

206. E. Erdmann und F. Bedford: Über die im Leinöl enthaltene Linolensäure.

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 25. März 1909.)

Wenn man Leinöl¹⁾ mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Fettsäuren durch Salzsäure abscheidet, sie vollständig auswäscht und dann durch Abkühlen auf 0° und Filtration durch Flanell von der Hauptmenge der gesättigten Säuren befreit, so erhält man ein Öl, welches im wesentlichen aus ungesättigten, flüssigen Fettsäuren besteht.

Sie lassen sich im hohen Vakuum völlig unzersetzt destillieren, aber auf diese Weise nicht von einander trennen. Denn als die Destillation mit 250 g der flüssigen Fettsäuren bei einem Druck, der weniger als $\frac{1}{2000}$ mm betrug (Steighöhe der Dämpfe ca. 130 mm), ausgeführt wurde, stieg das Thermometer schnell bis auf 188° und blieb bei dieser Temperatur während der ganzen Destillation konstant. Die abdestillierenden, in mehreren Fraktionen aufgefangenen, farblosen Öle ergaben Jodzahlen, die nicht wesentlich von einander abwichen.

Es läßt sich indessen auf andere Weise zeigen, daß hier nicht etwa eine einheitliche Substanz vorliegt, sondern eine Mischung verschiedener ungesättigter Säuren, deren eine tatsächlich die Zusammensetzung $C_{13}H_{30}O_2$ besitzt, d. h. die Zusammensetzung der Linolensäure, wie sie von Hazura²⁾ angenommen, von anderen wieder bestritten worden ist³⁾.

Zunächst muß festgestellt werden, wie schon Mulder⁴⁾ richtig vermutete, daß in den flüssigen Leinölsäuren Ölsäure vorhanden ist. Farnsteiner⁵⁾ hat ein Verfahren zur teilweisen Abscheidung dieser Ölsäure angegeben, welches darauf beruht, daß ölsaures Barium sich in kaltem, wasserhaltigen Benzol-Alkohol sehr schwer, die Bariumsalze der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-6}O_2$ aber leicht lösen. Wir haben dieses Verfahren benutzt.

¹⁾ Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen diente ein von der englischen Firma Simpson, Williams & Co. in Sleaford geliefertes Leinöl, welches unter Kontrolle des einen von uns (Bedford) teils aus russischer, teils aus indischer Leinsaat sorgfältig gepreßt war.

²⁾ Hazura und Friedrich, Monatsh. für Chem. 8, 156 [1887]; Hazura, das. 260 [1887]; Hazura und Gräßner, das. 9, 204 [1888].

³⁾ Vergl. A. Reformatzky, Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 529 [1890].

⁴⁾ Jahresberichte 1865, 323.

⁵⁾ Ztschr. für Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1899, 1: 1903, 161.

Die so gereinigten, in wenig Äther ohne den geringsten Rückstand löslichen Bariumsalze wurden dann durch Kochen mit Schwefelsäure und Äthylalkohol in Äthylester der ungesättigten Leinölsäuren übergeführt. Diese Äthylester destillieren im hohen Vakuum bei 133° (Steighöhe der Dämpfe 75 mm) als vollkommen farblose Flüssigkeiten vom spez. Gewicht $d_4^{20} = 0.8854$. Der Brechungsindex ergab sich für Natriumlicht und die Wasserstofflinien α und β zu

$$n_D^{20} = 1.46155$$

$$n_\alpha^{20} = 1.45890$$

$$n_\beta^{20} = 1.46872.$$

Durch die Elementaranalyse läßt sich über die Formel des vorliegenden Äthylesters bzw. des Gemisches von Äthylestern kein Aufschluß erhalten, denn die Prozentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff liegen für die hier in Betracht kommenden hochmolekularen Säuren der Reihen $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-6}O_2$ zu nahe bei einander.

Wir haben daher zur Erreichung unseres Zwecks nach einem anderen Mittel gesucht und dieses auch darin gefunden, daß es gelang, den Wasserstoff quantitativ zu bestimmen, welchen jene Ester bei vollkommener Reduktion aufzunehmen vermögen.

Reduktionsmethode.

Die Methode, nach welcher eine glatte und vollständige Wasserstoffaddition an die Leinölsäureester oder auch an die freien Leinölsäuren sich leicht erreichen läßt, besteht in einer Modifikation des von Sabatier und Senderens¹⁾ angegebenen Verfahrens. Dieses beruht bekanntlich darauf, daß die zu reduzierenden organischen Substanzen in Dampf- oder Gasform zusammen mit Wasserstoff über fein verteiltes, frisch reduziertes Nickel geleitet werden.

Für nicht unzersetzt flüchtige oder schwer flüchtige Flüssigkeiten läßt sich nun das Verfahren so modifizieren, daß man letztere auf Bimssteinstücke, welche mit metallischem Nickel präpariert sind und sich in einem vertikalen, auf 170–200° erhitzten Glasrohr befinden, auftropft und gleichzeitig Wasserstoff überleitet. Die quantitative Bestimmung wird dadurch möglich, daß man einerseits die in den Apparat eintropfende Substanz wägt, andererseits von einem genau gemessenen Volumen Wasserstoff ausgeht. Hat dieser das katalytisch wirkende Nickel passiert, so wird der überschüssige Wasserstoff, welcher zur Reduktion der ungesättigten Substanz nicht verbraucht worden ist, durch Überführung in Wasser wie bei einer Elementar-

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 4, 319 [1905].

analyse bestimmt. Die Differenz des in den Apparat eintretenden und des ihn verlassenden, in Form von Wasser gewogenen Wasserstoffs läßt sich auf solche Weise recht genau ermitteln. Diese Differenz entspricht der Menge Wasserstoff, welche sich an die ungesättigte Verbindung angelagert hat.

Es ist hiermit nur das Prinzip angegeben, ohne auf alle erforderlichen Kautelen und die Einzelheiten des verwendeten Apparats einzugehen¹⁾.

Als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode sei die Reduktion von reiner Ölsäure zu Stearinsäure und von Crotonsäureäthylester zu Buttersäureäthylester angeführt. Bemerkt sei, daß zu jedem Versuch 5–10 g der ungesättigten Substanz und ein festes, ein für allemal ausgemessenes Volumen von 18.480 l Wasserstoff dienen, dessen Gewicht natürlich infolge Verschiedenheit der Temperatur- und Druckverhältnisse innerhalb gewisser Grenzen schwankt.

1. Ölsäure.

Das Präparat war von E. Merck bezogen und von uns im hohen Vakuum destilliert worden. Die Jodzahl ergab sich zu 87.5 (Theorie 90.0). Nach Reduktion mit Wasserstoff hatte das Reaktionsprodukt, welches dem Nickel-Bimsstein mit Äther entzogen wurde, bei Versuch I den Schmp. 64.5° und die Jodzahl 4.1, bei Versuch II die Jodzahl 0.0 und den Schmp. 69°. Im letzteren Fall war reine Stearinsäure entstanden, im ersteren enthielt das Reaktionsprodukt noch eine geringe Menge von Ölsäure, welche aus der Jodzahl berechnet und von der angewandten Substanz in Abzug gebracht wurde.

Das quantitative Ergebnis der Addition von Wasserstoff an Ölsäure war dann folgendes:

Versuch	Angewandte Substanz g	Wasserstoff angelagert	Wasserstoffzahl		% der Theorie
			gefunden	berechnet	
I	5.4250	0.0392	0.7226	0.7140	101.2
II	6.0000	0.0447	0.7450	0.7140	104.3

Den Ausdruck »Wasserstoffzahl« gebrauchen wir in gleichem Sinne, den v. Hübl der »Jodzahl« unterlegt; d. h. wir verstehen dar-

¹⁾ Der benutzte Apparat und das genaue Verfahren zur quantitativen Anlagerung von Wasserstoff findet sich ausführlich beschrieben und skizziert in der Inaugural-Dissertation von F. Bedford, »Über die ungesättigten Säuren des Leinöls«, Halle a. S. 1906.

unter die Gewichtsmenge Wasserstoff, welche durch 100 Gewichtsteile der ungesättigten Substanz aufgenommen werden kann.

Die Genauigkeit der Bestimmungsmethode ist für die Ölsäure wegen ihres hohen Molekulargewichts bei nur einmal vorhandener Doppelbindung besonders ungünstig. Die Genauigkeit wächst natürlich mit der Anzahl der Doppelbindungen und andererseits mit dem Fallen des Molekulargewichts.

2. Crotonsäure-äthylester.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat hatte den Sdp. 136 bis 137°. Denselben Siedepunkt fanden wir, als Crotonsäure durch Kochen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure¹⁾ (25 g Crotonsäure, 5 ccm Schwefelsäure, 100 ccm absoluter Alkohol werden 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht) verestert wurde.

Das Reduktionsprodukt hatte den ausgesprochenen Geruch des Buttersäure-äthylesters, siedete wie dieser bei 120° und addierte keine Spur Brom. Die Bestimmung der Wasserstoffzahl des Crotonsäureäthylesters hatte folgendes Resultat:

Angewandte Substanz g	Wasserstoff angelagert	Wasserstoffzahl		% der Theorie
		gefunden	berechnet	
5.0548	0.0890	1.7607	1.7667	99.7

3. Reduktion der Äthylester der gereinigten ungesättigten Leinölsäuren durch Wasserstoff.

Wir haben nunmehr unsere Reduktionsmethode angewandt auf die von gesättigten Säuren, sowie von Ölsäure möglichst befreiten, im hohen Vakuum frisch destillierten Äthylester der Leinölsäuren. In qualitativer Hinsicht war zunächst von Interesse, daß hierbei glatt reiner Stearinsäureäthylester vom Schmp. 33.2° erhalten werden kann, welcher durch Verseifung reine Stearinsäure liefert. Es wird durch diese Tatsache der positive Beweis — unseres Wissens zum ersten Mal — erbracht, daß die vorliegenden Leinölsäuren sämtlich eine normale, unverzweigte Kohlenstoffkette enthalten. Zwar hat schon

¹⁾ Salzsäure darf zur Veresterung nicht genommen werden, da sich dann Chlorbuttersäureester in erheblicher Menge dem Reaktionsprodukt beimengt. Hierher rühren vielleicht die etwas schwankenden Literaturangaben über den Siedepunkt des Crotonsäureesters.

Karl Peters¹⁾ und auch Reformatzky²⁾ angegeben, daß Leinölsäure, mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, Stearinsäure liefere. Wieviel Stearinsäure aber auf diese Weise zu gewinnen ist, wird von jenen Forschern nicht angegeben, und man kann im Zweifel sein, ob dabei nicht nur die in der Leinölsäure vorhandene Ölsäure zu Stearinsäure reduziert wurde.

Uns ist es wenigstens nicht gelungen, aus reiner Linolensäure durch 10-stündiges Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200–210° die geringste Spur von Stearinsäure zu gewinnen. Während diese Reduktionsmethode also versagt, gelingt es spielend leicht, gasförmigen Wasserstoff mit Hilfe von frisch reduziertem Nickel an Linolensäure, oder an das Gemisch der ungesättigten Leinölsäuren oder an die Ester dieser Säuren anzulagern und diese dadurch quantitativ in Stearinsäure bzw. Stearinsäureester überzuführen.

Die folgenden beiden Versuche geben Aufschluß über die Menge des Wasserstoffs, welcher sich an die Äthylester der von Ölsäure befreiten ungesättigten Leinölsäuren anlagert.

Versuch	Leinölsäure- äthylester angewandt g	Wasserstoff angelagert	Jodzahl des Stearinsäure- esters	Angewandte Substanz, nach Jodzahl korrigiert	Wasserstoff- zahl gefunden
I	5.6700	0.0808	3.6	5.5555	1.4544
II	10.0407	0.1464	0.0	10.0407	1.4578

im Mittel: 1.4561

Da die Wasserstoffzahl des Linolensäureäthylesters $C_{20}H_{34}O_2$ ($M = 304$) 1.9737, die des Linolsäureäthylesters $C_{20}H_{36}O_2$ ($M = 306$) 1.3072 ist, die gefundene Wasserstoffzahl 1.4561 aber dazwischen liegt, so läßt sich folgern, daß in dem untersuchten Leinölsäureester ein Gemisch von Linolsäureester und Linolensäureester vorliegt, dessen Gehalt an Linolensäureester sich zu 22.3% berechnet³⁾.

Linolensäure-hexabromid.

Auf die Existenz einer Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ im Leinöl hat Hazura⁴⁾ zuerst aus dem festen Hexabromid $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ geschlossen, welches durch Bromieren der Leinölfettsäuren erhalten werden kann.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 7, 552 [1886].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 537 [1890]; Dieff und Reformatzky, diese Berichte 20, 1211 [1887].

³⁾ Der Gehalt dürfte in Wirklichkeit noch etwas höher sein, da die Leinölsäureester auch ein wenig Ölsäureester enthalten.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 8, 162, 262 [1887].

Wir haben etwa 1 kg dieses wohlcharakterisierten Bromides, welches übrigens schon O. Süssenguth¹⁾ in Händen gehabt hat, dargestellt. Nach mannigfachen Versuchen hat sich folgendes Herstellungsverfahren am besten bewährt:

Je 50 g Leinölfettsäuren, wie man sie durch Verseifung von Leinöl mit alkoholischer Kalilauge, Zersetzung der Seife mit Salzsäure und Destillieren im hohen Vakuum erhält, werden in Glaskolben von 500 ccm Inhalt in 75 ccm Eisessig gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt und in kleinen Portionen mit Brom versetzt, bis bleibende Rotfärbung eintritt. Man läßt dabei die Temperatur nicht über 10° steigen. Der durchschnittliche Verbrauch an Brom beträgt 22 ccm. Nach 12-stündigem Stehen wird der von ausgeschiedenen Krystallen breiartige Inhalt jedes Kolbens mit 100 ccm kaltem Äther durchgeschüttelt und dann durch Flanell filtriert. Ist das Öl abgetropft, so wird der Inhalt des Filters leicht gepreßt und auf Ton gestrichen. Nach 3—4-tägigem Verweilen auf den porösen Tontellern verliert die Masse ihre ursprüngliche Klebrigkeit.

Dieses Rohprodukt wird wiederholt mit 60° warmem Essigäther gewaschen, bis es schneeweiß ist und den Schmelzpunkt 179° zeigt²⁾.

Die Ausbeute aus 2150 g Leinölsäure beträgt 895 g reines Hexabromid. Das entspricht einem Mindestgehalt von 15.3% Linolensäure in dem rohen Gemisch der Leinölsäuren. Dies steht mit dem oben für die von Ölsäure befreiten und veresterten Leinölsäuren gefundenen Gehalt von Linolensäureester (22.3%) in genügender Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß durch den Reinigungsprozeß ein erheblicher Teil des Hexabromids verloren geht, und daß dieses jedenfalls auch von vornherein nicht ganz vollständig ausfallen, sondern zu einem gewissen Teil in der öligen Mutterlauge gelöst bleiben wird.

Die Analyse des Hexabromids ergab die für die Formel $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ erfordernden Zahlen.

0.2038 g Sbst.: 0.2137 g CO_2 , 0.0733 g H_2O . — 0.1950 g Sbst.: 0.2880 g AgBr.

$C_{18}H_{30}Br_6O_2$. Ber. C 28.49, H 4.07, Br 63.29.

Gef. » 28.60, » 4.02, » 62.86.

Da sich beim Bromieren der Leinölsäuren nach gegebener Vorschrift keine wesentlichen Mengen Bromwasserstoff bilden, so ist das Hexabromid durch Addition von 6 Bromatomen an eine Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ hervorgegangen. Wir bezeichnen diese in Leinöl vorhandene Linolensäure, welche das feste Hexabromid liefert, zum Unterschied von einer später zu erwähnenden Isomeren als α -Linolensäure.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, 563.

²⁾ Der Schmelzpunkt dieses Hexabromids wird, wenn bei der Bestimmung nicht sehr vorsichtig erhitzt wird, leicht zu hoch gefunden.

Derivate, welche das Hexabromid der α -Linolensäure als Säure charakterisieren, sind bisher nicht analysiert worden. Nur titriert wurde die Substanz einmal von Farnsteiner¹⁾. Wir haben daher mehrere krystallisierte Salze und Ester dieses Bromides dargestellt, durch welche das Hexabromid der α -Linolensäure als eine wohlcharakterisierte Säure (Hexabromstearinsäure) erwiesen wird.

Hexabrom-stearinsäures Kalium scheidet sich aus heißem Benzol-alkohol als krystallinisches, weißes Pulver aus, welches bei 105° getrocknet wurde.

0.6114 g Sbst.: 0.0649 g K_2SO_4 .

$C_{28}H_{29}Br_6O_2K$. Ber. K 4.92. Gef. K 4.77.

Hexabrom-stearinsäures Barium wurde durch Schütteln des Hexabromides mit überschüssigem Barytwasser, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 105° dargestellt.

0.3127 g Sbst.: 0.0438 g $BaSO_4$. — 0.2007 g Sbst.: 0.2715 g AgBr.

$(C_{18}H_{29}Br_6O_2)_2Ba$. Ber. Ba 8.32, Br 58.10.

Gef. » 8.24, » 57.57.

Zur Herstellung des Äthylesters der Hexabrom-stearinsäure wurde diese zunächst durch Erwärmen mit Thionylchlorid in ihr Säurechlorid übergeführt. Aus dem fein pulverisierten Säurechlorid wurde durch Kochen mit Alkohol der Äthylester erhalten. Aus Essigäther umkrystallisiert, schmilzt er bei 151.5—152.5°. Er ist in Äther etwas leichter löslich als die freie Säure.

0.1958 g Sbst.: 0.2205 g CO_2 , 0.0761 g H_2O . — 0.2387 g Sbst.: 0.3390 g AgBr.

$C_{20}H_{31}Br_6O_2$. Ber. C 30.53, H 4.33, Br 61.03.

Gef. » 30.72, » 4.32, » 60.44.

Derselbe Ester wird erhalten, wenn man die rohen Leinölsäuren zuerst durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure esterifiziert, die Ester durch Destillation im hohen Vakuum reinigt und sie dann entsprechend der für das Hexabromid der α -Linolensäure gegebenen Vorschrift bromiert.

In analoger Weise wie der Äthylester läßt sich der Methylester der Hexabrom-stearinsäure herstellen, welcher bei 157—158° schmilzt.

Linolensäure.

Dem Hexabromid der α -Linolensäure läßt sich durch Kochen mit Alkohol und geraspelttem Zink das Brom leicht und vollständig entziehen.

50 g fein gepulvertes Hexabromid werden mit 600 ccm 95-prozentigem Alkohol und 100 g geraspelttem Zink am Rückflußkühler gekocht. Längstens nach dreistündigem Kochen ist alles Hexabromid in Lösung gegangen. Hierbei verestert sich ein Teil der Linolensäure, der Rest bildet Zinksalz. Die Lösung wird vom Zink abge-

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1899, 1, 20.

gossen und mit Wasser gefälit. Das ausgefällte Gemenge von Ester und Zinksalz wird zur Zersetzung des letzteren mit warmer Schwefelsäure durchgeschüttelt, das abgeschiedene Öl von der sauren Flüssigkeit getrennt und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Kaliseife zerlegt man wieder durch verdünnte Schwefelsäure, nimmt die Linolensäure nach Abtrennung im Scheidetrichter mit Äther auf und trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl im hohen Vakuum destilliert. Bei 0.001—0.002 mm Druck und 75 mm Steighöhe der Dämpfe geht die Linolensäure zwischen 157—158° als fast farbloses Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch über.

0.1767 g Sbst.: 0.5004 g CO₂, 0.1772 g H₂O.

C₁₈H₃₀O₂. Ber. C 77.70, H 10.79.

Gef. » 77.23, » 11.22.

Linolensäure-äthylester.

Der Hexabrom-stearinsäureäthylester läßt sich in derselben Weise entbromen wie die freie Säure. Nur wurde hier absoluter Alkohol benutzt, um jede etwa mögliche Bildung von Zinksalz zu verhindern. Der Ester siedet im hohen Vakuum (0.001 mm, Steighöhe der Dämpfe 75 mm) bei 132—133° als farbloses Öl.

0.1934 g Sbst.: 0.5536 g CO₂, 0.1902 g H₂O.

C₂₀H₃₄O₂. Ber. C 78.43, H 11.11.

Gef. » 78.06, » 10.93.

Durch Verseifung erhält man glatt Linolensäure von dem oben angegebenen Siedepunkt. Andererseits läßt sich der Ester mit gleichen Eigenschaften erhalten durch 3-stündiges Kochen der freien, aus Hexabromid reduzierten Linolensäure (25 Vol.) mit Alkohol (100 Vol.) und Schwefelsäure (7 1/2 Vol.).

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes der Linolensäure wurde der Äthylester mit alkoholischer Kalilauge von bestimmtem Gehalt verseift und der Überschuß des Alkalis zurücktitriert. Das Äquivalentgewicht ergab sich als Mittel zweier Versuche zu 278 (ber. 276).

Das Molekulargewicht des Linolensäureäthylesters wurde durch Gefrierpunktniedrigung unter Benutzung von Benzol als Lösungsmittel zu 278.9 bestimmt (Mittel aus drei Versuchen). Dies ist etwas niedriger als die berechnete Zahl (304), beweist aber mit Entschiedenheit, daß der Ester nicht etwa polymerisiert ist.

Die Dichte ist $d_4^{20} = 0.8919$ (auf leeren Raum bezogen); der Brechungsindex für Natriumlicht $n_D^{20} = 1.46753$, für die rote Wasserstofflinie $\alpha: n_\alpha^{20} = 1.46458$, für die grüne Wasserstofflinie $\beta: n_\beta^{20} = 1.47489$. Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht 304 die Molekularrefraktion

$$\mathfrak{M}_D = 94.67.$$

$$\mathfrak{M}_\alpha = 94.15.$$

Unter Zugrundelegung der gebräuchlichen Werte¹⁾ für die Atomrefractionen und die Doppelbindung berechnet sich für die Formel $C_{20}H_{34}O_2$ bei Annahme von 3 Doppelbindungen:

$$\mathfrak{M}_D \dots 94.67.$$

$$\mathfrak{M}_a \dots 94.22.$$

Die gefundenen und die aus den Atomrefractionen berechneten Werte zeigen gute Übereinstimmung, was zugunsten des Vorhandenseins von 3 Doppelbindungen spricht. Bei Annahme einer dreifachen und einer Doppelbindung würde z. B. $\mathfrak{M}_a = 92.63$ sein.

Der reine Linolensäureäthylester läßt sich, ebenso wie dies oben von dem Gemisch der Äthylester ungesättigter Leinölsäuren gezeigt wurde, mit Hilfe von Nickel und Wasserstoff glatt zu Stearinsäureäthylester reduzieren. Das so gewonnene Rohprodukt zeigte bei einem Versuch den Schmp. 32.8° und die Jodzahl 3.6, bei einem zweiten Versuch den Schmp. 33.5° und die Jodzahl 0.0. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt das Produkt den Schmelzpunkt des reinen Stearinsäureäthylesters 33.7° . Durch Verseifung erhält man Stearinsäure vom Schmp. 69° .

Die theoretische Wasserstoffzahl des Linolensäureäthylesters beträgt 1.9737. Experimentell wurden folgende Zahlen ermittelt:

	Linolensäureäthylester angewandt	Wasserstoff angelagert	Jodzahl des Stearinsäureesters	Angewandte Substanz nach Jodzahl korrigiert	Wasserstoffzahl gefunden	% der Theorie
I	5.2080	0.0998	3.6	5.1227	1.9482	98.7
II	5.2475	0.1071	0.0	5.2475	2.0408	103.4

Die Anlagerung entspricht also 6 Atomen Wasserstoff.

Verhalten der Linolensäure und ihres Äthylesters gegen Brom.

Während die Wasserstoffaddition glatt zu 6 Atomen erfolgt, ist dies nicht der Fall mit der Anlagerung von Brom.

Wenn man die aus Hexabromid durch Entbromung gewonnene Linolensäure von neuem bromiert, so erhält man, wie bereits Hehner und Mitchell²⁾ beobachtet haben, verhältnismäßig wenig festes Hexabromid. Es ist dabei gleichgültig, ob die Einwirkung im Dunkeln oder im Lichte erfolgt.

¹⁾ Conrad, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 225; Brühl, Ann. d. Chem. **235**, 35.

²⁾ The Analyst **23**, 310 [1898]; Chem. Zentralbl. **1899**, I, 381 (Refer.).

Eine Bestimmung nach Parker Mc. Ilhiney¹⁾ ergab, daß 0.2719 g Linolensäure 0.3748 g Brom absorbierten, entsprechend 79.9 % der für 6 Bromatome erforderlichen Menge.

Ferner wurden durch Bromieren von 3.025 g Linolensäure in Eisessig bei 0° nur 1.9 g festes Hexabromid erhalten, entsprechend 23 % α -Linolensäure. In Lösung bleibt ein flüssiges Bromprodukt, dessen Bromgehalt annähernd auf die Formel $C_{18}H_{30}Br_4O_2$ stimmt.

0.2004 g Sbst. : 0.2584 g AgBr.

$C_{18}H_{30}Br_4O_2$. Ber. Br 53.48. Gef. Br 54.88.

Mit Zink und Alkohol läßt sich dieses Tetrabromid nicht vollständig entbromen, wohl aber, wenn Essigsäure zugesetzt wird. Die so reduzierte Säure gibt bei erneuter Behandlung mit Brom keine Spur mehr von festem Bromid.

Ganz ähnlich wie Linolensäure verhält sich der Linolensäure-äthylester. Auch aus diesem konnten durch Einwirkung von überschüssigem Brom nur 21 % der theoretisch möglichen Menge Hexabromstearinsäureester vom Schmp. 151° gewonnen werden, während daneben ein bromärmeres, öliges Produkt entsteht.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß die durch Reduktion aus Hexabromid entstehende Linolensäure, für welche die Formel $C_{18}H_{30}O_2$ durch Analyse und Wasserstoffzahl sicher festgestellt ist, weniger Brom addiert, als 6 Bromatomen entspricht, und daß sie dabei nur zum kleineren Teil das Hexabromid regeneriert, aus welchem sie hergestellt worden ist.

Für dieses Verhalten haben wir nur folgende Erklärung:

Die durch Reduktion gewonnene Linolensäure stellt eine Mischung von 2 isomeren Säuren dar, nämlich von α -Linolensäure, welche im Leinöl vorhanden ist und das feste Hexabromid vom Schmp. 179° liefert, und von einer β -Linolensäure, welche nur 4 Bromatome glatt addiert und ein flüssiges Tetrabromid $C_{18}H_{30}Br_4O_2$ bildet.

¹⁾ Journ. Amer. Soc. **21**, 1087 [1899]; cf. H. Meyer, Anleit. zur quantit. Best. der org. Atomgruppen [1904], S. 194.