

Über die Bromderivate der Linolensäure.

VON

Wasaburo Kimura.

Linolensäure wurde zuerst von Hazura¹⁾ durch die Reduktion der Hexabromstearinsäure aus Leinöl mit alkoholischer Salzsäure und Zinkgrau hergestellt. Bei der Wiederbromierung dieser Säure hat er ausser dem ätherunlöslichen ein von ihm Isolinolenhexabromid genanntes Bromid erhalten. Er hat auch bei der Oxydation der Linolensäure mit alkalischem Kaliumpermanganat zwei hexahydroxylierte Stearinsäuren erzielt. Daraus hat er geschlossen, dass Linolensäure in zwei isomeren Formen vorkommt. Es ist aber wohl bekannt, dass zwei isomerierte Hydroxysäuren aus derselben Säure abgeleitet werden können.

Erdmann und Bedford²⁾ haben beobachtet, dass die aus Hexabromstearinsäure regenerierte Linolensäure bei der Wiederbromierung nur 23% der Theorie ursprüngliche krystallinische Hexabromstearinsäure ergibt, während der Rest in öliges Tetrabromid abgeleitet wird. Daraus wollen sie annehmen, dass Linolensäure in zwei isomeren Formen α und β vorkommt und dass die α -Form quantitativ festes Hexabromid und die β -Form öliges Tetrabromid gibt.

Erdmann, Bedford und Raspe³⁾ haben aus der aus Hexabromstearinsäure regenerierten Linolensäure zwei Ozonide, die mit Wasser in verschiedener Geschwindigkeit abgespalten werden, hergestellt und das Vorhandensein der zwei Isomere bestätigt. Sie glauben, dass sich deren Abweichung wie Ölsäure zu Eläidinsäure verhält.

Rollet⁴⁾ verneint die Meinung von Erdmann u. a. über das Vorhan-

1) J. Soc. Chem. Ind., **7**, 506, (1888).

2) Ber., **43**, 1328; 1334, (1909); Z. Physiol. Chem., **68**, 76, (1910); **74**, 180, (1911).

3) Ber., **43**, 1334, (1909); Raspe, Dissert. Halle, (1909).

4) Z. Physiol. Chem., **62**, 410, (1909); **70**, 404, (1910).

densein des Isomers der Linolensäure. Nach ihm sollen bei der Bromierung vier Isomere gebildet werden und nur ein derselben krystallinisch sein, so dass seine Ausbeute in der Theorie 23% beträgt. Ausserdem hat er konstatiert, dass das Tetrabromid von Erdmann noch ungesättigt und das Jod absorbierbar ist. In Petroläther bei starker Einwirkung des Broms wird es in ölige Hexabromide umgewandelt.

Durch die Reduktion von öligem Tetrabromid der Linolensäure haben Erdmann und Bedford¹⁾ eine Säure mit der Jodzahl 185.8 und von Molekulargewicht 428 erhalten. Bei der Wiederbromierung haben sie neben einer kleinen Menge von festem Hexabromid ölige Tetrabromide erzielt und bei der Reduktion von letzteren ergab sich viskoses Öl mit der Jodzahl 109.3 und vom Molekulargewicht 516. So wird nach ihnen nur Tetrabromid aus β -Linolensäure und bei der Reduktion keine α -Linolensäure, sondern sein Polymer oder Anhydrid gebildet.

Erdmann hat aus α -Säure, die durch die Reinigung des Zinksalzes der Linolensäure hergestellt wurde, krystallinisches Hexabromid mit theoretischer Ausbeute erhalten.

Kawase²⁾ u. a. haben bei der Wiederbromierung der Linolensäure, die nach Rollet durch die Reduktion der Hexabromstearinsäure hergestellt wurde, neben ursprünglicher fester Hexabromstearinsäure öliges Hexabromid erhalten.

Kato³⁾ hat durch die Reduktion nach Rollet aus Hexabromstearinsäure aus Chrysalidenöl Linolensäure hergestellt und nach der Bromierung dieselbe eine Nacht bei -10° ins freie gesetzt. Dabei hat er beinahe völlig festes Hexabromid (Schmelzpt. 182° , Bromgehalt 63.32%) erhalten, aber kein öliges Hexabromid.

Eibner⁴⁾ hat mitgeteilt, dass er aus Abietinensamenöl β -Linolensäure nachgewiesen hat. Er schreibt auch, dass Fettsäuren des Leinöls⁵⁾ ein Isomer

1) Z. Physiol. Chem., **68**, 76, (1910).

2) J. Chem. Soc. Japan, **42**, 181, (1921).

3) J. Agricult. Chem. Soc., Japan, **1**, 679, (1924).

4) Chem. Umsch., **33**, 114, (1926).

5) Chem. Umsch., **30**, 293, (1923).

der Linolensäure enthält, das bei der Bromierung ein öliges Produkt gibt, und nach der Entbromierung durch die Wiederbromierung festes sowie öliges Hexabromid gibt. Iwamoto¹⁾ hat beobachtet, dass bei der Wiederholung der Entbromierung und Bromierung der Linolensäure Dimär gebildet wird und angenommen, dass es Tetramethylenring enthält.

So gehen die Meinungen auseinander. Der Verfasser hat daher diese Frage wieder aufgenommen und mit Linolensäure, die aus Hexabromstearinsäure vom Schmelzpt. 183°C regeneriert wurde, die Bromierung wiederholt, um kennen zu lernen, welches Bromid gebildet wird, weiter welche Veränderung der Jodzahl und des Molekulargewichtes Linolensäure erleidet bei der Wiederholung der Entbromierung und Bromierung.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Hexabromstearinsäure.

100 g Leinöl (Jap. Pharm., Jodzahl 186.7) wurden mit 80 ccm 95% igen Alkohol und 100 ccm 50%iger Natronlauge auf dem Wasserbade verseift, nach der Verdünnung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die abgeschiedene Säure wurde mit 450 ccm Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Auswaschen mit Wasser mit wasserfreiem Natriumsulfat entwässert. Sie wurde bis unter Null abgekühlt und unter Umrührung wurde überschüssiges Brom (40 ccm) zugesetzt. Das abgeschiedene Bromid wurde von drei Stunden bis eine Nacht lang unter Abkühlung aufbewahrt und auf dem Buchnerschen Filter abfiltriert. Dann wurde es mit getrocknetem Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute aus 300 g Öl betrug 145 g d. h. 48%.

50 g so hergestellten rohen Bromides wurden mit 1.5 l wasserfreiem gereinigtem Benzol vorsichtig gekocht. Das rekrystallisierte Bromid wurde wieder auf dem Buchner abfiltriert, mit einer kleinen Menge Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 115 g, d. h. 38% des Öles.

1) J. Soc. Chem. Ind. Japan, **30**, 86 C, (1927).

Die gereinigte Hexabromstearinsäure war weisses Pulver mit talkähnlichem Gefühl. Ihr Schmelzpunkt betrug 183°C.

Bei der Umkrystallisation mit Eisessig und Benzol gaben alle Fraktionen denselben Schmelzpunkt. Bei der Abkühlung aus verdünnter Benzollösung haben sich prächtigen Blattkrystalle abgeschieden.

Neutralisationszahl.

Substanz g	N/20-alkoholische Kalilauge ccm (log $f=0.39647$)	N-Z.	Berechnet
0.1391	3.75	67.17	$C_{18}H_{30}O_2Br_6$: 67.53
0.1720	4.66	67.50	

Bromgehalt (nach Stepanow und Bacon¹⁾)

Substanz g	Rhodanlösung (log $f=0.03050$) ccm	Br-gehalt %	Berechnet
0.1532	9.10	63.72	$C_{18}H_{30}O_2Br_6$: 63.32%
0.1538	9.14	63.75	

Aus Chrysalidenöl wurde auf ähnliche Weise dieselbe Hexabromstearinsäure gewonnen. Ihre Mischprobe zeigte den Schmelzpunkt 183°.

Methylester der Linolensäure.

Methylester wurde nach Rollet durch Entbromierung aus Hexabromstearinsäure hergestellt. 10 g Hexabromid wurden mit 12 g Zinkgrau und 40 ccm wasserfreiem Methylalkohol auf dem Wasserbade in der Nähe von 65°C gekocht, und darauf wurden 25 ccm 5n-alkoholische Salzsäure tropfenweise zugesetzt.

Die Entbromierung ging glatt vor sich, und nach 10 Minuten nach dem Tropfen der Salzsäure wurde die Lösung durchsichtig. Es wurde

1) Ber., **39**, 4056 (1906); Bacon, J. Am. Chem. Soc., **31**, 49, (1909); Mazume u. Kino, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **26**, 1133, (1923).

noch weiter 10 Minuten lang gekocht und schnell abgekühlt. Nach der Verdünnung mit einer grossen Menge Wasser wurde der Ester mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wurde mit Wasser ausgewaschen, entwässert und abdestilliert. Der ätherfreie Ester wurde dann wieder im Vakuum in der Kohlensäureatmosphäre getrocknet und gleich im Versuche verwendet. Er war eine farblose wasserhelle Flüssigkeit.

Jodzahl (nach Wijs, Reaktionsdauer 2 Stunden lang)

Substanz g	Überschüssig genommene Halogenmenge %	Hypolg. (log $f=0.18072$) ccm	J-Z.	Berechnet
0.1977	20	33.78	259.04	$C_{18}H_{29}O_2CH_3$: 260.56
0.1225	50	21.03	260.27	

Lino'ensäure.

Methylester der Linolensäure wurde mit überschüssiger 5%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und die gebildete Seife wurde mit Mineralsäure zersetzt. Die gewonnene Säure färbte sich etwas hell gelb.

Jodzahl

Substanz g	Überschüssig genommene Halogenmenge %	Hypolg. (log $f=9.18072$) ccm	Jodzahl	Berechnet
0.1011	48	18.12	271.73	$C_{18}H_{30}O_2$: 273.80
0.1138	59	20.33	270.84	

Bromierung der Linolensäure und des Linolensäure-Methylesters.

Unter einigen Bedingungen wurde die Bromierung in Ätherlösung

ausgeführt und das ätherunlösliche und lösliche Bromid abgetrennt.

Substanz g	Linolensäure-methylester		Linolensäure		
	2.0077	2.0057	1.0029	1.0075	1.0041
Äther (ccm)	40	40	10	10	20
Brom (ccm)	2.3	1.4	0.66	0.78	0.66
Dauer des Zusetzens (Minuten)	30	40	45	27	30
Dauer der Aufbewahrung unter Abkühlung nach dem Zusetzen (Stunden)	2	2	2	über Nacht	
Temp. d. Abkühlung (°C)	unter-15°	"	"	"	"
Ausbeute festen Bromides, g	1.1137	1.2402	0.8487	0.8098	0.8898
Ausbeute gegen Probe, %	55.47	61.83	84.62	80.38	88.62
% gegen theoretischer Ausbeute	21.01	23.42	31.07	29.51	32.54
Ausbeute öligen Bromides, g	—	3.6933	—	—	—

Bromgehalt :

Substanz g	Rhodanlösung (log $f=0.03050$)	Bromgehalt %	Berechnet
Aus Methylester :			
Festes Hexabromid :			
0.1282	7.44	62.35	$C_{18}H_{29}O_2CH_3Br_6$: 62.13
0.1282	7.38	61.85	
Öliges Bromid :			
0.1294	7.29	60.44	$C_{18}H_{29}C_2CH_3Br_4(F_1)$: 52.24
0.1232	6.89	60.00	$(C_{18}H_{29}C_2CH_3Br_4)_2(F_0)$: „
Aus Linolensäure :			
Öliges Bromid :			
0.1232	7.11	61.88	$C_{18}H_{30}O_2Br_6$: 63.32
0.1235	7.12	61.85	$C_{18}H_{30}O_2Br_4(F_1)$: 53.47

Jodzahl :

Substanz g	Hypolösung (log $f = 0.18072$)	J-Z.	Berechnet
Aus Methylester			
Öliges Bromid :			
0.1555	0.28	1.95	$C_{18}H_{20}O_2CH_2Br_4(F_1) : 41.48$
0.1351	0.12	1.36	$(C_{18}H_{20}O_2CH_2Br_6)_2 : 0$

Wie die Tabelle zeigt, werden bei der Bromierung der Ätherlösung der Linolensäure, die aus fester Hexabromstearinsäure durch die Entbromierung mit Zinkgrau und methylalkoholischer Salzsäure hergestellt wurde, feste Hexabromstearinsäure sowie öliges Bromid gebildet. Das ölige Hexabromid könnte grossenteils aus öligem Isomer der Hexabromstearinsäure bestehen, und man könnte etwa geringeren Bromgehalt als Erfolg der Oxydation und Polymerisation während der Ausführung betrachten. Bei der Bromierung der Ätherlösung der Linolensäure mit einer berechneten Menge Brom wurde die Entstehung von ungesättigtem Tetrabromid nicht beobachtet.

Beständigkeit des öligen Bromides.

Das ölige Bromid wird bei der Erhitzung oder bei der Aufbewahrung während längerer Zeit in der Luft allmählich von hellgelb bis rotbraun gefärbt. Um zu bestimmen, welche Veränderung das ölige Bromid bei der Trennung erleidet, wurde das Bromid im Vakuum in der Kohlensäureatmosphäre oder auf dem Wasserbade mit oder ohne Kohlensäurestrom aufbewahrt und seine Veränderung beobachtet. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade verfärbte sich das Bromid in beiden Fällen, aber die Veränderung des Bromgehaltes wurde schwer bemerkt. Auch wurden das Ansteigen der Jodzahl noch die Abspaltung des Broms beobachtet.

I. Beständigkeit des öligen Bromides des Linolensäuremethylesters im Vakuum in der Kohlensäureatmosphäre.

Das ölige Bromid wurde aus seiner Ätherlösung durch Verdunsten

bei 60° abgetrennt, einen Tag im Vakuum getrocknet und im Versuche verwendet.

Dauer der Aufbewahrung in Tagen	Gewicht	J-Z.	Bromgehalt	Farbe
0	0.5303	0.47	64.39	ganz schwach hellgelb, keine plötzliche Veränderung aber allmählich wird es rotorange.
1	0.5253	0.31	61.82	
2	0.5188	0.46	61.12	
4	9.5173	—	61.37	
17	0.5151	—	61.09	

Beständigkeit des öligen Bromides der Linolensäure beim Erhitzen.

II. Ohne Einströmung der Kohlensäure ;

Dauer in Stunden	Temperatur	J-Z.	Bromgehalt %	Farbe
0	70°	0.39	62.37	ganz schwach hellgelb, allmählich wird es dunkel und zuletzt von rotorange bis schwarzer Färbung
1/2	„	1.22	—	
5	„	2.03	64.28	
18	„	1.70	62.99	

III. Unter Einströmung der Kohlensäure :

Dauer in Stunden	Temperatur	J-Z.	Bromgehalt %	Farbe
0	70°	0.39	62.37	wie oben
1/2	„	1.26	62.40	
5	„	0.67	62.30	
18	„	1.78	62.82	

Im Ausströmungsgase wurde Brom mit KJ-Stärkepapier nicht nachgewiesen. Auch wurde das Vorhandensein freien Broms in der Ätherlösung der erhitzten Probe nicht beobachtet.

Veränderung der Linolensäure bei der Bromierung und Entbromierung.

Wie oben angegeben, könnte die Tatsache, dass der Bromgehalt des öligen Bromides der Linolensäure als theoretischer Wert des Hexabromides derselben etwas geringer ist, in der teilweisen Oxydation und Polymerisation ihre Ursache haben. Um dies beim öligen Bromid zu bestätigen

wurden Entbromierung und Bromierung wiederholt, und es wurde beobachtet, dass bei der Wiederholung die prozentuelle Ausbeute der festen Hexabromstearinsäure wie auch der Bromgehalt des öligen Bromides sich allmählich verringert. Der Bromgehalt des öligen Bromides bei vierter Bromierung betrug 56.17%. Der Methylester wurde daraus durch die Entbromierung hergestellt und sein Molekulargewicht und seine Jodzahl wurden bestimmt.

	Genommene Linolensäuremenge g	Ausbeute fester Hexabromstearinsäure g	„ % gegen Säure	Bromgehalt %
1ste Bromierung	3.5022	1.9390	55.37	—
2te „	2.5519	0.8866	34.74	58.57
3te „	1.7870	0.3193	17.87	57.41
4te „	1.1375	0.1323	11.63	56.17

Jodzahl des Methylesters aus dem öligen Bromide (Bromgehalt : 56.17%)

Substanz g	Hypolösung (log $f=0.12703$) ccm	J.-Z.
0.1773	22.61	170.85

Molekulargewicht (Kampfermethode)

Substanz g	Kampfer g	Konzentration %	Δ °C	M
Hexabromstearinsäure (Schmelzpt. 183°C)				
0.00027	0.00329	8	4.4	746
0.00037	0.00282	13	8.8	596
Das ölige Bromid bei vierter Bromierung (Bromgehalt 56.17%)				
0.00025	0.00345	7	5.4	537
0.0003	0.00731	14	10.75	529
Methylester (J.Z. 170.85)				
0.00013	0.00224	6	7.9	294
0.00067	0.00603	11	17.0	251

Molekulargewicht (Benzolmethode)

Substanz g	Benzol (25 ccm) g	Konzentration %	Δ °C	<i>M</i>
Linolensäuremethylester (J. Z. : 260)				
0.2010	21.975	0.8	0.160	291.57
"	"	"	0.160	291.57
0.4125	"	1.7	0.318	301.06
"	"	"	0.322	297.32
Methylester (J. Z. : 170.85) aus öligem Bromide (Bromgehalt: 56.17%)				
0.2199	"	0.9	0.146	349.58
"	"	"	0.145	349.58
0.3071	"	1.2	0.195	365.50
"	"	"	0.195	365.50

Linolensäure und ihre Methylester, Polymäre und Oxyde haben theoretisch folgende Werte :

Methylester :	<i>M</i>	J. Z.	Bromid	<i>M</i>	Bromgehalt
Linolensäure :					
$C_{18}H_{30}O_2CH_3$ (F ₃)	292.26	260.56	$C_{18}H_{30}O_2Br_0$ (F ₀)	757.76	63.32
Polymäre :					
$(C_{18}H_{29}O_2CH_3)_2$ (F ₂)	584.52	86.89	$(C_{18}H_{30}O_2Br_4)_2$ (F ₀)	1195.84	53.47
" (F ₁)	"	43.43	$(C_{18}H_{30}O_2Br_2)_2$ (F ₀)	876.16	36.49
" (F ₀)	"	0	—	—	—
Oxyde :					
$C_{18}H_{29}O_2CH_3O_2$ (F ₂)	324.26	156.57	$C_{18}H_{30}O_2C_2Br_4$ (F ₀)	629.92	50.34
$C_{18}H_{29}O_2CH_3O_4$ (F ₁)	356.26	71.25	$C_{18}H_{30}O_2O_4Br_2$ (F ₀)	502.08	31.84
$C_{18}H_{29}O_2CH_3O_6$ (F ₀)	388.26	0	—	—	—

Wie oben gezeigt, ist bei der Wiederholung der Bromierung und Entbromierung die Jodzahl des Linolensäuremethylesters von 260 bis zu 170.85 verringert, während das Molekulargewicht von 291.57 bis auf 349.58 vergrößert ist. Man bemerkt auch, dass in Benzollösung in der Konzentra-

tion über 0.8% das Molekül etwas associert ist. Aus der Vergleichung der Verringerung der Jodzahl und der Vergrößerung des Molekulargewichts mit dem berechneten Werte kann man schliessen, dass bei der Wiederholung der Bromierung und Entbromierung das hauptsächlich veränderte Produkt ausser dem Polymerisationsprodukt mit dem Oxydationsprodukte vermenget ist. Nimmt man z. B. an, dass nur Polymer gebildet ist, so muss das mittlere Molekulargewicht des Methylester nach der Berechnung aus der Jodzahl 370 betragen. Dieser Wert ist aber zu gross im Vergleich zu dem beobachteten Werte von 349.58. Nimmt man dementgegen an, dass nur Oxydationsprodukt gebildet ist, so muss das Molekulargewicht 319 sein, was zu klein ist.

Es ist auch wohl bekannt, dass die Polymäre und Oxyde der Linolensäure ölige Bromide geben.

ZUSAMMENFASSUNG.

1) Linolensäure, die aus Hexabromstearinsäure (Schmelzpt. 183°C) durch die Reduktion mit Zinkgrau und methylalkoholischer Salzsäure hergestellt wurde, gibt bei Bromierung mit berechneter Menge des Broms krystallinische Hexabromstearinsäure und öliges Hexabromid. Dabei wurde die Bildung des ungesättigten Tetrabromid nicht beobachtet, so dass das Vorkommen der β -Linolensäure, die, wie in der Literatur angegeben ist, Brom quantitativ nicht absorbiert, bei der Entbromierung der Hexabromstearinsäure nicht bestätigt wurde.

2) Es wurde bestätigt in bezug auf den Bromgehalt und die Jodzahl, dass öliges Hexabromid bei der Erhitzung in dem Grade, wie sie bei der Verdunstung des Äthers aus seiner Ätherlösung angewandt wird, beständig ist.

3) Bei der Wiederholung der Entbromierung und Bromierung des öligen Hexabromides verringert sich die Ausbeute der festen Hexabromstearinsäure und der Bromgehalt des öligen Bromids allmählich. Aus der Verringerung der Jodzahl der Linolensäure und aus der Vergrößerung des Molekulargewichtes wurde es wahrscheinlich gemacht, dass der Hauptgrund

nicht nur in der Bildung des Polymerisationsproduktes, sondern auch in der Bildung von oxydierter Linolensäure liegt.
