g CO<sub>2</sub> und 0,2270 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> = 294: 77,57% C und 11,58% H.

Gefunden: 77,07% » » 11,88% »

Dichte:

19,5555 g Substanz hatten das Volumen von 21,9760 g H<sub>2</sub>O bei 18°

$d_4^{18} = 0,8886$ .

Jodzahl und Analyse zeigten also, daß der Methylester frei war von Oxydationsprodukten. Außerdem zeigte eine Titration, daß er auch frei war von beigemengter Säure.

## Linolsäure aus dem Methylester.

Um aus dem Linolsäuremethylester auf möglichst schonende Art die Säure darzustellen, wurde zur «kalten Verseifung» gegriffen, die von Kossel, gemeinsam mit Obermüller<sup>1)</sup> und Krüger<sup>2)</sup> angegeben, und von Henriques<sup>3)</sup> weiter studiert worden ist. Ein Lösen in Äther oder Petroläther, das die Autoren für die kalte Verseifung von Fetten vorschlagen, war in unserem Falle unnötig, da der Ester sich in alkoholischer Natronlauge leicht löst. Auch wurden die gebildeten Seifen nicht durch Filtrieren getrennt, sondern durch Zusatz von Wasser zur Lösung gebracht.

40 g Methylester wurden mit 400 ccm 5%iger äthyl-alkoholischer Natronlauge (hergestellt durch Lösen von Natriumhydroxyd in 96% igem Alkohol) versetzt und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Der ganze Kolbeninhalt erstarrte zu einer Gallerte, die durch Zusatz von ca. 400 ccm Wasser zum Lösen gebracht, beim Ausschütteln mit Petroläther nichts an diesen abgab. Die Verseifung war also vollständig. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nochmals mit Petroläther ausgeschüttelt, der Petrolätherauszug mehrmals mit Wasser geschüttelt, dann mit Natriumsulfat getrocknet, am Wasserbad der Petroläther verdampft und der Rückstand — ein hellgelbes Öl — im Vakuum destilliert. Es wurden 37 g eines wasserhellen Öles erhalten, dessen Kochpunkt  
bei 16 mm 229 230°  
bei 14 mm 228° betrug.

Es wurde die Ausbeute von 97% erzielt oder, auf Tetra-  
bromid als Ausgangsmaterial umgerechnet, ca. 91%.

Jodzahl:

I. 0,4370 g Substanz addierten nach Wijs 0,7793 g Jod

II. 0,4280 » » » » » 0,7665 » »

Jodzahl berechnet: 181,4

gefunden: I. 178,3

II. 179,1

<sup>1)</sup> Kossel u. Obermüller, Diese Zeitschrift, Bd. XIV, S. 599, 1890.

<sup>2)</sup> Kossel u. Krüger, Diese Zeitschrift, Bd. XV, S. 321, 1891.

<sup>3)</sup> Henriques, Zeitschrift f. ang. Chem., 1895, S. 721; 1896, S. 221; 1898, S. 338, 697.



## Analyse:

0,2666 g Substanz gaben 0,7528 g CO<sub>2</sub> und 0,2804 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> = 280: 77,14% C und 11,42% H.

Gefunden: 77,00% C      11,77% H

## Molekulargewicht:

1,2220 g Substanz wurden durch 8,8 ccm n<sub>2</sub>-KOH vom Titer 0,99 neutralisiert.

Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht zu 280,5.

Berechnet: 280.

## Dichte:

5,6078 g Substanz hatten bei 18° das Volumen von 6,2047 g Wasser

$$d_4^{18} = 0,9026,$$

während in den Lehrbüchern<sup>1)</sup> für die «Linolsäure» die Dichte 0,9206 angegeben wird.

Analyse, Jodzahl und Molekulargewicht beweisen, daß die Substanz völlig rein war, d. h. frei von Oxydationsprodukten.

## Bromierung der Linolsäure.

Auf die so erhaltene Linolsäure wurde unter den verschiedensten Bedingungen Brom einwirken gelassen. Es wurde hierbei stets krystallisiertes Tetrabromid vom Schmelzpunkt 114/115° erhalten, doch übertraf die Ausbeute an diesem Produkt in keinem Falle 50%.

Von den zahlreichen angestellten Bromierungsversuchen will ich einige beschreiben:

1. 5 g Linolsäure wurden in 30 ccm Petroläther gelöst, in Kältemischung abgekühlt, und dann langsam eine ca. 5%ige Lösung von Brom in Petroläther einfließen gelassen, bis die rote Farbe nicht mehr verschwand. Die Temperatur wurde während der ganzen Zeit bei — 10° bis — 5° gehalten. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach ca. 1/2 Stunde abfiltriert, sie betragen 6 g, und ergaben nach dem Umkrystallisieren aus wenig Ligroin 5,0 g reines Tetrabromid — Ausbeute 46,7%.

2. 25 g Linolsäure wurden genau wie bei 1. bromiert, jedoch das Bromierungsprodukt vor dem Filtrieren über Nacht

<sup>1)</sup> L. B. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 4. Aufl., S. 29.

im Eisschrank stehen gelassen. Am anderen Tage war die Rotfärbung noch erhalten. Die Ausbeute betrug 21 g = 39,3%.

3. 2 g Linolsäure in 40 ccm Äther wurden mit ca. 40 ccm 5%iger ätherischer Bromlösung unter Kühlung mit Kältemischung bromiert. Die Lösung blieb klar. Sie wurde durch Schütteln mit Natriumthiosulfatlösung vom Bromüberschuß befreit und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 4,3 g, die beim Umkrystallisieren aus wenig Ligroin 2,05 g reines Tetrabromid ergaben — Ausbeute 47,9%.

4. 2 g Linolsäure in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden mit einer 10%igen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Kältemischung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde mit Natriumthiosulfatlösung vom Brom befreit, mit Natriumsulfat getrocknet, der größte Teil verdampft und der zurückgebliebene Sirup mit Petroläther angerieben. Es wurden so 1,5 g reines Tetrabromid erhalten = 35%.

Auch in Eisessig oder Chloroform gestalteten sich die Ausbeuten nicht günstiger; das Entfernen des Bromüberschusses wurde auch nach Farnsteiner mit Aldehyd oder reiner Ölsäure versucht, doch ohne daß dadurch das Ergebnis ein besseres wurde. Aldehyd verschlechterte sogar die Ausbeute.

Auch durch Vernachlässigung des Kühlens sowie zu schnelles Zufügen des Broms, in Lösung oder rein, wurde die Ausbeute beeinträchtigt.

Wenn man nun versucht, sich die schlechte Ausbeute von krystallisiertem Produkt zu erklären, die bei der Bromierung anscheinend völlig reiner Linolsäure erhalten wird, so ist man zunächst versucht, an der Einheitlichkeit des angewandten Materials zu zweifeln. Die «Linolsäure» könnte ja trotz der recht gut stimmenden Analyse und Jodzahl, selbst trotz des konstanten Siedepunktes ein Gemisch verschiedener Isomerer sein. Diese Anschauung, gegen die schon die Entstehung der Säure aus dem sicher einheitlichen Tetrabromid spricht, wird in der Folge widerlegt oder wenigstens recht unwahrscheinlich gemacht werden.

Ferner wäre es denkbar, daß durch die Einwirkung des Broms ein größerer Teil der Linolsäure völlig zerstört wird. Jedoch müßten dann große Mengen von Bromwasserstoff auftreten, was, wie schon Hazura<sup>1)</sup> gezeigt hat, nicht der Fall ist.

Es könnte auch eventuell nur ein kleiner Teil der Linolsäure tiefergreifend verändert werden, und dieser kleine Teil würde dann eine größere Menge Tetrabromid in Lösung halten. Dieser Erklärungsversuch kann durch einige von Farnsteiner<sup>2)</sup> angestellte Versuche gestützt werden. Er ließ Brom auf eine Chloroformlösung von reinem Tetrabromid bei höherer Temperatur einwirken und beobachtete dabei bei geringer Bromaufnahme (Gewichtszunahme) einen sehr beträchtlichen Verlust an krystallisierfähigem Tetrabromid. Auch die früher (S. 415) mitgeteilte Tatsache, daß die Ausbeute stark von den Arbeitsbedingungen abhängt, läßt sich in diesem Sinne deuten.

Denkt man jedoch an die sterischen Verhältnisse bei den Derivaten ungesättigter Körper im Sinne der van't Hoff'schen Theorie, so bietet sich noch eine Erklärungsmöglichkeit, die vielleicht das meiste für sich hat.

Bekanntlich können die Körper mit einer Doppelbindung in zwei isomeren Modifikationen existieren, z. B. Malein- und Fumarsäure, Öl- und Elaidinsäure, Zimmtsäure und Allozimmtsäure. Beim Bromieren hat man aus jedem der beiden cis-trans-Isomeren ein Gemisch von je zwei optischen Isomeren zu erwarten. Für den Fall der Zimmtsäure sind alle vier möglichen Dibromide, das d- und l-Zimmtsäuredibromid,<sup>3)</sup> sowie das d- und l-Allozimmtsäurebromid,<sup>4)</sup> von Liebermann dargestellt.

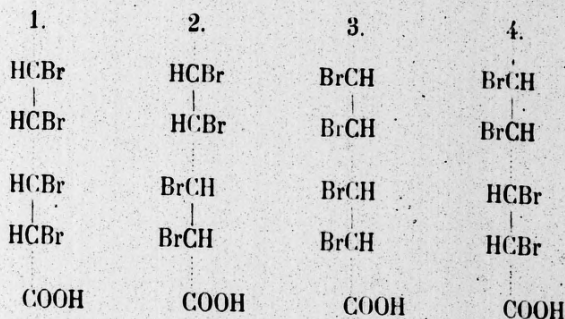
Bei der Linolsäure, die ja zwei Doppelbindungen enthält, liegt der Fall noch komplizierter. In der willkürlichen Voraussetzung, daß die Linolsäure bezüglich beider Doppelbindungen der cis-Formel entspricht, kann man von derselben folgende vier Tetrabromide ableiten:

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie, Bd. VIII, S. 262, 1887.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. II, S. 1, 1899.

<sup>3)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXVI, S. 245, 829, 833, 1662, 1664.

<sup>4)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXVII, S. 2037.



Wie leicht ersichtlich, stellen Fig. 1 und 3 einerseits sowie 2 und 4 andererseits je zwei Paare optisch aktiver Antipoden dar, zwei Paare, welche unter einander chemische Isomerie zeigen müssen.

Es besteht im Sinne der Theorie also die Möglichkeit, daß beim Bromieren der Linolsäure, auch wenn sie einheitlich ist, zwei Körper entstehen, von denen jeder wiederum in zwei optisch aktive Komponenten spaltbar sein muß.

Wenn, was ja nicht gerade unwahrscheinlich ist, die beiden Isomeren in annähernd derselben Menge entstehen, so findet auch die Erscheinung ihre Erklärung, daß die maximale, beim Bromieren erhaltene Ausbeute an kristallisiertem Bromid ca. 50% beträgt.

Sind diese Anschauungen richtig, so muß im Filtrat vom kristallisierten Tetrabromid das andere Isomere enthalten sein, welches beim Reduzieren jedoch dieselbe Linolsäure zurückliefern muß. — Diesbezüglich angestellte Versuche fielen positiv aus, freilich konnte das hypothetische «Isotetrabromid» bisher nicht gereinigt werden, seine Existenz kann daher noch keineswegs als sichergestellt betrachtet werden.

#### Linolsäureisotetrabromid. (?)

Das flüssige Tetrabromid wurde aus der Mutterlauge von nach Nr. 2 oder Nr. 3 auf S. 414 bzw. 415 bromierter Linolsäure dargestellt. Bei Versuch 2 wurde die bromhaltige Petrolätherlösung zunächst mit Thiosulfat geschüttelt, dann getrocknet und die Hauptmenge des Petroläthers auf dem Wasserbad verdampft; die letzten Spuren davon wurden im Vakuumexsikkator



bei 100° verjagt: hierbei hinterblieb ein hellgelb gefärbtes dickflüssiges Öl. Aus 25 g Linolsäure wurden 27 g von demselben erhalten.

Brombestimmung:

0,2989 g Substanz gaben 0,3558 g AgBr.

Berechnet für  $C_{18}H_{32}Br_4O_2 = 600$ : 53,32% Br

Gefunden: 50,66% »

Berechnet für  $C_{18}H_{33}Br_3O_2 = 521$ : 46,07% »

Bei der Jodzahlbestimmung zeigte die Substanz kein Jodadditionsvermögen mehr.

### Reduktion.

35 g von dem öligen Bromprodukt wurden genau in der früher (S. 411) beschriebenen Weise mit 100 ccm Methylalkohol, 50 g Zink und 50 ccm 5-n-methylalkoholischer Salzsäure zur Reaktion gebracht. Der erhaltene Ester wurde, diesmal ohne vorhergehende Destillation, kalt verseift, die Säuren mit Petroläther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdampfen desselben im Vakuum destilliert.

Die Hauptmenge ging bei 15 mm Druck bei 230° über (ungefähr entsprechend der Linolsäure). Gegen Ende jedoch stieg die Temperatur bis zu 255°. Es wurden 13,5 g Destillat erhalten.

Jodzahl:

I. 0,1860 g Substanz addierten 0,2954 g Jod (Wijs)

II. 0,3548 » » » 0,5682 » » »

Jodzahl berechnet für  $C_{18}H_{32}O_2$ : 181,4

Gefunden: I. 158,9

» II. 160,2

Berechnet für  $C_{18}H_{34}O_2$ : 90,1

Siedepunkt und Jodzahl lassen also auf allerdings nicht ganz reine Linolsäure schließen.

### Bromierung:

5 g von der erhaltenen Säure wurden genau nach der S. 414, Nr. 3, angegebenen Methode bromiert. Es entstand reichliche Krystallabscheidung. Die Ausbeute betrug nach dem Umkrystallisieren 2,8 g = 26,2% an reinem Linolsäuretetra-bromid vom Schmelzpunkt 113/114°.

Durch diesen Versuch — Gewinnung von krystallisiertem Tetrabromid aus dem Reduktionsprodukt des flüssigen Tetrabromids — wird die oben<sup>1)</sup> erwähnte Annahme der isomeren Linolsäuren recht unwahrscheinlich gemacht. Würde das flüssige Tetrabromid sich von einer anderen Linolsäure ableiten als das feste, so wäre doch zu erwarten, daß bei der Reduktion die isomere entsteht.

Ob das «flüssige Tetrabromid» mit dem festen identisch ist und nur durch mehr oder minder große Verunreinigungen am Krystallisieren verhindert wird, oder ob es ein Individuum für sich ist, diese Frage kann noch nicht sicher beantwortet werden.

Auf jeden Fall scheint es erwiesen, daß die Bromaddition keineswegs quantitativ zu einem krystallinen Körper führt, und daß diese Reaktion, die ja zur qualitativen Auffindung von Linolsäure schon große Dienste geleistet hat, keinen sicheren Schluß gestattet auf die Menge der im Gemisch vorhandenen Linolsäure.

Man könnte an die Einführung eines Faktors denken, mit dem man die Ausbeute an Tetrabromid zu multiplizieren hätte, z. B. 2,1. Jedoch müßte vorher der Einfluß von anderen, in den Fetten enthaltenen Säuren auf die Ausbeute an Tetrabromid studiert werden.

Gegenwart von Ölsäure scheint nicht wesentlich zu schaden, ein Bromierungsversuch von 5 g Linolsäure in Gegenwart von 3 g Ölsäure in Ätherlösung ergab 4,4 g reines Tetrabromid = 41 %. Gegenwart größerer Mengen von Linolensäure scheint aber selbst den qualitativen Nachweis von Linolsäure sehr zu erschweren. Schon Hazura<sup>2)</sup> spricht von der Schwierigkeit, aus Leinölsäure das Tetrabromid der Linolsäure, die er mit Hilfe der Sativinsäure nachgewiesen hatte, zu erhalten.

Außer dem Bromadditionsprodukt war auch das Studium des Oxydationsproduktes der Linolsäure von Interesse, nämlich der Sativinsäure, die Hazura<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung aus den verschiedensten

<sup>1)</sup> S. 415.

<sup>2)</sup> Hazura und Friedreich, Monatshefte, Bd. VIII, S. 164, 1887. — Hazura, Monatshefte, Bd. IX, S. 193, 1888.

<sup>3)</sup> Monatshefte f. Chemie, Bd. VIII, S. 153, 1887.

Pflanzenfetten dargestellt hat. Hazura gibt in seiner ersten Mitteilung<sup>1)</sup> darüber den Schmelzpunkt  $161^{\circ}$  an. Später<sup>2)</sup> erhielt er durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser und Alkohol daraus verschiedene mehr oder weniger reine Fraktionen von Sativinsäure, die zwischen  $154$  und  $173^{\circ}$  schmolzen. Hieraus folgert er für reine Sativinsäure den Schmelzpunkt  $173^{\circ}$ .

Da nun für die Tetraoxystearinsäure dieselben Isomerieverhältnisse in Frage kommen, wie sie für das Tetrabromprodukt oben erörtert sind, liegt die Vermutung nahe, daß die Sativinsäure Hazuras kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei Isomeren besteht.

Um dies zu entscheiden, wurde ein Oxydationsversuch mit reiner Linolsäure gemacht.

15 g Linolsäure wurden mit 18 ccm 33%iger KOH verseift, die Seife in 3 l Wasser gelöst und 22 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser langsam zufließen gelassen. Nach 10 Minuten wurde in die dunkelgrüne, mit Braunstein durchsetzte Flüssigkeit Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung und Lösung des Braunsteins eingeleitet. Die trübe Lösung setzte beim Stehen ein weißes Produkt ab, das abfiltriert und nach dem Trocknen mit Äther extrahiert unscharf bei  $155^{\circ}$  schmolz. Die Ausbeute betrug 7,6 g = 40,7%. Auch bei 6maligem Umkrystallisieren aus je 100 Teilen Alkohol konnte kein scharfer Schmelzpunkt erzielt werden. Er lag vielmehr zwischen  $156$  und  $169^{\circ}$ .

Als aber die Substanz mit 50 Teilen Benzol, in dem sich nur eine minimale Spur löste, ausgekocht und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde, betrug der Schmelzpunkt  $171/173^{\circ}$  und änderte sich nicht mehr bei weiterem Umkrystallisieren.

Ob die minimale, in Benzol lösliche Verunreinigung aus einer isomeren Sativinsäure besteht, konnte wegen der geringen erhaltenen Menge noch nicht entschieden werden.

### Zusammenfassung.

1. Linolsäure läßt sich durch Reduktion ihres u. a. aus Mohnöl erhältlichen krystallisierten Tetrabromids völlig rein darstellen.

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie, Bd. VIII, S. 153, 1887.

<sup>2)</sup> Ebenda, Bd. IX, S. 202, 1888.

2. Bei der Einwirkung von Brom entsteht aus reiner Linolsäure das krystallisierte Tetrabromid in einer Ausbeute von höchstens 50%. Außerdem entsteht ein sirupartiges Bromadditionsprodukt.

3. Das sirupartige Bromadditionsprodukt regeneriert beim Reduzieren dieselbe Linolsäure, wie das krystallisierte Tetrabromid.

4. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus reiner Linolsäure neben der von Hazura beschriebenen Sativinsäure vom Schmelzpunkt 171,3° in geringer Menge ein noch nicht näher definiertes Produkt, das nur durch heißes Benzol sich entfernen läßt.

5. Alle diese Tatsachen, insbesondere die beiden isomeren Bromadditionsprodukte, die derselben Linolsäure entsprechen, finden in den aus den 2 Doppelbindungen der Linolsäure sich ergebenden sterischen Verhältnissen ausreichende Erklärung.

---