

Zur Kenntnis der Linolensäure und des Leinöls.

Von

Adolf Rollett.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 5. August 1909.)

Bei der Linolensäure, deren Untersuchung von denselben Gesichtspunkten aus in Angriff genommen wurde, wie die der Linolsäure,¹⁾ liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei letzterer. Auch sie wurde von Hazura²⁾ durch Reduktion ihres aus dem Leinöl dargestellten Hexabromids erhalten, jedoch nicht ganz rein, da das Produkt die Jodzahl 255 statt 274,2 zeigte. Hehner und Mitchel³⁾ die später die Versuche von Hazura und Friedreich wiederholten, fiel es bereits auf, daß beim Bromieren der durch Reduktion des Hexabromids erhaltenen Linolensäure nur wenig festes Hexabromid zurück erhalten werden kann. Vor ganz kurzer Zeit gelang es E. Erdmann und Bedford,⁴⁾ eine Säure zu erhalten, die, nach der Analyse zu schließen, frei war von Oxydationsprodukten.

Da ich zur Darstellung der Linolensäure ein Verfahren anwandte, das dem bei der Linolsäure beschriebenen analog ist, und von dem Erdmanns und Bedfords⁵⁾ in mancher Hinsicht abweicht, will ich es hier kurz skizzieren.

¹⁾ Siehe vorstehende Abhandlung.

²⁾ Hazura und Friedreich, Monatshefte f. Chemie, Bd. VIII, S. 156, 1887.

³⁾ The Analyst, Bd. XXIII, S. 310, 1898.

⁴⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XLII, S. 1324, 1909.

⁵⁾ Als die Arbeit Erdmanns und Bedfords in meine Hände gelangte, war vorliegende Untersuchung bereits fast völlig abgeschlossen. Nur wenige Versuche sind späteren Datums, und nur einer, bei dem ich es später erwähnen werde, durch dieselbe veranlaßt.

Darstellung des Linolensäurehexabromids.

100 g Fettsäuren, die durch Verseifung von Leinöl erhalten waren und deren Jodzahl ca. 190 betrug, wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und unter steter Eiskühlung bei möglichst tiefer Temperatur durch tropfenweisen Bromzusatz bromiert. Das ausgeschiedene Bromadditionsprodukt wurde über Nacht stehen gelassen, abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und aus 300 ccm Benzol umkrystallisiert. Die weiße, schön krystallisierte Substanz schmolz bei 180/181°. Die Ausbeute betrug 37 g = 10,8%. Bei anderen Präparaten, die ebenso wie das beschriebene von Kahlbaum bezogen waren, war die Ausbeute meist noch geringer. Wenn Erdmann und Bedford eine Ausbeute von 15% erhalten, so ist dies wohl der besonders guten Qualität ihres Leinöls zuzuschreiben.

Linolensäuremethylester.

80 g fein gepulvertes Hexabromid wurden mit 80 g Zink und 200 ccm Methylalkohol zum Sieden gebracht, dann 200 ccm 7,5 n-methylalkoholischer Salzsäure im Laufe einer Stunde eintropfen gelassen. Nach weiteren 2—3 Stunden war die anfangs von ungelöstem Hexabromid getrübbte Flüssigkeit klar, das Kochen wurde noch eine Stunde fortgesetzt, dann das Reaktionsprodukt genau in der beim Linolensäuremethylester beschriebenen Weise¹⁾ weiter verarbeitet. Jedoch wurde die Destillation im Kohlen säurestrom ausgeführt. Es wurden 28 g = 91% wasserhellen Destillates erhalten, dessen Siedepunkt bei 14 mm 207° betrug.

Jodzahl:

0,2022 g Substanz addierten 0,5207 g Jod.

Jodzahl berechnet: 261

gefunden: 257,5

Analyse:

0,1844 g Substanz gaben 0,1856 g H₂O und 0,5269 g CO.

Berechnet für C₁₉H₃₂O₂ = 292: 78,07% C und 10,96% H.

Gefunden: 77,93% > > 11,27% >

¹⁾ S. 412.

Linolensäure.

24 g Ester wurden in der bei der Linolsäure¹⁾ beschriebenen Weise kalt verseift. Die erhaltene Säure wurde wieder im CO₂-Strom destilliert. Bei 17 mm gingen zwischen 230° und 232° 20,2 g = 88% über.

Jodzahl:

I.	0,1273 g Substanz	addierten	0,3404 g Jod	nach Wijs
II.	0,2037 >	>	0,5455 >	> > >
	Jodzahl berechnet: 274,2			
	Gefunden: I. 267,4			
	II. 267,8			

Analyse:

0,2093 g Substanz	gaben	0,2074 g H ₂ O	und	0,5930 g CO ₂ .
Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₂ = 278: 77,71% C und 10,79% H.				
Gefunden: 77,29% > > 11,09% >				

Molekulargewicht:

0,9960 g Substanz	verbrauchten	zum Neutralisieren	7,12 ccm n/2-KOH
vom Titer 0,99. Gefunden: 279,3. Berechnet: 278.			

Dichte:

5,6797 g Substanz	hatten bei 18°	das Volumen von	6,2045 g H ₂ O
$d_4^{18} = 0,9141.$			

Bromierung der Linolensäure.

Wie nach den Ergebnissen bei der Linolsäure und auch nach den Resultaten von Hehner und Mitchel²⁾ zu erwarten stand, konnte nur ein kleiner Teil der Linolensäure in krytallisiertes Hexabromid verwandelt werden. Am günstigsten verlief die Bromierung in Eisessig.

1. 10 g Linolsäure in 20 ccm Eisessig wurden unter Eiskühlung mit einer ebenfalls eisgekühlten Lösung von Brom in Eisessig (1 : 2) langsam bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt; es wurden ca. 18—20 g Brom verbraucht, entsprechend ca. 80% der Theorie.

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und bestand nach dem Umkrystallisieren aus 50 ccm Benzol aus 5,4 g reinen Hexabromids vom Schmelzpunkt 181/182°. Dies ent-

¹⁾ S. 413.

²⁾ loc. cit.

spricht 20% der Theorie. Wurde das Umkrystallisieren durch bloßes Nachwaschen ersetzt, so stieg die Ausbeute bis zu 25%, jedoch war das Produkt dann noch nicht völlig rein und zeigte einen um einige Grade zu tiefen Schmelzpunkt.

Um nun die Ursache der zu geringen Bromaufnahme studieren und das in Lösung bleibende Bromadditionsprodukt leichter erhalten zu können, wurde die Bromierung in leicht siedenden Lösungsmitteln wiederholt.

2. 7 g Linolensäure in 70 ccm Äther wurden unter Kühlung mit Kältemischung (Temperatur stets unter 0°) mit einer 10%igen Lösung von Brom in Äther bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Nach einer halben Stunde wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, sie waren schon ganz rein und hatten den richtigen Schmelzpunkt, jedoch betrug die Ausbeute nur 1 g.

Das Filtrat wurde mit Thiosulfat vom Bromüberschuß befreit, getrocknet, der Äther größtenteils abdestilliert. Aus dem sirupartigen Rückstand schieden sich beim Anreiben mit Petroläther noch 3,5 g Krystalle ab, die aber beim Umkrystallisieren aus Benzol nur noch 0,5 g reines Hexabromid ergaben.

Die Petrolätherlösung, welche die flüssigen Bromierungsprodukte enthielt, wurde verdampft und zum Schluß im Vakuumexsikkator bei 100° von den letzten Spuren Petroleumäther befreit. Von dem sirupartigen Rückstand (9,3 g) wurde der Bromgehalt sowie die Jodzahl bestimmt.

Br-Bestimmung:

0,2315 g Substanz ergaben	0,2955 g AgBr.
Berechnet für $C_{18}H_{30}Br_4O_2$	= 758: 63,16% Br
Gefunden:	54,33% >
Berechnet für $C_{18}H_{30}Br_4O_2$	= 598: 53,51% >

Jodzahl:

I. 0,6275 g Substanz addierten	0,1864 g Jod (Wijs)
II. 0,6620 > >	0,1874 > >
Jodzahl berechnet für $C_{18}H_{30}Br_4O_2$:	42,5
Gefunden:	I. 29,7
	> II. 28,3

Bromgehalt und Jodzahl zeigen, daß es sich um eine allerdings bei weitem nicht reine Verbindung $C_{18}H_{30}Br_4O_2$ handelt, die nicht befähigt ist, wenigstens nicht in kurzer Zeit, Brom auf-

zunehmen, wohl aber noch Chlorjod aus der Wijsschen Lösung addiert.

Bei einem weiteren in Petrolätherlösung ausgeführten Bromierungsversuch wurde die Einwirkungsdauer der Bromlösung auf die Linolensäure verlängert.

3. 13 g Linolensäure in 130 ccm Petroläther wurden bei einer stets unter 0° gehaltenen Temperatur mit einer 10%igen Bromlösung im Petroläther bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, noch ca. 10 ccm Bromlösung zugesetzt und das Reaktionsprodukt über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Am andern Tage war die Bromfarbe verschwunden. Die ausgeschiedenen Krystalle (nach dem Trocknen ca. 22 g) wurden abfiltriert. Es konnten daraus nach 2 maligem Umkrystallisieren aus je 100 g Benzol jedoch nur 2,5 g reines Hexabromid erhalten werden.

Dem Filtrat (Petroläther) wurde wieder in Intervallen von mehreren Stunden Bromlösung zugesetzt, die langsam entfärbt wurde. Nach ca. 2 Tagen endlich war die Lösung dauernd rot gefärbt. Feste Produkte hatten sich dabei nicht ausgeschieden.

Nun wurde der Bromüberschuß durch Thiosulfat entfernt, der Petroläther nach dem Trocknen verdampft, zum Schluß im Vakuum bei 100°, und der hinterbliebene Sirup, der 15 g betrug, analysiert.

Brombestimmung:

0,3138 g Substanz gaben 0,4545 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{30}Br_6O_2 = 758$: 63,31%

Gefunden: 61,66%

Aus der Wijsschen Lösung addierte die Substanz kein Jod mehr.

Reduktion der flüssigen Bromadditionsprodukte.

21 g der nach Versuch 2 und 3 (S. 425 und 426) erhaltenen sirupartigen Bromadditionsprodukte wurden genau in der bei der Linolsäure (S. 411) beschriebenen Weise reduziert und der Methylester kalt verseift.

Die erhaltenen Säuren siedeten bei 13 mm in der Hauptmenge bei ca. 232°; jedoch stieg der Siedepunkt gegen Ende

der Destillation bis zu 255° ; es wurden 5 g Destillat entsprechend ca. 60—70% der Theorie erhalten.

Jodzahl:

0,3152 g Substanz addierten 0,6861 g Jod.

Jodzahl berechnet für $C_{18}H_{30}O_2$: 274,2

Gefunden: 217,7

Bromierung. 2 g in 4 ccm Eisessig gelöst, wurden unter Eiskühlung mit einer Bromlösung in Eisessig (1 : 2) bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, es schied sich ein starker Niederschlag ab, der aus Benzol umkrystallisiert 0,6 g betrug und bei $180/181^{\circ}$ schmolz. Die Ausbeute betrug also trotz der viel zu niedrigen Jodzahl immerhin noch 11%.

Da nun Erdmann und Bedford¹⁾ bei der Reduktion der in Eisessiglösung erhaltenen flüssigen Bromprodukte «keine Spur von festem Bromid» mehr erhielten, wurde der Bromierungsversuch nach 1 (S. 425) wiederholt. Die Eisessigmutterlauge wurde mit der 5fachen Menge Äther versetzt und die klar bleibende Lösung mit Thiosulfat und darauf zur Entfernung der Essigsäure 6mal mit Wasser geschüttelt, der Ätherauszug getrocknet, verdampft, der zurückbleibende Sirup (17 g) genau wie oben reduziert, es wurden 4 g Säure erhalten.

2 g davon genau wie oben bromiert, ergaben wiederum reichliche Krystallabscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 0,5 g betrug.

Alle bisher erhaltenen Ergebnisse waren auf Grund der bei der Linolsäure (S. 416) besprochenen Anschauungen voraussehen gewesen.

Da man von einer gegebenen Linolensäure vier verschiedene Bromadditionsprodukte ableiten kann, von denen jeder wiederum in zwei optisch-aktive Komponenten spaltbar sein muß, stimmt sogar die Ausbeute an dem krystallisierten Körper (stets weniger als 25%) überraschend gut mit den Erwartungen überein. Die Erklärung des intermediär auftretenden sirupartigen Tetrabromadditionsproduktes (S. 425) begegnet ebenfalls keinen Schwierigkeiten.

¹⁾ loc. cit.

Nun glauben Erdmann, Bedford und Raspe¹⁾ nachgewiesen zu haben, daß die durch Reduktion des Hexabromids erhaltene Säure kein einheitlicher Körper sei.

Diese Ansicht begründen sie einmal mit der geringen Ausbeute an kristallisiertem Hexabromid, sodann mit der Tatsache, daß aus dem reduzierten sirupartigen Bromadditionsprodukt kein kristallisiertes Hexabromid wiedergewonnen werden kann, und endlich damit, daß sie beim Ozonisieren des Linolensäureäthylesters ein durch kaltes Wasser schnell und ein nur langsam zerlegbares Perozonid beobachteten. Daß die beiden ersten Gründe nicht stichhaltig sein können, ist bereits gezeigt worden. Dasselbe gilt aber auch vom letztgenannten.

Ist es an sich schon gewagt, aus der Zersetzungsgeschwindigkeit eines zähen, klebrigen Produktes sichere Schlüsse ziehen zu wollen, so würde aber auch weiter die Existenz von zwei verschiedenen Perozoniden ebensowenig für die Existenz von isomeren Linolensäuren beweisen, wie dies das Entstehen von verschiedenen Bromadditionsprodukten tut. Es wäre eher zu verwundern, wenn wirklich nur zwei Perozonide entstünden, denn die Fülle der denkbaren Isomeren, die sich von einer gegebenen nach Konstitution und Konfiguration homogenen Linolensäure ableiten lassen, ist fast unerschöpflich. Wenn darüber bisher nicht viel bekannt ist, so ist dies auf das relativ junge Alter der Ozonidforschung und auf die großen experimentellen Schwierigkeiten zurückzuführen.

Einen anderen, sehr wichtigen Grund könnte man jedoch gegen die Einheitlichkeit der Linolensäure anführen: Dies ist die relativ gute Ausbeute, mit der das Hexabromid aus den Säuren des Leinöls entsteht. Wenn die Ausbeute aus reiner Linolensäure nur 20% beträgt, und die Leinölsäuren das Hexabromid in einer Ausbeute von 10% entstehen lassen, so müßte das Leinöl zu 50% aus dem Glycerid der Linolensäure bestehen. Legt man die von Erdmann und Bedford¹⁾ erhaltenen Zahlen zugrunde (23% aus Linolensäure, 15% aus Leinölsäuren), so würde sich der Gehalt sogar auf ca. 65% beziffern. Dies ist sehr viel mehr, als man bisher annahm.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XLII, S. 1334, 1909.

Erdmann und Bedford¹⁾ berechnen auf Grund der von ihnen eingeführten «Wasserstoffzahl» den Gehalt der von Ölsäure befreiten Leinölsäureester zu 22% Linolensäure, setzen aber hinzu, daß in Wirklichkeit der Gehalt etwas höher sein dürfte. Diese Zahl ist sicher viel zu niedrig, wie eine Berechnung aus den Jodzahlen ergeben wird.

Nach Benedikt-Ulzer²⁾ enthält das Leinöl 10—15% Glyceride fester Fettsäuren. Die Jodzahl des Leinöls beträgt³⁾ 170—202.

Bei einem Leinöl von der Jodzahl 190, das 15% Glyceride fester Fettsäuren enthält, würde sich für das Gemenge der flüssigen Fettsäuren eine Jodzahl von 234 berechnen. Hierbei ist das mittlere Molekulargewicht der Leinölsäuren zu 300²⁾ angenommen.

Nimmt man nun auf die im Leinöl enthaltene Ölsäure keine Rücksicht, so berechnet sich aus der Jodzahl 234 ein Gehalt von 57% Linolensäure und 43% Linolsäure. Bei Anwesenheit von Ölsäure würde der Gehalt an Linolensäure sich noch höher beziffern.

Hazura⁴⁾ schätzt den Gehalt der flüssigen Leinölsäuren an Linolensäuren sogar auf 80%.

Jedoch nimmt er die Anwesenheit von zwei Säuren $C_{18}H_{30}O_2$, der Linolen- und der Isolinolensäure, an. Auf das Vorhandensein von Isolinolensäure schließt er daraus, daß er unter den Oxydationsprodukten der aus Leinöl dargestellten Säuren außer der Linolensäure, deren Entstehen er auf die Linolensäure zurückführt, noch eine zweite Hexaoxystearinsäure, die Isolinolensäure, in reichlicher Ausbeute fand.

Da er ferner annimmt, daß aus der Linolensäure das kristallisierte Hexabromid quantitativ entsteht, nimmt er im Leinöl 15% Linolensäure und 65% Isolinolensäure an.

Nach dem Gesagten ist es wohl klar, daß man die durch Reduktion aus dem Hexabromid erhaltene Linolensäure nur

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Auflage, S. 573, 1903.

³⁾ Ebendas., S. 574.

⁴⁾ Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 191, 1888.

dann wird als einheitliches Produkt ansprechen dürfen, wenn sie bei der Oxydation außer der Linusinsäure auch Isolinusinsäure ergibt.

Ein diesbezüglich angestellter Versuch fiel positiv aus.

Oxydation der Linolensäure.¹⁾

14 g Linolensäure wurden mit einer Lösung von 6 g KOH in Kaliseife übergeführt, diese in 3 l Wasser gelöst, Eis zugesetzt und unter Umrühren 1 l 3%ige Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen. Nach 10 Minuten wurde der Überschuß von Kaliumpermanganat sowie der ausgeschiedene Braunstein durch Einleiten von Schwefeldioxyd reduziert. Beim Filtrieren der entfärbten Lösung hinterblieb ein Rückstand, der aus Wasser umkrystallisiert, aus 1,1 g Linusinsäure vom Schmelzpunkt 201/203° bestand; bei weiterem Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

Das Filtrat wurde mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht, vom ausgeschiedenen Manganhydroxyd abfiltriert und am Wasserbad auf ca. 120 ccm eingedampft. Nach dem Abkühlen wurde von den ausgeschiedenen Salzen abfiltriert, im Filtrat entstand beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein Niederschlag, der einmal aus 50 ccm Wasser und zweimal aus je 30 ccm Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 171/173° zeigte, der sich beim weiteren Umkrystallisieren nicht änderte. Unter dem Mikroskop zeigte das Präparat die ziemlich charakteristische Kristallform der Isolinusinsäure. Hazura gibt für die Isolinusinsäure 173/175° an, jedoch zeigte ein genau nach seiner Vorschrift²⁾ aus Leinölsäure dargestelltes Präparat ebenfalls den Schmelzpunkt 171/173°, ein Gemisch der beiden Substanzen schmolz gleichzeitig.

Die schlechte an Linusin- und Isolinusinsäure erzielte Ausbeute ist wohl auf den zu großen angewandten Permanganatüberschuß zurückzuführen und wird sich noch verbessern lassen.

Daß Hazura, der die Isolinusinsäure doch entdeckt und aus zahlreichen Fetten und Ölen dargestellt hat, sie bei der

¹⁾ Nach Hazura, Monatshefte, Bd. VIII, S. 156, 1887.

²⁾ Nach Hazura, Monatshefte, Bd. IX, S. 180, 1888.

Oxydation der aus Hexabromid dargestellten Linolensäure übersehen hat, erklärt sich daraus, daß es ihm bei diesem Versuch hauptsächlich darauf ankam, die Abwesenheit der Sativinsäure zu konstatieren, so daß er wohl die in Wasser leichter löslichen Produkte nicht untersucht hat. Daß Linusin- und Isolinusinsäure aus demselben Körper entstehen, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß meines Wissens niemals die Anwesenheit von nur einer von beiden allein mit Sicherheit nachgewiesen wurde.

Wenn ich nun das Resultat vorliegender Untersuchung noch einmal zusammenfasse, so ergibt sich folgendes:

1. Die im Leinöl zu 50—60% vorhandene Linolensäure läßt sich durch Reduktion des sogenannten Linolensäurehexabromids völlig rein darstellen.

2. Beim Bromieren nimmt die Linolensäure 6 Atome Brom auf, 2 davon teilweise allerdings nur langsam, und ergibt dabei ca. 20% eines festen und ca. 80% von sirupartigen Additionsprodukten. Durch naszierenden Wasserstoff läßt sich sowohl aus den festen, wie auch aus den flüssigen Bromadditionsprodukten Linolensäure regenerieren.

3. Bei der Oxydation der Linolensäure mit Kaliumpermanganat resultiert Linusin- und Isolinusinsäure.

4. Zur Annahme einer Isolinolensäure (Hazura) oder einer β -Linolensäure (Erdmann, Bedford und Raspe) im Leinöl oder der durch Reduktion aus dem Hexabromid erhaltenen Linolensäure liegt kein ausreichender Grund vor.