Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

55. Untersuchung der Leinölsäure;

von

Alexander Reformatzky.

Im 19. Band des Journ. der russ. chem. Ges. (S. 299) habe ich eine vorläufige Mittheilung über einige Resultate, die ich bei der Untersuchung der Leinölsäure erhalten habe, publicirt. Jetzt sind diese Untersuchungen beendet und darum gebe ich in der gegenwärtigen Abhandlung über dieselben ausführlichen Bericht. Doch will ich, um den Anlass und die Aufgaben meiner Untersuchung klar zu stellen, einen flüchtigen Ueberblick über die Arbeiten anderer Chemiker, welche sich mit dieser Frage befasst haben, vorausschicken.

Laurent¹⁾ war der erste, welcher darauf hinwies (1837), dass im Leinöl sich eine flüssige, mit der Oleinsäure nicht identische, Säure befindet. Doch nach dem Feststellen dieser Thatsache hat dieser Chemiker die Natur dieser Säure nicht näher bestimmt. — Einige Versuche in dieser Richtung finden wir (im Jahre 1838) in den Arbeiten von Pelouze und Boudet²⁾, Liebig³⁾ und Bromeis⁴⁾, welche nur die qualitative Seite der Frage und auch diese nur oberflächlich untersucht haben. — Endlich, im Jahre 1844 erschien die Arbeit von Sack⁵⁾, die mit allem Rechte die erste genaue Untersuchung der Leinölsäure zu nennen ist. Derselbe glaubte schon die Zusammensetzung der Leinölsäure durch die Formel $C_{23}H_{39}O_3$ ausdrücken zu können.⁶⁾

¹⁾ Ann. Chim. 63, 150.

²⁾ Das. 69, 43—51.

³⁾ Ann. Chem. 33, 113.

⁴⁾ Das. 35, 110.

⁵⁾ Das. 51, 213—230.

⁶⁾ Diese, sowie alle folgenden älteren Formeln sind in die jetzige chemische Sprache übersetzt worden.

Nach Hinweis auf die Arbeiten von Anderson¹⁾, Lefort²⁾ und Rowney³⁾, erwähne ich besonders die von Schüler⁴⁾ (1857), welche die sorgfältigste Untersuchung der Leinölsäure darstellt. Schüler lehrte die Gewinnung der Leinölsäure in reinem Zustande kennen: diese Methode, welche sich auf die Löslichkeit des Calcium- und Baryumsalzes in Aether gründet, wurde von allen nachfolgenden Forschern, und auch von uns benutzt, deshalb ist sie unten ausführlich beschrieben. Auf Grund seiner Analysen, sowohl der Säure selbst, als auch einiger ihrer Salze, gab Schüler der Leinölsäure die Formel $C_{16}H_{26}O_2$, welche auch bis in die letzte Zeit angenommen wurde.

Oudemans⁵⁾ und Mulder⁶⁾, von denen der erste hauptsächlich die Salze der Leinölsäure, der zweite deren Oxydationsprodukte untersuchte, bestätigten die Formel von Schüler, während Süssengouth⁷⁾, welcher mit Mulder gleichzeitig arbeitete, sich auf die Analysen des Zinksalzes und des Bromproduktes der Leinölsäure stützend, ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ ausdrückte. Diese neuesten Arbeiten werde ich weiter unten besprechen.

Bei unserer Untersuchung hatten wir im Auge, einmal die Leinölsäure in reinem Zustande zu erhalten und sodann das chemische Verhalten der Leinölsäure bei der Reduction und der Oxydation zu erforschen. Ein besonderes Interesse beansprucht die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung: eine Methode, die für die einbasischen Säuren von Hrn. Prof. A. Saytzeff ausgearbeitet und von ihm mit Erfolg bei der Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure angewendet wurde.⁸⁾

Hierbei erleiden die ungesättigten Säuren keine Spaltung, sondern sie geben Oxyssäuren, oder in einigen Fällen deren

¹⁾ Ann. Chim. **21**, 392.

²⁾ Jahresber. f. Chem. **1852**, 523.

³⁾ Das. **1855**, 531—533.

⁴⁾ Ann. Chem. **101**, 252—256.

⁵⁾ Gmelin, Handb. der organ. Chem. **8**, 1228—1230.

⁶⁾ Jahresber. f. Chem. **1865**, 323—326 und „Die Chemie der austrocknenden Oele“ 1867. Berlin.

⁷⁾ Z. Ch. **1865**, 563.

⁸⁾ Dies. Journ. [2] **39**, 346.

Derivate, mit der nämlichen Anzahl Kohlenstoffatome. Ausserdem wird hier noch eine solche Regelmässigkeit beobachtet, dass die ungesättigten Säuren bei einer ähnlichen Oxydation, wenigstens in der ersten Reactionsphase, soviel Hydroxylgruppenpaare, wie doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen vorhanden sind, addiren.

I. Darstellung und Zusammensetzung der Leinölsäure.

Die Darstellung der Leinölsäure wurde zunächst nach der Schüler'schen Methode¹⁾ ausgeführt. Frisches, kalt abgepresstes Leinöl wurde unter ca. 5 stündigem Kochen mit Aetznatron verseift; die gelbliche, einen unangenehmen Oelgeruch besitzende Natronseife wurde mit den Händen abgepresst und unter Erwärmen in einer grossen Menge Wasser aufgelöst. Aus dieser Lösung wurde sie unter Kochen durch Kochsalz ausgeschieden und nach dem Abkühlen zur Trennung von Mutterlauge auf einen Trichter ohne Filter gebracht. Nach einiger Zeit trocknete die Seife aus und wurde körnig; nun wurde sie wiederum in Wasser aufgelöst und vollständig mit Chlorcalcium gefällt.²⁾ Die Kalkseife stellte, unter beständigem Umrühren durchgekocht, feste Klümpchen dar. Dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, in den Händen zerkleinert und, auf Trichtern ohne Filter getrocknet, zu einem Pulver zerrieben. Die pulverige Substanz wurde in mehrere grosse Flaschen gebracht und einige Mal mit gewöhnlichem Aether ausgezogen. Bei dieser Behandlung wurde vorausgesetzt, dass der Aether nur den leinölsauren Kalk extrahirt, während die Kalksalze der anderen Säuren in Aether unlöslich sind. — Die ätherischen Auszüge wurden sodann in der Kälte mit schwachem Chlorwasserstoff zersetzt, wobei die frei gewordene Säure im Aether sich auflöste, danach wurde der Aether ab-

¹⁾ Ann. Chem. 101, 252—256.

²⁾ Zuerst versuchten wir eine partielle Fällung mit Chlorcalcium zu bewirken, in der Absicht, auf solche Weise andere Säuren, wie Palmitinsäure, Oleinsäure, auszuschcheiden. Doch misslang dieser Versuch, da die erhaltene Kalkseife in diesem Falle eine gallertartige, schleimige Masse war, die weder durch Decantation noch durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden konnte.

532 A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure.

destillirt, und die rückständige Säure behufs Entfernung des etwa beigemengten Chlorwasserstoffs, mit heissem Wasser ausgewaschen und in eine Flasche mit eingeschlifienem Stopfen gesammelt.

Die in dieser Weise erhaltene Leinölsäure wurde sodann der Analyse unterworfen. Vor der Analyse wurde eine geringe Portion derselben durch ein trocknes Filter in Kohlensäureatmosphäre in den Exsiccator, wo sich Schwefelsäure, Kalk und Eisenvitriol befanden, filtrirt und daselbst lange Zeit aufbewahrt; die Luft wurde aus dem Exsiccator täglich wiederholt ausgepumpt. Dieselben Vorsichtsmaassregeln wurden auch in allen folgenden Fällen angewandt.

1. 0,1200 Grm. der Subst. gaben 0,3275 Grm. CO_2 u. 0,1245 Grm. H_2O .
2. 0,1455 Grm. der Subst. gaben 0,3975 Grm. CO_2 u. 0,1470 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für		
	1.	2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$:
C	74,43	74,51	76,19	75,59	77,14 %
H	11,52	11,23	11,11	11,81	11,43 „.

Da die erhaltenen Zahlen mit den berechneten nicht übereinstimmten, d. h. die Säure sich augenscheinlich theilweise schon oxydirt hatte, so versuchten wir dieselbe mittelst des Baryumsalzes zu reinigen. Zu diesem Zwecke wurde die Leinölsäure mit wässrigem Ammoniak gesättigt und mit einer Chlorbaryumlösung gefällt. Die gelbliche Barytseife war nach dem Erkalten fest, sie wurde in ein Pulver verwandelt, in Aether aufgelöst, und die ätherische Lösung kalt mit schwacher Salzsäure zersetzt; der Aether wurde von der frei gemachten Säure in einem Kohlensäurestrom abdestillirt, und die Säure nach Anwendung der oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln der Analyse unterworfen.

1. 0,1155 Grm. der Subst. gaben 0,3230 Grm. CO_2 u. 0,1240 Grm. H_2O .
2. 0,1280 Grm. der Subst. gaben 0,3575 Grm. CO_2 u. 0,1360 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für		
	1.	2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$:
C	76,26	76,17	76,19	75,59	77,14 %
H	11,92	11,80	11,11	11,81	11,43 „.

Somit haben wir wieder die gewünschte Uebereinstimmung der erhaltenen und berechneten Zahlen nicht erhalten, obgleich augenscheinlich die Säure reiner geworden ist.

In der Hoffnung, eine noch grössere Reinheit zu erzielen, unterwarfen wir diese Säure der Destillation im Vacuum und erhielten hierbei ein blassgelbliches, sehr bewegliches Product ohne Geruch, welches bei 292° (100 Mm. Druck) gut überdestillirte; die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,1090 Grm. der Subst. gaben 0,2875 Grm. CO_2 u. 0,1135 Grm. H_2O .
2. 0,1055 Grm. der Subst. gaben 0,2780 Grm. CO_2 u. 0,1080 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$:
C	71,93	71,86	77,14 $\frac{01}{6}$
H	11,57	11,37	11,43 „.

Die erhaltenen Zahlen zeigten uns, dass das analysirte Product sich schon ganz von dem erwarteten entfernt hatte. Was bei unserer Destillation vorgegangen ist, können wir bis jetzt nicht sagen.

Einen ähnlichen Versuch haben B. Norton und H. Richardson¹⁾ angeführt; sie haben unter fast gleichen Bedingungen ein anderes Product, dessen Zusammensetzung sie durch die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ausdrücken, erhalten. — Hazura und Grüssner²⁾ erhielten bei einer ähnlichen Destillation ein ebenfalls, sowohl von dem unseren, wie von dem der oben erwähnten Chemiker verschiedenes Product.

Jetzt kamen wir auf den Gedanken, ob nicht vielleicht die verschiedenen Resultate von der Natur des Oeles abhängig waren, darum wurde gewöhnliches, im Handel vorkommendes Leinöl verarbeitet (das frühere war von uns selbst aus Leinsamen abgepresst), und zwar erhielten wir aus demselben Leinölsäure durch Ausfrieren; die in Wasser aufgelöste Natronseife wurde mit schwacher Schwefelsäure zersetzt und das erhaltene Oel kalt gestellt. Die sich dabei abscheidenden festen Produkte wurden einige Mal abfiltrirt, und die danach zurückgebliebene Säure in obiger Weise mittelst des Baryumsalzes gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Direct der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen³⁾, gab sie viel Dioxystearinsäure, d. h. sie enthielt augenscheinlich noch viel Oelsäure. Einen fernerer Versuch der Reinigung

¹⁾ Ber. 20, Ref. 570.

²⁾ Das. 21, Ref. 436.

³⁾ Die Oxydation wurde hier ganz ebenso, wie unten beschrieben ist, geleitet.

534 A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure.

dieser Portionen unternahmen wir nicht, da wir einen anderen Weg, reine Leinölsäure zu bereiten, nämlich aus dem Aethyläther derselben, in nachstehender Weise fanden.

Aethyläther der Leinölsäure.

325 Grm. Leinölsäure wurden in dem gleichen Vol. Alkohol aufgelöst und, unter Abkühlen mit Eiswasser, mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. — Gegen Ende der Reaction wurde der Inhalt schwarz. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Produkt merklich heller. Das Gewicht desselben betrug 335 Grm.

Um die dem Aether beigemengte Chlorwasserstoffsäure und die in Reaction nicht eingegangene Leinölsäure völlig zu entfernen, suchten wir das Produkt mit Alkalilösung auszuwaschen, doch dieses gelang sogar bei Gegenwart von Aether nicht, da in beiden Fällen eine sich nicht absetzende Emulsion resultirte. In Folge dessen wandten wir uns zum wiederholten Auswaschen des Produktes mit 80procent. Alkohol¹⁾; dadurch wurde wirklich ein Theil der nicht in Reaction gegangenen Leinölsäure ausgezogen. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde das Produkt nochmals mit Wasser ausgewaschen und hierauf der Destillation im Vacuum unterworfen. Die Destillation erwies sich möglich nur bei Gegenwart von Talk und von gläsernen Capillaren, da ohne diese Maassregel das Sieden stossweise vor sich ging. So destillirte das Produkt unter 180 Mm. Druck bei 270°—275° über und war fast farblos, nur in einer grossen Schicht leicht gelblich.

Dieser Aether ist sehr leicht beweglich und fluorescirt ein wenig; der Geruch ist anfangs ätzend, dann schwach und ziemlich angenehm; das spec. Gewicht des Aethers bei 20°, auf Wasser bei 4° bezogen, ist 0,8865.

Ein Theil dieses Produktes wurde in den Exsiccator über H_2SO_4 , Kalk und Eisenvitriol gestellt (die Luft wurde aus dem Exsiccator ausgepumpt); nach einiger Zeit wurde es analysirt.

1. 0,1125 Grm. der Subst. gaben 0,3210 Grm. CO_2 u. 0,1265 Grm. H_2O .
2. 0,1210 Grm. der Subst. gaben 0,3455 Grm. CO_2 u. 0,1345 Grm. H_2O .
3. 0,1175 Grm. der Subst. gaben 0,3320 Grm. CO_2 u. 0,1250 Grm. H_2O .

¹⁾ In 80procent. Alkohol ist der Aether fast unlöslich, während er sich in 95procent. Alkohol auflöst.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{17}H_{31}COOC_3H_5$:
C	77,81	77,87	77,06	77,92 %
H	12,58	12,35	11,91	11,68 „.

Es erwies sich, dass der besagte Aether eine sehr constante Verbindung darstellt; so z. B. änderte sich sein spec. Gewicht nicht nach wiederholter Destillation; durch Einwirkung von Chamäleonlösung erlitt er keine Oxydation. Doch sei erwähnt, dass derselbe unter Einfluss der atmosphärischen Luft, obgleich schwer, aber doch eine Veränderung erleidet: nämlich nach langem Aufbewahren des Aethers im Exsiccator, aus dem die Luft nicht ausgepumpt war, konnten wir auf Grund folgender Analysen die Oxydation desselben constatiren:

1. 0,1260 Grm. der Subst. gaben 0,3530 Grm. CO_2 u. 0,1350 Grm. H_2O .
2. 0,1295 Grm. der Subst. gaben 0,3625 Grm. CO_2 u. 0,1360 Grm. H_2O .
3. 0,1200 Grm. der Subst. gaben 0,3310 Grm. CO_2 u. 0,1260 Grm. H_2O .
4. 0,1200 Grm. der Subst. gaben 0,3300 Grm. CO_2 u. 0,1250 Grm. H_2O .

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{17}H_{31}COOC_3H_5$:
C	76,40	76,34	75,22	75,00	77,92 %
H	11,90	11,67	11,66	11,57	11,68 „.

Bei der Einwirkung von Brom auf den Aether schied sich ein festes Produkt vom Schmelzpunkt 178° , wahrscheinlich ein Hexa-Bromid, ab; ausserdem ein ölartiges Produkt.

Die alkoholische Lösung dieses Aethers wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler 3 Stunden lang mit Kali erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt; danach wurde der Inhalt in Wasser aufgelöst, und zu der Auflösung zuerst Aether und dann verdünnte Schwefelsäure hinzugegossen. Die ätherische Lösung der Säure hinterliess ein bräunliches, sehr bewegliches und geruchloses Oel, welches über H_2SO_4 , Kalk und Eisenvitriol im Exsiccator, aus welchem die Luft öfters ausgepumpt wurde, sich immer heller färbte. Nach 8tägigem Stehen wurde die Säure analysirt.

1. 0,1250 Grm. der Subst. gaben 0,3505 Grm. CO_2 u. 0,1290 Grm. H_2O .
2. 0,1325 Grm. der Subst. gaben 0,3710 Grm. CO_2 u. 0,1360 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2$:
C	76,47	76,36	77,14 %
H	11,46	11,40	11,43 „.

Die angeführten Analysen der Leinölsäure führen zu der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$.

In dem Zustande, wie wir die Leinölsäure hatten, stellte sie eine ziemlich bewegliche, kaum gelblich gefärbte, fast völlig geruchlose Flüssigkeit dar; der Geschmack ist zuerst angenehm, dann aber ätzend. In Wasser ist sie unlöslich; sie löst sich in Aether, schwerer in Alkohol. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich rasch, wobei sie eine dickliche Consistenz annimmt und sich bräunt.

Um über den Grad der Sättigung der Säure mit grösserer Zuverlässigkeit ein Urtheil zu gewinnen, benutzten wir zuerst die von P. Bulitsch¹⁾ modificirte Methode von Hübl²⁾, welche auf die Verwandlung der ungesättigten Verbindung in die gesättigte durch Hinzutreten von Chlor (in unseren Versuchen Brom) und Jod gegründet ist. Die hierbei erhaltenen Resultate waren folgende.

1. Zu 0,1760 Grm. Leinölsäure wurden 30 Ccm. alkoholischer Quecksilberbromidlösung und Jod vom Titer 0,0215 Grm. hinzugesetzt; nach 20 Stunden wurden zum Zurücktitriren 28,1 Ccm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (vom Titer 0,01214 Grm.) verbraucht. Folglich waren im Ganzen 0,303866 Grm. Jod addirt worden.

2. Zu 0,1515 Grm. Leinölsäure wurden 30 Ccm. einer alkoholischen Quecksilberbromidlösung und Jod (Titer 0,021245 Grm.) hinzugefügt; nach 23 Stunden wurden zum Zurücktitriren 30 Ccm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Titer 0,01214 Grm.) verbraucht. Folglich sind im Ganzen 0,27315 Grm. Jod addirt worden.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2J_4$:
J	172,65	180,30	181,43 %.

Berechnet man hieraus das Molekulargewicht der Verbindung, so findet man:

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2$:
J	294	281	280.

Die angeführten Zahlen deuten darauf hin, dass die analysirte Säure am meisten sich einer ungesättigten Verbindung,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 82.

²⁾ B. Hübl, Dinglers Polytechn. Journ. (1884), 253, 286.

A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure. 537

die in ihrer Constitution zwei doppelte oder eine dreifache Bindung enthält, nähert.

Von den Salzen der Leinölsäure gelang es, nur das Zinksalz, welches bei der Analyse ein völlig befriedigendes Resultat gab, zu bereiten. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

- 0,2718 Grm. des entwässerten Salzes (Verlust bei dem Trocknen = 0,0312 Grm.) gaben 0,0340 Grm. ZnO.
- 0,3200 Grm. des entwässerten Salzes (Verlust bei dem Trocknen = 0,0330 Grm.) gaben 0,0400 Grm. ZnO.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$(C_{18}H_{31}O_2)_2Zn$:
Zn	10,03	10,43 %.

Dieses Salz wurde auf gewöhnliche Weise bereitet und war ein Pulver von blassgelblicher Farbe. In Wasser ist es unlöslich, doch löst es sich in Alkohol auf; aus der siedenden alkoholischen Lösung krystallisirt es in Form von Warzen. Dasselbe unterscheidet sich von allen anderen Salzen durch seine Beständigkeit, da es sogar nach zweijährigem Stehen im Exsiccator keine Veränderung in der Zusammensetzung zeigte.

Die übrigen Salze der Leinölsäure erwiesen sich als sehr unbeständig, leicht an der Luft oxydirbar, weshalb auch die Analysen derselben nicht die erwünschten Resultate ergaben. Alle sind unkrystallinisch und, ausser den Alkalisalzen, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether löslich.

II. Verwandlungen der Leinölsäure.

1. Addiren von Jod und Wasserstoff. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Leinölsäure ist dieser Versuch von grosser Wichtigkeit, da ganz verschiedene gesättigte Säuren entstehen müssen, je nach der Formel, welche die Leinölsäure besitzt: die alte, $C_{16}H_{28}O_2$, oder die neue, $C_{18}H_{32}O_2$, auf welche uns unsere Untersuchungen geführt haben. Im ersten Falle musste die Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$), im letzteren die Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$) gebildet werden.

Diese Reaction wurde anfangs durch Erwärmen der Leinölsäure mit Jodphosphor und Wasser ausgeführt; es zeigte

538 A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure.

sich jedoch, dass dabei fast gar keine Bildung einer jodhaltigen Säure vor sich ging; darum wurde das Erhitzen der Leinölsäure mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur versucht.

30 Grm. Leinölsäure wurden mit einem doppelten Volum rauchender Jodwasserstoffsäure gemischt und in einer zugeschmolzenen Röhre 10 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Produkt enthielt sehr wenig Jod:

0,3665 Grm. der Substanz gaben 0,1204 Grm. AgJ.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2J$:
J	18,58	30,97 %.

Wegen der unvollständigen Reaction wurde das Produkt mit einer neuen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, wobei ein jodreicherer Körper entstand.

1. 0,3570 Grm. der Substanz gaben 0,1788 Grm. AgJ.

2. 0,3350 Grm. der Substanz gaben 0,1658 Grm. AgJ.

Gefunden:		Berechnet für
		$C_{18}H_{35}O_2J$:
1.	2.	
J	26,35 26,95	30,97 %.

Nach nochmaligem Erhitzen dieses Productes mit Jodwasserstoff erhielten wir eine Substanz mit einem dem theoretischen sehr nahen Jodgehalt:

0,2860 Grm. der Substanz gaben 0,1628 Grm. AgJ.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2J$:
J	30,76	30,87 %.

Dieselbe stellte eine dunkle, wenig bewegliche Flüssigkeit dar.

Wenn wir in dem erhaltenen Jodproduct wirklich die Jodstearinsäure haben, so kann die Reaction durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

- $C_{18}H_{32}O_2 + JH = C_{18}H_{33}O_2J$;
- $C_{18}H_{33}O_2J + JH = C_{18}H_{34}O_2 + J_2$;
- $C_{18}H_{34}O_2 + JH = C_{18}H_{35}O_2J$.

Behufs Reduction wurde die jodhaltige Säure in einer geringen Menge Alkohol aufgelöst, mit Zinkspähnen und Chlorwasserstoff vermischt und auf dem Wasserbade einige Tage lang erhitzt, bis die auf der Flüssigkeit befindliche Oelschicht beim Erkalten zu erstarren anfang. Das feste Produkt wurde zuerst durch Kochen mit Wasser gereinigt; sodann

A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure. 539

wurde es mit KOH verseift, die Kaliseife in der Kälte mit schwacher H_2SO_4 zersetzt, und das ausgeschiedene Produkt wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Nach diesen Manipulationen schmolz dieses Produkt bei 70° und erstarrte bei 67° , d. h. es zeigte den Erstarrungs- und den Schmelzpunkt der Stearinsäure. Zur Bestätigung wurden das Natrium- und das Silbersalz der erhaltenen Säure dargestellt und analysirt:

Natriumsalz: 0,3085 Grm. der Substanz gaben 0,0715 Grm. Na_2SO_4 .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Na}$:
Na 7,50	7,51 %.

Silbersalz: 0,1170 Grm. der Substanz gaben 0,0320 Grm. Ag.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Ag}$:
Ag 27,35	27,62 %.

Somit lassen sowohl die Jodbestimmung in der erhaltenen Säure, als auch die Bestimmung des Schmelzpunktes und die Analysen des Natrium- und Silbersalzes der entsprechenden gesättigten Säure, nicht den geringsten Zweifel übrig, dass aus der Leinölsäure Stearinsäure entstanden ist. Durch diese Reactionen ergibt sich also unzweifelhaft, dass der Kohlenstoffkern der Leinölsäure aus 18 Atomen Kohlenstoff und nicht aus 16, wie dies bis jetzt angenommen wurde, besteht.

Peters¹⁾, welcher in dieser Beziehung gleichzeitig mit uns arbeitete, erhielt die nämlichen Resultate. Gelegentlich bemerken wir hier, dass Peters auch die Leinölsäure selbst, sowie ihr Baryumsalz analysirt hat und auf Grund dieser Daten für die Leinölsäure dieselbe Formel, welche auch wir derselben zuschreiben, d. h. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, aufgestellt hat.

Das Addiren von Chlorwasserstoff geschieht augenscheinlich gleichfalls nach und nach, wie auch des Jodwasserstoffs; namentlich nach einem 12stündigen Erwärmen der Leinölsäure mit einem doppelten Volum rauchenden Chlorwasserstoffs bei 150° erhielten wir ein Produkt, dessen Chlorgehalt folgender war:

1. 0,3270 Grm. der Substanz gaben 0,0951 Grm. AgCl.
2. 0,3300 Grm. der Substanz gaben 0,0913 Grm. AgCl.

¹⁾ Wien. Acad. 94, II. Abth. S. 1050—1060.

540 A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2Cl:$	$C_{18}H_{34}O_2Cl_2:$
Cl	7,19	7,15	11,21	20,11 $\frac{0}{10}$.

Dieser Versuch wurde nicht fortgesetzt.

2. Einwirkung von Brom. 10 Grm. Leinölsäure wurden in 20 Ccm. Eisessigsäure¹⁾ aufgelöst und auf 0° abgekühlt, dazu vorsichtig tropfenweise und unter fortwährendem Umschütteln ca. 18 Grm. Brom hinzugegossen (diese Berechnung wurde für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ auf Grund vorläufiger Versuche gemacht). Das Bromprodukt erschien dabei sehr rasch in Form eines gelblichen Bodensatzes. Zu Ende des Versuches war der ganze Kolbeninhalt krystallisirt (natürlich auch in Folge des Erstarrens der Essigsäure). Nachdem alles Brom hinzugefügt war, wurde diese ganze Masse mit Eisessigsäure (in einigen Fällen mit Alkohol) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur behandelt, wodurch ein Theil des Inhaltes in Lösung überging, der andere jedoch ungelöst blieb. Dieser letztere wurde abfiltrirt und zunächst aus Eisessigsäure, sodann aus Benzol umkrystallisirt. Das auf diese Weise gereinigte Bromprodukt besass den Schmelzpunkt 177°—178° und den Erstarrungspunkt 175°; im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, wurde es analysirt:

- 0,6485 Grm. der Substanz gaben 0,9534 Grm. AgBr.
- 0,4475 Grm. der Substanz gaben 0,6637 Grm. AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2Br_4:$	$C_{18}H_{30}O_2Br_6:$
Br	62,55	63,11	53,33	63,32 $\frac{0}{10}$.

Die erhaltenen Zahlen stehen augenscheinlich der sechs Atome Brom enthaltenden Verbindung am nächsten.

In das Filtrat wurde zum Entfernen der Essigsäure Wasser zugegossen, wobei sich aus der Lösung ein Oel abschied, welches mit Aether ausgezogen, nach mehrmaligem Waschen mit Wasser durch ein trockenes Filter filtrirt und im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet wurde. Die Bestimmung des Broms ergab:

¹⁾ Bei einigen parallelen Versuchen wurde diese Reaction in einer Schwefelkohlenstofflösung ausgeführt, doch das Resultat war das nämliche.

A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure. 541

0,3775 Grm. der Substanz gaben 0,3350 Grm. AgBr.

Gefunden:		Berechnet für	
		$C_{18}H_{34}O_2Br_2$:	$C_{18}H_{32}O_2Br_4$:
Br	37,96	36,19	53,33 $\frac{0}{10}$.

Da die Analyse auf eine unvollständige Bromirung hinwies, so behandelten wir dieses Produkt aufs Neue mit Brom, wobei die Menge des letzteren wiederum auf 6 Atome Brom berechnet wurde; die Bedingungen des Versuchs waren dieselben, wie bei dem ersten Versuche; das ölige Produkt, welches resultirte, ergab folgenden Bromgehalt:

0,5070 Grm. der Substanz gaben 0,6352 Grm. AgBr.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$:
Br	53,31	53,33 $\frac{0}{10}$.

Somit scheint das Produkt eine Verbindung der Leinölsäure mit 4 Atomen Brom zu sein. Bei gewöhnlicher Temperatur war es ein schwer bewegliches Oel; beim Abkühlen jedoch erstarrte es zu einer compacten, nicht krystallinischen Masse.

Fasst man die Leinölsäure als eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$, die in ihrer Constitution zwei doppelte Bindungen besitzt, auf, so erscheint die Entstehung eines vier Atome Brom enthaltenden Productes ganz begreiflich. Was hingegen das Produkt mit 6 Atomen Brom betrifft, so muss seine Bildung aller Wahrscheinlichkeit nach so erklärt werden, dass 4 Atome Brom direct zur Leinölsäure auf Kosten der beiden doppelten Bindungen hinzutreten, während 2 Atome Brom durch Substitution zweier Wasserstoffatome eingeführt werden.

3. Oxydation der Leinölsäure. Die Oxydationsversuche mit Leinölsäure wurden, wie oben bemerkt, nach der von Prof. A. Saytzeff ansgearbeiteten Methode, d. h. durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung ausgeführt. Das endgültige Ergebniss zahlreicher Versuche war, dass der normale Gang der Oxydation durch einen Ueberschuss des Oxydationsmittels, sodann durch überschüssiges Alkali beeinträchtigt wird; endlich hat die Concentration der Lösungen grossen Einfluss. Schwächere Lösungen erscheinen als die für den normalen Gang der Oxydation günstigeren.

Die beste Ausbeute wurde in den Fällen erhalten, wo auf 1 Mol. Leinölsäure ca. 1 Mol. KOH und eine der Quantität der Leinölsäure gleiche Menge Kaliumpermanganat genommen wurde.

200 Grm. Leinölsäure wurden mit 40 Grm. KOH neutralisirt, das Kaliumsalz in 12 Litern Wasser aufgelöst, und zu dieser Lösung vorsichtig unter beständigem Umrühren 200 Grm. in 8 Litern Wasser aufgelöstes Kaliumpermanganat hinzugegossen. Währenddem wurde das Gemisch mit Eiswasser abgekühlt. Die Flüssigkeit färbte sich während des Hinzufügens des KMnO_4 zuerst grün, danach dunkelbraun; nach einiger Zeit bemerkte man die Abscheidung von Manganhyperoxyd. Nachdem alles Kaliumpermanganat hinzugesetzt war, wurde das Gemisch bei Zimmertemperatur ungefähr 20 Stunden lang stehen gelassen. Danach wurde dasselbe bis zum Sieden erhitzt, und das abgeschiedene Manganhyperoxyd abfiltrirt; das letztere wurde mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat durch Zusatz von H_2SO_4 nicht mehr getrübt wurde. Alle Filtrate, in einem grossen Kolben gesammelt, wurden nach dem Abkühlen mit schwacher H_2SO_4 zersetzt. Hierbei schied sich ein flockiger Niederschlag fester, in kaltem Wasser unlöslicher Oxydationsprodukte aus. — Im Filtrate konnten sich natürlich flüchtige und nicht flüchtige in kaltem Wasser lösliche Säuren befinden, weshalb dasselbe später ebenfalls untersucht wurde.

Von der Flüssigkeit abfiltrirt, hatte der Niederschlag ein ziemlich fettes Ansehen, weshalb er noch auf dem Filter mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde; bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol schieden wir unter Anderem aus der Mutterlauge eine kleine Portion vom Schmelzp. 136° — 138° aus. Vielleicht war dies Dioxystearinsäure, welche auf Kosten der etwa beigemengten Oelsäure entstanden war. In dem erhaltenen Produkte ein Gemisch von Säuren vermuthend, unterwarfen wir dasselbe einer Destillation mit Dampf und erhielten im Destillat wenig eines Oeles, in welchem sich einige Kryställchen einer unbekannten Substanz befanden. In viel kochendem Wasser löste sich das feste Oxydationsprodukt. Die Bestimmung der Schmelztemperaturen einzelner Krystallisationen zeigte, dass diese Temperaturen sehr nahe bei einander liegen, aber auch, dass die Substanz nicht rein genug war,

A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure. 543

weshalb dieselbe nochmals aus Eisessig umkrystallisirt und mit Aether ausgewaschen wurde. Auf solche Weise gereinigt, besass das Produkt den Schmelzp. 160° — 170° . Im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, wurde das Produkt analysirt.

0,1770 Grm. der Subst. gaben 0,3970 Grm. CO_2 u. 0,1925 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$:
C	60,99	62,07 %
H	12,05	10,43 „

Ein solches Abweichen der durch die Analyse ermittelten von den theoretisch zu vermuthenden Zahlen zeigte die Unreinheit des Produktes, weshalb es noch durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Hierbei wurden, nach dem Grade der Löslichkeit, zwei Portionen erhalten:

A) Schmelzp. 159° — 161° und Erstarrungstemp. 152° — 147° .

B) Schmelzp. 202° .

Die am meisten in Alkohol lösliche Portion A war sehr gross, während B unbedeutend war.

Die Portion A, im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, wurde analysirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

- 0,1690 Grm. der Subst. gaben 0,3870 Grm. CO_2 u. 0,1680 Grm. H_2O .
- 0,1245 Grm. der Subst. gaben 0,2835 Grm. CO_2 u. 0,1235 Grm. H_2O .
- 0,1235 Grm. der Subst. gaben 0,2820 Grm. CO_2 u. 0,1205 Grm. H_2O .

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	3.	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_5$:
C	62,45	62,10	62,27	62,07	56,84 %
H	11,04	11,02	10,84	10,34	9,47 „

Augenscheinlich sind die erhaltenen Zahlen den für die Tetraoxystearinsäure berechneten am nächsten.

Zur weiteren Bestätigung bereiteten wir das Natron- und das Silbersalz dieses Produktes. Vor der Analyse wurden die Salze sorgfältig im Exsiccator getrocknet und das Natronsalz ausserdem noch auf dem Wasserbade bis zu constantem Gewichte erwärmt.

- Natronsalz: 1. 0,2870 Grm. der Subst. gaben 0,0565 Grm. Na_2SO_4 .
 2. 0,3910 Grm. der Subst. gaben 0,0750 Grm. Na_2SO_4 .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{Na}$:
Na	6,38	6,21	6,21 %

544 A. Reformatsky: Untersuchung der Leinölsäure.

Silbersalz:	0,1855 Grm. der Substanz gaben	0,0430 Grm. Ag.
	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_2Ag$:
Ag	23,18	23,73 %.

Schliesslich wurde die Tetraoxystearinsäure durch Erhitzen mit Jodphosphor und Wasser in Jodstearinsäure übergeführt, und diese letztere unterwarfen wir der Einwirkung von nascentem Wasserstoff (aus Zn und HCl). Das feste Produkt (ca. 4 Grm. aus 5 Grm.) schmolz bei 69° — 71° und erstarrte bei 71° — 69° ; es war also zweifelsohne Stearinsäure. Diese wurde ausserdem in ihr Natron- und Silbersalz umgewandelt.

Natronsatz:	0,1900 Grm. der Substanz gaben	0,1135 Grm. Na_2SO_4 .
	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Na$:
Na	7,50	7,51 %.

Silbersalz:	0,3460 Grm. der Substanz gaben	0,0955 Grm. Ag.
	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Ag$:
Ag	27,60	27,62 %.

Die Portion B untersuchten wir als eine sehr geringe nicht, sondern fügten sie zu einer gleichen, bei 203° — 205° schmelzenden Portion, welche bei der Untersuchung des oben erwähnten Filtrats erhalten wurde.

Um die in jenem Filtrate möglicherweise vorhandenen flüchtigen Produkte zu trennen, wurden etwa $\frac{2}{3}$ desselben abdestillirt, wonach die flüchtigen und nicht flüchtigen Produkte besonders untersucht wurden.

Untersuchung der flüchtigen Produkte. Das Destillat wurde mit Na_2CO_3 neutralisirt und bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde in Wasser aufgelöst, in der Kälte mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt und der Destillation mit Wasser unterworfen. Das Destillat enthielt einige Tropfen eines Oeles von schwachem Geruch. Das Behandeln des Destillates mit Ag_2CO_3 zeigte, dass wahrscheinlich fast nur Ameisensäure vorhanden war.

Untersuchung der nicht flüchtigen Produkte. Aus dem Retortenrückstande schied sich nach dem Abkühlen ein weisser, pulveriger Niederschlag ab. Mit Aether ausgewaschen wurde der Niederschlag mehrmals zuerst aus Wasser, dann

A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure. 545

aus Alkohol umkrystallisirt, wobei zwei Portionen von verschiedenen Schmelzpunkten erhalten wurden: 1. Schmelzpunkt 175° — $175,5^{\circ}$ und Erstarrungspunkt 165° — 161° und 2. Schmelzpunkt 203° — 205° und Erstarrungspunkt 186° — 182° . Diese Portionen wurden analysirt.

Erste Portion:

- 0,2250 Grm. der Subst. gaben 0,5140 Grm. CO_2 u. 0,2130 Grm. H_2O .
- 0,1770 Grm. der Subst. gaben 0,4025 Grm. CO_2 u. 0,1645 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_8$:
C	62,30	62,02	62,07 %
H	10,51	10,32	10,34 „

Die erhaltenen Resultate weisen deutlich darauf hin, dass Tetraoxystearinsäure vorlag.

Zweite Portion¹⁾:

Dieselbe wurde in ihrem Kalium- und Natriumsalze analysirt.

Das Natriumsalz, auf gewöhnliche Weise bereitet, gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1755 Grm. der Substanz gaben 0,0245 Grm. Na_2SO_4 :

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Na}$:
Na	6,55	6,21 %.

Das Kaliumsalz wurde durch Titiren der Säure mit alkoholischem KOH bereitet. Die Resultate des Titirens waren folgende:

0,1245 Grm. Säure verlangten zu ihrer Sättigung 2,1 Ccm. Aetzkali-
lösung des Titors 0,00915 Grm., dem Gewichte nach = 0,019215 Grm. KOH.

	Gefunden:	Berechnet für	
		$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_8$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_8$:
KOH	15,43	16,08	14,72 %.

Berechnet man hieraus das Molekulargewicht der Verbindung, so findet man:

	Gefunden:	Berechnet für	
		$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_8$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_8$:
	362	348	380.

Das abgedampfte und getrocknete Kaliumsalz gab beim Verbrennen folgende Resultate:

¹⁾ Hierzu wurde auch die oben erwähnte Portion B hinzugefügt.

546 A. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure.

0,1075 Grm. der Substanz gaben 0,0245 Grm. K_2SO_4 .

Gefunden:		Berechnet für	
		$C_{18}H_{35}O_6K$:	$C_{18}H_{35}O_5K$:
K	10,21	10,10	9,33 $\frac{1}{10}$.

Somit weist auch die zweite Portion darauf hin, dass sie aus Tetraoxystearinsäure besteht. — Was die erhöhte Schmelztemperatur dieser Portionen betrifft, so muss dieselbe wahrscheinlich dem Vorhandensein von Anhydridsubstanzen oder anderen Beimengungen, welche auch in den Daten einiger Analysen zu bemerken waren, zugeschrieben werden.

Das nach der Abscheidung des eben untersuchten weissen pulverigen Niederschlags zurückgebliebene Filtrat wurde mit Na_2CO_3 neutralisirt und bis zur Trockne eingedampft. Das Natriumsalz wurde mit Alkohol ausgezogen, das aus alkoholischer Lösung erhaltene Salz in Wasser aufgelöst, mit $(CH_3COO)_2Pb$ gefällt, wodurch aus der Lösung sich ein hellgelbes Bleisalz abschied. Das letztere wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Filtrat lieferte, zur Hälfte abgedampft, ein festes Produkt, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren zuerst aus Aether, dann aus Wasser in schönen Tafeln krystallisirte, bei 105° bis 107° schmolz und bei 100° erstarrte.

Die eigenthümliche Krystallisationsform und die angeführte Schmelztemperatur zeigten deutlich, dass es Azelainsäure ($C_9H_{12}O_4$) war.

Aus allen unseren Versuchen über die Oxydation der Leinölsäure ergibt sich, dass als Hauptprodukt die Tetraoxystearinsäure, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, entsteht. Hydroxyle werden von der Leinölsäure auf Kosten ihrer zwei doppelten Bindungen aufgenommen. Ferner sind noch Azelainsäure und aller Wahrscheinlichkeit nach Ameisensäure gebildet worden.

Vor Abschluss dieser Arbeit sollen noch die oben erwähnten neueren Untersuchungen, welche Hazura allein oder in Gemeinschaft mit anderen Chemikern ausgeführt hat, besprochen werden.

Zuerst ist die Arbeit von Bauer und Hazura¹⁾, welche hauptsächlich die Oxydationsprodukte der Hanfölsäure untersuchten, zu berühren. Bei der Oxydation nach der Methode von Prof. A. Saytzeff (mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung) erhielten die Autoren drei Säuren, deren Natur sie zuerst falsch bestimmten, nämlich: 1) die „Sativinsäure“ von der Zusammensetzung $C_{32}H_{62}O_{11}$ (Schmelzp. 160°), 2) eine Säure von der Zusammensetzung $C_{32}H_{62}O_9$ (Schmelzp. 133°) und 3) die Azelaänsäure von der Zusammensetzung $C_9H_{18}O_4$. Beim Zusammenschmelzen mit KOH gab die Hanfölsäure folgende Säuren: die Myristinsäure, Essig- und Ameisensäure und in geringen Mengen Azelaänsäure. — Beim Bromiren der Hanfölsäure erhielten die Autoren ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 114° — 115° . — Auf Grund dieser Daten und der Analysen der Säure selbst geben Bauer und Hazura derselben die frühere Formel $C_{16}H_{28}O_2$ oder $CH_2 = C = C_{14}H_{26}O_2$.

In den späteren Mittheilungen²⁾ giebt Hazura diese Annahme auf und erklärt, dass die „Sativinsäure“ die Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_6$ (und nicht $C_{32}H_{62}O_{11}$) besitzt und Tetraoxy-stearinsäure ist, da er bei deren Reduction die Stearinsäure erhalten habe.

Sodann theilt er mit: a) dass er bei der Oxydation der Leinölsäure ausser der „Sativinsäure“ noch „Linusinsäure“ von der Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_7$ (Schmelzp. 188°) und b) beim Bromiren nur ein Produkt mit 6 Br im Molekül (Schmelzp. 177°) erhalten habe. Daraus folgert Hazura die Formel $C_{15}H_{32}O_2$.

In demselben Bande der Sitzungsberichte (S. 472) finden wir in der Mittheilung von Hazura und Friedrich eine Verbesserung der Formel der „Linusinsäure“ auf $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ (Schmelzp. 203°). Dasselbst theilen auch die Autoren mit, dass alle ihre Bemühungen, beim Bromiren der Leinölsäure ein Tetrabromprodukt zu erhalten, ohne Erfolg blieben. Zum Schlusse sagen sie, dass erstens die Leinölsäure sich von der Hanfölsäure und von den Säuren anderer trocknender Oele unterscheide, und zweitens, dass sie „schwerlich homogen“ sei.

¹⁾ Wien. Acad. **93**, II. Abth. S. 956—969.

²⁾ Das. **94**, II. Abth. S. 798—799 (kurze Mittheil.). Das. **95**, II. Abth., S. 463—471 (ausführliche Abhandl.).

Nach dieser Mittheilung erschienen bald noch drei andere. In der ersten¹⁾ behauptet Hazura schon endgültig auf Grund der Bildung von „Sativin-“ und „Linusinsäure“ bei der Oxydation der Leinölsäure, dass die Leinölsäure nicht homogen sei und aus zwei Säuren: der „Linolsäure“ $C_{18}H_{32}O_2$ und der „Linolensäure“ $C_{18}H_{30}O_2$ bestehe. — Hier führt er auch unsere und Peters' Mittheilungen an, in welchen sowohl wir als auch Peters der Leinölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ zuschreiben, und spricht folgende Erwägungen aus: falls wir Recht haben, so müsse seine „Linusinsäure“ als ein Oxydationsprodukt der „Sativinsäure“ angesehen werden und die Bildung eines Hexabromproduktes müsse mit Entwicklung von Bromwasserstoff vor sich gehen. In Folge dieser Erwägungen, sagt Hazura, habe er die „Sativinsäure“ oxydirt und habe dabei keine „Linusinsäure“ erhalten; sodann habe er die Menge des freien Bromwasserstoffs bestimmt und dieselbe nicht hinreichend im Vergleich mit der Theorie gefunden, weshalb er die Bildung desselben einer unbekannten Nebenreaction zuschreibe. Aus diesen Versuchen ergebe sich, nach Hazura, dass unser Schluss über die Zusammensetzung der Leinölsäure falsch sei.

In der zweiten Mittheilung²⁾ fügt Hazura hinzu, dass er bei der Oxydation der Leinölsäure noch zwei Produkte erhalten hat: „Isolinusinsäure“ $C_{18}H_{36}O_8$ (Schmelzp. 173° — 175°) und Dioxystearinsäure (Schmelzp. 130° — 131°), woraus er schliesst, dass die Leinölsäure nicht aus zwei Säuren, wie er eben behauptete, sondern aus vier bestehe: der Oelsäure ($C_{18}H_{34}O_2$), Linolsäure ($C_{18}H_{32}O_2$), Linolensäure ($C_{18}H_{30}O_2$) und der Isolinolensäure ($C_{18}H_{30}O_2$); ausserdem sagt er, dass er ein Tetrabromprodukt erhalten habe.

Endlich in der dritten³⁾ und letzten Abhandlung theilen Hazura und Grüssner ihre Untersuchungen über die Oxydation anderer trocknender Oele mit und fassen ihre Resultate in eine Tabelle zusammen:

	Auf 100 Theile fetter Säuren:			
	Hanföl:	Nussöl:	Mohnöl:	Cottonöl:
Dioxystearinsäure	4	2,5	8,5	2,3
Sativinsäure	24	25	18,5	31,5
Linusin- und Isolinusinsäure .	2,5	2	0,3	—

¹⁾ Wien. Acad. 95, II. Abth., S. 1050—1060.

²⁾ Wien. Mon. 9, 180—207.

³⁾ Das. 9, 180—207.

Hieraus schliessen die Autoren, dass die ersten drei Säuren aus den Säuren: Oel-, Linol-, Linolen- und Isolinolensäure bestehen, während die vierte nur aus Oel- und Linolsäure besteht.

Wenn wir die Resultate, welche Hazura in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern erhalten hat, mit unseren Resultaten der Untersuchung der Leinölsäure vergleichen, so finden wir, dass sie in einigem Widerspruch unter einander stehen; wir haben nämlich keine „Linusin-“ und „Isolinusinsäure“ erhalten, obgleich wir der Temperatur nach gleiche Portionen hatten. Versuchen wir diesen Widerspruch so viel als möglich zu erklären. Liegt nicht dessen Grund in den Bedingungen der Oxydation selbst? Diese Frage hat im gegenwärtigen Falle um so mehr Bedeutung, als wir durch Variiren dieser Bedingungen bei einer unserer Oxydationen eine bei 173° — 175° schmelzende Portion erhielten, welche auch bei der Analyse auf eine Hexaoxysäure hinwies. Diese Portion war, ungeachtet der für ihre Entstehung günstigen Bedingungen, in einer verhältnissmässig ganz unbedeutenden Menge und nur ein Mal bei 20 Oxydationsversuchen der Leinölsäure erhalten worden. Hier die Analyse des Kaliumsalzes dieser Portion, welches durch Titriren mit alkoholischer Aetzkaliölösung bereitet wurde:

1,1535 Grm. Säure verlangten zu ihrer Sättigung 18,5 Ccm. Aetzkaliölösung des Titors 0,0897 Grm., dem Gewichte nach = 0,165945 Grm. KOH.

Gefunden:		Berechnet für	
		$C_{15}H_{36}O_8$:	$C_{15}H_{36}O_8$:
KOH	14,55	16,08	14,72 %.
Mol.-Gew.	384	348	380.

Aus der Auflösung dieses Kaliumsalzes wurde durch die Einwirkung $AgNO_3$ auf dasselbe von ein Silbersalz erhalten, dessen Analyse folgendes ergab:

0,4040 Grm. der Substanz gaben 0,0870 Grm. Ag.

Gefunden:		Berechnet für	
		$C_{15}H_{35}O_8Ag$:	$C_{15}H_{35}O_8Ag$:
A	21,53	23,73	22,17 %.

Dies sind die freilich nicht besonders sicheren Daten, welche auf eine Hexaoxysäure hinweisen.

Von selbst taucht hier die Frage auf, ob überhaupt dieses Produkt die Hexaoxysäure ist, von welcher Hazura spricht?

Ist es nicht vielleicht ein Anhydrid, welches aus zwei Molekülen Tetraoxystearinsäure entstehen konnte? Angesichts der Operationen, welchen diese Portion unterworfen wurde, ist in der Bildung eines solchen Anhydrids nichts Unmögliches zu ersehen. Um so mehr, da die folgenden Portionen mit den noch höheren Schmelztemperaturen (175° — $175,5^{\circ}$ und 203° — 205°) bei der Untersuchung, wie wir gesehen haben, als dieselbe Tetraoxystearinsäure sich erwiesen. Die höhere Schmelztemperatur konnte ebenfalls von Beimengungen herrühren.

Doch nehmen wir an, die in Rede stehende Portion sei wirklich Hexaoxysäure, so erscheint die Annahme, dass sie Oxydationsprodukt unbekannter selbständiger „Linolen-“ und „Isolinolensäuren“ sei, verfrüht. Diese Portion war bei unseren Versuchen sehr gering; Hazura gleichfalls hat dieselbe in verhältnissmässig sehr unbedeutenden Mengen nicht nur bei der Oxydation der Leinölsäure, sondern auch der Säuren anderer trocknenden Oele erhalten; in einem Falle, wie man aus der oben angeführten Tabelle ersieht, erhielt er sie gar nicht. Erinnern wir uns auch noch, dass bei der Oxydation reiner Leinölsäure bei unseren Versuchen keine Spur derartiger Produkte erhalten wurde. Hieraus wäre es, wenn man die Entstehung einer Hexaoxysäure als Thatsache ansehen will, viel einfacher, dieselbe durch fernere Oxydation der Tetraoxystearinsäure, was bei irgend welchen besonderen Umständen vielleicht auch möglich ist, zu erklären. Der oben angeführte Versuch von Hazura (Oxydation der „Sativinsäure“) spricht scheinbar gegen die Möglichkeit einer solchen Annahme. Aber es ist ja auch möglich, dass die Bedingungen von Hazura's Versuch aus irgend welchen Gründen für die Oxydation ungünstig waren.

Als einen Beweis des Vorhandenseins von „Linolen-“ und „Isolinolensäure“ in der Leinölsäure sieht Hazura unter anderem die Bildung eines Hexabromproduktes an. Doch wie soll erklärt werden, dass von der „Linusin-“ und „Isolinusinsäure“ Hazura sehr geringe Mengen erhielt, während das Hexabromprodukt (wie bei uns, so auch bei Hazura) immer in sehr grossen Quantitäten erhalten wurde und das Hauptprodukt des Bromirens der Leinölsäure bildete? Hazura giebt auf diese Frage keine Erklärung; und unterdessen spricht

er zu Gunsten unserer Auffassung der Bildung des Hexabromproduktes aus der Säure $C_{18}H_{32}O_2$. Was nun die Thatsache betrifft, dass Hazura nicht in hinreichender Menge freien Bromwasserstoff, welcher in solchem Falle beim Bromiren sich bilden muss, vorfand, so wird dies wahrscheinlich dadurch erklärt, dass der freie Bromwasserstoff mit dem Ueberschusse der Leinölsäure sich verbindet und niedere Bromprodukte der Stearinsäure, welche sich auch unter den Produkten befinden, giebt.

Endlich, wenn man in der Leinölsäure das Vorhandensein einer solchen ungesättigten Verbindung wie $C_{18}H_{30}O_2$ annimmt, so erscheint die schwache Energie, welche von uns hinsichtlich der Aufnahme von Haloidwasserstoffsäuren durch dieselbe constatirt wurde, unbegreiflich.

Freilich könnte man noch die Ursache des angegebenen Widerspruchs darin suchen, dass die Zusammensetzung der Proben des Leinöls, mit denen wir (ich und Hazura) arbeiteten, verschieden sein konnte, da diese Proben von verschiedener Herkunft waren. Doch angesichts der oben angeführten Erwägungen ist dies wohl schwerlich der Fall; und hiermit ist der Schluss Hazura's in Betreff der nicht homogenen Natur der Leinölsäure noch eine offene Frage.

Die von uns ausgeführten Untersuchungen zeigen also, dass die früher für die Zusammensetzung der Leinölsäure angenommene Formel $C_{16}H_{28}O_2$ falsch ist. Die Leinölsäure ist eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$; die Annahme, dass in derselben zwei doppelte Bindungen enthalten sind, entspricht am besten den Umwandlungen der Säure.