

Zur Kenntnis der maltechnisch mohnölarartigen Oele.
=====

U e b e r M o h n - u n d S o n n e n b l u m e n o e l .
=====

Von der
Technischen Hochschule München
zur Erlangung der Würde eines

D o k t o r s

d e r T e c h n i s c h e n W i s s e n s c h a f t e n

(Dr.-Ing.)

genehmigte Abhandlung.

Vorgelegt von
Diplomingenieur Gottfried H a i l
geb. zu Kempten i/Allgäu.

1. Berichterstatter:
o.Professor Dipl.-Ing. - Dr.-Ing. Heinrich Lüers.
2. Berichterstatter:
o.Professor Geh.Regierungsrat Dr.phil. Wilhelm Manchot.



Tag der Einreichung der Arbeit: 26. November 1931.

Tag der Annahme der Arbeit: 12. Dezember 1931.

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr.A.Eibner für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stets bewiesene Wohlwollen, sowie für die wertvollen Unterstützungen und Ratschläge verbindlichst zu danken.

Inhaltsverzeichnis

- - - - -

	Seite
Einleitung	1
I. Teil:	
Darstellung der hochungesättigten Glyceride aus Mohnöl mittels Bromierung	8
Geschichtliches	8
Experimentelles	11
Trennung der Bromglyceride in Fraktionen	16
Die petrolätherlöslichen Mohnölbromglyceride	21
Das Verhalten der Bromglyceride beim Schmelzen	22
Entbromung von Bromglyceriden aus Mohnöl	25
II. Teil:	
Darstellung der hochungesättigten Glyceride des Sonnenblumenöls mittels Bromierung	29
Entbromung der Sonnenblumenölbromglyceride	32
Versuch einer Trennung von Mohnöl durch Extraktion	34
III. Teil:	
Ueber die Isomerie der Linolsäure	35
Die Identität der Tetrabromide	40
Verseifung von Mohnöl mit Rizinussamenferment	42
Bromieren von Linolsäure unter abnormen Bedingungen	44
Veränderung von Mohnöl durch kurzwellige Bestrahlung	48
Untersuchung der flüssigen Linolsäuretetra- bromide	51
Ueber das Vorkommen anderer fester Linol- säuretetrabromide	53
Folgerungen	56
IV. Teil:	
Die Thermoreaktion der Mohnölfilme	58
Quantitative Analyse des Gases	61
Ueber den Ursprung der Gase	65
Die flüssigen Produkte	67
Der feste Rückstand	68
Zum Vergleich: Das normale Mohnoxyn	71
Das auf 180 Grad erhitzte Mohnoxyn	74
Trennung der freien Oxynsäuren	76
Wasserlösliche Bestandteile der erhitzten Mohnöloxynsäuren	80
Zur Frage des Vorkommens wahrer Oxysäuren	82
Ketone im erhitzten Mohnöloxyn	83
Petrolätherlöslicher Anteil der Oxynsäuren	86
Zusammenstellung der Analysenergebnisse und deren Auswertung	87

	Seite
V. Teil:	
Die Phasentrennung der Mohn- und Sonnenblumen- standöle	93
VI. Teil:	
Maltechnische Prüfungen	99
Ergebnis der maltechnischen Prüfungen	107
Zusammenfassung der Gesamtergebnisse	110
Anhang:	
Analytische Methoden Trockenkurven	113

E i n l e i t u n g .

In der Kunstmalerei wurde als Farbenbindemittel ursprünglich ausschliesslich das Leinöl angewandt. Das Auftreten des Mohnöles erwähnt zum ersten Male Carel van Mander in seinem Buche "Het Leven der doorluchtighe Nederlandsche en Hoghduytsche Schilders. (Antwerpen 1617)". Bald darauf fand das Mohnöl auch Anwendung in Frankreich, Spanien und Deutschland zur Herstellung von Künstlerfarben. Seit dem 12. Jahrhundert, dem Beginn der abendländischen Dekorationsmalerei mit Oelfarben sind also die Maler mit Leinöl ausgekommen, obwohl es verschiedene Fehler besitzt. Heutzutage gilt das Mohnöl als das feinste Künstlerfarbenbindemittel und wird von vielen Malern bevorzugt. Diese Würdigung des Mohnöls gründet sich vor allem darauf, dass es weniger gilbt und langsamer trocknet, was in der Kunstmalerei erwünscht ist, und weil die Mohnölfarben einen angenehmeren, pastoseren Auftrag liefern als die Leinölfarben. Auf der anderen Seite muss man vom wissenschaftlichen Standpunkt die mohnölartigen Oele unter die leinölartigen stellen, weil ihre Trockenenergie eine weit geringere ist, eine Tatsache, die in der gewerblichen Anwendung neben dem Preis zu Ungunsten des Mohnöls spricht. Heute weiss man, dass die Leinöle, trotz ihrer vom Künstler als Fehler empfundenen Eigenschaften die wertvolleren Filme liefern, was für die gewerbliche Anwendung ausschlaggebend ist, weil sie bei gleicher Beanspruchung haltbarere Anstriche geben als die Mohnöle.

Der unbeeinflusste Beurteiler wird also zunächst festzustellen versuchen, welches dieser beiden Öle die größere Trockenenergie hat, denn diese ist das Qualifikations-
element für trocknende fette Öle. Dabei ist die Trockenenergie wieder eine Funktion mehrerer, zum Teil voneinander unabhängiger Faktoren. Nach A. Eibner¹⁾ hängt die Art des Öltrocknens ab 1.) vom quantitativen Verhältnis der ungesättigten Fettsäuren untereinander und zu den gesättigten, 2.) von der Art der Glyceridbindungen, 3.) von der Isomerie der ungesättigten Fettsäuren und 4.) von dem aus den chemischen Ursachen sich ergebenden kolloiden Verhalten der Filme. Infolge der Wichtigkeit dieser 4 richtunggebenden Faktoren müssen wir darauf näher eingehen. Verhältnismässig am leichtesten zu bestimmen ist No. 1.) durch Erfassung der einzelnen Fettsäuren mittels Spezialmethoden. Darnach enthält das Mohnöl nicht jene hochungesättigten Säuren, welche beim Lein- und Holzöltrocknen die bestimmende Rolle spielen, nämlich die α -Linolen- und die α -Elaeostearinsäure, dagegen Glyceride der weniger energetischen Linolsäure und der Ölsäure. Das Glycerid der letzteren trocknet bekanntlich unter normalen Umständen überhaupt nicht. Als Bestandteil eines gemischten Glycerids ist es aber durch katalytischen Einfluss der energetischeren Partner doch noch zum Trocknen zu bringen. Dadurch allein schon sind die Mohnöle als für gewerbliche Zwecke unzureichend gekennzeichnet. Da aber in der heutigen Ölmalerei langsames Trocknen verlangt wird und diese Öle die obenerwähnten Vorteile besitzen, ist es erklärlich, dass ihre Anwendung auch heute noch von einem Teil der Künstlerschaft gefordert wird.

Im Gegensatz zu den praktisch einsäurigen Glyceriden der Holzölgruppe kommt beim Mohnöl auch die Glyceridisomerie

1) Chem. Umsch. 31, 110.

(No.2) in Betracht. Ob sie aber eine grosse praktische Bedeutung besitzt, ist noch ungeklärt.

Die nächste hier in Betracht kommende Isomerie ist jene der freien ungesättigten Fettsäuren. Sie teilt sich ein in Orts- oder Stellungsisomerie und in geometrische Isomerie. Erstere hat zwei Ausbildungsformen.

a.) Die Ortsisomerie, dadurch hervorgerufen, dass die Doppelbindungen die ganze Kette durchwandern können. Sind mehrere Doppelbindungen vorhanden, so halten sie dabei den gleichen Abstand ein. Dadurch werden folgende Ortsisomeren möglich: 16 Oelsäuren (beschrieben von Fahrion ²⁾), 13 Linolsäuren, 10 Linolensäuren usw. Ueber die anstrich- und maltechnische Bedeutung all dieser Isomeren ist man sich noch im unklaren, weil soweit bekannt, die Natur die Bildung der symmetrischen oder nahezu symmetrischen Form bevorzugt. Es sind zwar in der Natur noch 4 andere Oelsäuren aufgefunden worden, z.B. die Petroselinensäure im Petersiliensamenöl (Vongerichten und Köhler ³⁾), die von Widenmeyer ⁴⁾ als eine 6,7-Oelsäure erkannt wurde, dann ist noch die im Oel der Nachtkerze vorkommende g-Linolensäure zu erwähnen (Heiduschka ⁵⁾ , Schild ⁶⁾). Beide Säuren sind ohne praktische Bedeutung.

b.) Die andere Ausbildungsform der Ortsisomerie ist die Isomerie der konjugierten und nicht konjugierten Doppelbindungen, deren Bedeutung Boescken und Ravensway ⁷⁾ erstmals durch ihre Arbeiten über Holzöl erkannten. Auf dieser Ortsisomerie beruht die starke anstrichtechnische Verschiedenheit der Lein- und Holzöle. Die Trockenge-

2) Chem.Rev. 1916, 23, 2.

3) Ber. 42, 1658.

4) Diss. München 1925.

5) Arch. Pharm. 257, 33.

6) Diss. München 1925.

7) Rec. Trav. Chim. 1925, 44, 241., C. 1925 II, 106.

schwindigkeit von Oelen, deren Glyceride Säuren mit 3 konjugierten Doppelbindungen enthalten, ist wesentlich grösser als die der linolensäurehaltigen Oele der Leinölgruppe. Hier besitzt die Isomerie also eminente technische Bedeutung. Ein anderer Fall ist das von Joh. Scheiber aus Rizinusöl hergestellte synthetische Kunstöl. Es enthält als Haupttrockenprinzip eine 9,11-Linolsäure, also eine Säure mit 2 konjugierten Doppelbindungen. Die Erfahrung zeigte, dass das Scheiberöl, obwohl es nach der Zusammensetzung in die Gruppe der Mohnöle gehört, relativ rasch und holzölartig trocknet, während Mohnöle bekanntlich langsam trocknen. Nachdem Scheiberöl in der Hauptsache das Triglycerid der 9,11-Linolsäure ist, ist dessen Trockenart mit jener des im Mohnöl vorkommenden 9,12-Trilinoleins zu vergleichen. Nach den Erfahrungen muss ersteres rascher trocknen.

Die 2. Hauptgruppe der Isomeren bei den ungesättigten Fettsäuren ist die geometrische oder Elaidinisomerie, mittels der Elaidinreaktion von Poutet entdeckt. Wie bei der Malein- und Fumarsäure, so ist auch von der Oelsäure eine geometrisch verschiedene Modifikation erhältlich, die Elaidinsäure, welche die Transform darstellt und in der Natur bisher noch nicht aufgefunden wurde. Sie gilt als die stabile und energiereichere der beiden Formen. Die Zahl der theoretisch möglichen Isomere steigt mit der Zahl der Doppelbindungen und zwar in der Potenz der Zahl 2, wobei der Exponent die Anzahl der Doppelbindungen bedeutet. Da Linolsäure 2 Doppelbindungen besitzt, kann sie also $2^2 = 4$ Isomere bilden, die Linolensäure $2^3 = 8$, die Clupanodonsäure $2^5 = 32$. Wieviel davon in der Natur vorkommen, ist noch unbekannt, ebenso ob sie existenzfähig oder herstellbar sind. Man wird sich auf den Standpunkt stellen, dass in der Natur nicht alle möglichen geometrischen Iso-

mere vorkommen müssen, weil es labile und stabile Formen gibt und letztere wie bei anderen derartigen Verbindungen nur auf künstlichem Wege gewinnbar sind. Die jetzt als α -Säuren bezeichneten sind die energetischsten, weisen also die grösste Trockenenergie auf. Sie liefern bei der Bromierung feste Bromadditionsprodukte, nach Erdmann⁸⁾ quantitativ, was aber von Rollet⁹⁾ und in jüngster Zeit auch von anderen Autoren angezweifelt wird. Einen grossen Schritt vorwärts bedeutet zweifellos die erst vor kurzem erfolgte Entdeckung der Couepinsäure im fetten Oel der Samen der Couepia-grandiflora, Benth. durch van Loon und A. Steger¹⁰⁾. Es handelt sich wahrscheinlich um ein geometrisches Isomeres der Elaeostearinsäure. Damit wäre zum ersten Mal ein geom. Isomeres in der Natur aufgefunden.

Ueber die Bedeutung der kolloidalen Erscheinungen für den Trockenprozess wird später ausführlicher die Rede sein.

Es ist noch ein kurzer Ueberblick über die geschichtliche Entwicklung der maltechnischen Erforschung des Mohnöls zu geben. Infolge der geringen industriellen Bedeutung dieses Oeles blieb seine wissenschaftliche Erforschung weit hinter jener des Leinöles zurück. Man war gewohnt die Unterschiede zwischen beiden Oelen rein graduell aufzufassen. Petruscheffski¹¹⁾, weil. Prof. der Physik an der Univ. Petersburg war der erste Forscher, der das Trocknen der Lein- und Mohnöle nach physikalischen Gesichtspunkten studierte. In 20 jährigen Versuchen mit Oelaufstrichen auf Glas stellte er nicht nur die Aenderungen des absoluten Gewichts, sondern auch die des spez. Gew. und des Volumens fest und lenkte so zum ersten Male die Aufmerksamkeit der Oelfarbentechnik auf das physikalische Gebiet. Dabei stellte er aber schon fest, dass die Trockenkurven der Mohn-

8) Ztschr. f. physiol. Chem. 69, 83.

9) " " " " 62, 410.

10) Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas T 50, 7/8 (1931).

11) Techn. Mitt.f. Malerei XIX(1903) S.137,157,174,u.A.Eibner:Physikal.Unters.v.Oelfarbeaufstr. durch Petruscheffski, Beitrag zur Bilderpflege; 7. Stück der Monographien zur Maltechnik.

öle in viel kürzerer Zeit weit stärkeren Abfall zeigen, als jene der Leinöle. Damit hat Petruscheffski der Bilderpflege die so wichtigen Kenntnisse über den Altersschwund von Oelfarbenaufstrichen verschafft und das Schwundreißen der Mohnölfarben erklärt. Diese Verhältnisse studierten dann Täuber und A. Eibner weiter. Letzterer veröffentlichte die Ergebnisse in seinem Buche "Ueber fette Öele". Sie bestätigten die Tatsache, dass die mohnöartigen Öele bei der Verfilmung weit stärkeren chemischen Abbau erfahren als die leinöartigen. Hieraus ergibt sich eine Gefahr für ihre Anwendung als Farbenbindemittel, da dieser starke Abbau Veranlassung zur Volumveränderung der Farbaufstriche geben kann, die bis zum Reißen führen. Täuber¹²⁾ und Eibner¹³⁾ wiesen dann auch unabhängig voneinander nach, dass dieser Verwendungsnachteil der Mohnölfarben besteht, nachdem neben Petruscheffski auch die Farbenfabrik Schmincke u. Co.¹⁴⁾ schon früher bei Mohnölfarben Schwunderscheinungen und zu weiches Auftrocknen festgestellt hatte. Der erste Verwendungsnachteil ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mohnölfarben als Grundierungen die Frühsprungbildungen der Ueberstriche verursachen, während die Leinölfarbengrundierungen diesen Verwendungsnachteil nicht zeigen. Diese Frühsprünge unterscheiden sich von den Alterssprüngen oder Craqueluren dadurch, dass sie nur in den Übermalungen auftreten, also durch die Grundierung nicht hindurchgehen und dadurch, dass die Trennungsstellen hier viel breiter sind als bei den Alterssprüngen, derart, dass sie zu mehreren Millimeter breiten Rissen werden können. Diese Frühsprünge sind also auf den alten Oelbildern leicht von den Alterssprüngen unterscheidbar und sind Folgen der Verwendung von Mohnölfarben in der Grundierung. Um die Ursachen dieses Verwendungs-

12) Eibner: Fette Öele, S. 133.

13) " " " S. 378 ff.

14) Maltechnische Mitteil. d. Fa. Schmincke & Co., No.1.

fehlers des Monöles kennen zu lernen, wurde in der V.A. dieses Oel quantitativ untersucht. Hieraus entstanden die Arbeiten von Wibelitz¹⁵⁾ über die Konstitution und Zusammensetzung des Mohnöls und die von Bahrensfeld¹⁶⁾ über Sonnenblumenöl. Auf beide Arbeiten wird später näher eingegangen werden.

15) Diss. München 1924.
16) Diss. " 1922.

I. T e i l :

Darstellung der hochungesättigten Glyceride aus Mohnöl

mittels Bromierung.

G e s c h i c h t l i c h e s .

Gemessen am Stand der übrigen organischen Chemie ist die Fettanalyse noch sehr unvollkommen ausgebildet. Es ist bis jetzt zwar mit ziemlicher Genauigkeit möglich, den Gehalt eines Oeles oder Fettes an einzelnen Säuren zu bestimmen, aber selbst dieses Gebiet ist noch heiss umstritten. Klarheit wird erst bestehen, wenn alle jene Fragen gelöst sind, die mit der Natur und Umwandelbarkeit der isomeren ungesättigten Fettsäuren und ihrer Glyceride zusammenhängen. Handelt es sich darum in einem Oel die Gruppierung der Säuren innerhalb der mehrsäurigen Glyceride festzustellen, so ist dies in vielen Fällen noch unmöglich. Eine Standardmethode zur Glyceridbestimmung existiert noch nicht. Der Grund ist letzten Endes der, dass die in Betracht kommenden Säuren nahe verwandt sind.

Eine starke Verzögerung in der Erkenntnis der Glyceridnatur bildete bis um die letzte Jahrhundertwende die Ansicht, dass in der Natur nur einsäurige Glyceride vorkämen, nachdem Berthelot¹⁷⁾ 1858 das Glycerin als 3-wertigen Alkohol erkannt hatte. Berthelot¹⁸⁾ stellte zwar schon 1860 gemischtsäurige Glyceride synthetisch her und vermutete auch das Vorkommen solcher in der Natur, er drang aber damals mit seiner Ansicht nicht durch. Erst nahezu 50 Jahre später konnte die Richtigkeit seiner Auffassung exakt bewiesen werden.

In der Hauptsache waren es 3 Methoden, wonach in der Glyceridanalyse gearbeitet wurde:

- 1.) Die Ausfriermethode: Heise¹⁹⁾ isolierte damit Oleodistearin aus Mkanifett. Dies war das erste auf analytischen Wege dargestellte gemischtsäurige Glycerid. Mit

17) Ann. de chim. et de phys. (3) 52, 428, 452, (1858).

18) Chimie organique fondée sur la synthèse.

19) Chem. Rev. 6, 91.

dieser Methode kann man aber nur Glyceride isolieren, die viel gesättigte Fettsäuren enthalten.

2.) Die Elaidinierungsmethode: Lintner und Tomow²⁰⁾ stellten damit gemischtsäurige Glyceride dar, die immer Oelsäure enthielten. Jüngst hat J.P.K. van der Steur²¹⁾ festgestellt, dass auch die Linolsäure der Elaidinierung zugänglich ist. Die von ihm dargestellte elaidinierte Linolsäure hat einen F.P.: 28°. Durch Bestimmung der Jodkonstanten wurde sie als Transssäure erkannt. Wibelitz ist es nicht gelungen aus Mohnöl mittels Elaidinierung irgendwelche feste Abscheidung zu erhalten.

Diese beiden Methoden verlaufen nicht quantitativ und haben deshalb nur qualitative oder präparative Bedeutung.

3.) Die Bromierungsmethode: Diese verläuft zwar quantitativ, vorausgesetzt dass keine konjugierten Doppelbindungen vorliegen, aber inwiefern hier noch die Isomerieverhältnisse mitspielen, muss noch geklärt werden. Schon vor den Arbeiten von Heise und Tomow begannen Hehner und Mitchell²²⁾ Leinöl direkt zu bromieren. Sie erhielten ein Bromprodukt, das bei 144° schmolz, und glaubten einen einheitlichen Körper zu haben, während es aber ein Gemisch verschiedener Bromglyceride war. Infolge der Unmöglichkeit dieses Produkt zu reinigen, erfährt dieses Verfahren wenig Beachtung und wurde leider für lange Zeit wieder aufgegeben. Dagegen ging man nun wieder daran die freien Fettsäuren zu bromieren und hatte damit zunächst viel bessere Erfolge. Hier hatten schon O. Süßenguth²³⁾ 1865 und Hazura²⁴⁾

20) Diss. München 1914.

21) Chem. Umsch. 38, 117.

22) The Analyst. 23, (1893), 313.

23) Krit. Ztschr. f. Ch. (1865) 563.

24) Monatsh.f.Ch. (1887) 162.

wichtige Vorarbeit geleistet. Hehner und Mitchell²⁵⁾
führten nun diese Arbeiten fort, desgleichen Fahrion²⁶⁾
u.a.m., wobei als Untersuchungsobjekt fast ausschliess-
lich die Leinölsäuren fungierten. Mit Rollet und Erd-
mann-Bedford (1.c.) begann dann jener Streit um die
Isomeriefraage, der bis heute noch andauert. Ich werde
darauf in dem Abschnitt über die Isomerie der Linolsäure
zurückkommen.

Inzwischen war mittels anderer Methoden eine
Reihe paarig gemischter Glyceride aus Naturprodukten iso-
liert worden, sodass man mit Recht sagen konnte, dass bei
fetten Oelen das Auftreten dieser Glyceride die Regel sei,
während einsäurige zu den Seltenheiten gehörten.

Erst Eibner griff das Verfahren der direkten Oel-
bromierung wieder auf. Es gelang seinen Schülern Schmidin-
ger²⁷⁾, Widenmeyer²⁸⁾, Brosel²⁹⁾, Jung³⁰⁾ u.a. aus
Leinölen verschiedene Bromglyceride rein darzustellen.

Dass bei solchen Arbeiten das Mohnöl immer erst
in zweiter Linie zum Wort kam, ist klar. Wibelitz (1.c.)
begann herüber als erster zu arbeiten, doch sind seine
Erfolge nur als ein Anfang zu werten. Naturgemäss ist hier
die Abscheidung der Bromglyceride viel schwieriger als
beim Leinöl, weil das Mohnöl weniger ungesättigte Bestand-
teile enthält und die Linolensäure hier ganz fehlt.

Zur quantitativen Glyceridanalyse eignet sich
dieses Verfahren kaum, da zwar die Bromierung wohl quan-
titativ verläuft, aber die Bromprodukte sich in den mei-
sten Fettlösungsmitteln teilweise lösen. Dagegen kann man
wohl nach Eibner³¹⁾ die Abscheidung der Bromglyceride

25) The Analyst. (1898) 310.

26) Ztschr. f. angew. Ch. (1903) 1193.

27) Diss. München 1923.

28) " " 1925.

29) " " 1927.

30) " " 1929.

31) Chem. Umsch. 35, 162.

zur ungefähren Charakterisierung der Trockenenergie eines Oeles heranziehen, wobei auch der Bromgehalt zu berücksichtigen ist.

In letzter Zeit fand das Verfahren der direkten Oelbromierung weiteren Eingang. Suzuki und Yokoyama³²⁾ erhielten damit verschiedene Bromglyceride aus Lein-, Sojabohnen-, Seidenraupen- und Dorschleberöl. Die Reinheit der erhaltenen Produkte war aber teilweise nicht sehr gross, wie aus den Analysen hervorgeht. Inwieweit der Schmelzpunkt als Charakteristikum der Bromkörper angesehen werden kann, wird weiter unten behandelt werden.

E x p e r i m e n t e l l e s .

Die eben erwähnten Arbeiten von Wibelitz zeitigten ein Bromprodukt, das einen F.P. von 80° hatte und einen Bromgehalt von 49,5%. Eine genauere Untersuchung konnte Wibolitz nicht ausführen, weil die Ausbeute zu gering war und der Schmelzpunkt trotz mehrmaligem Umkristallisieren nicht stieg. Er vermutete das Vorhandensein von Mischkristallen. Er verwandte Petroläther als Bromierungsmedium und arbeitete im allgemeinen nach der Eibner-Muggenthalerschen Methode zur Bromierung freier Säuren. Seine Arbeiten hatten den Zweck zu ermitteln, ob das Hauptglycerid des Mohnöles ein gemischtes sei, wie es damals allgemein vermutet wurde. Eibner hielt Dilinolmonoölsäureglycerid für den höchstungesättigten im Mohnöl vorkommenden Bestandteil. Aber schon Wibelitz fand, dass wahrscheinlich auch Trilinolein vorkommt. Er konnte es aber nicht isolieren.

³²⁾ Ref. Chem. Umsch. 35, 292, 36, 171.

Für mich handelt es sich zunächst um die Frage, die Löslichkeitsbedingungen des zu erwartenden Bromglyceridgemisches zu studieren. Wibelitz verwandte zwar Petroläther, aber ich suchte vorerst noch ein geeigneteres Lösungsmittel zu finden. Ich stellte zunächst folgende Vorversuche an:

a.) 5 gr Mohnöl gelöst in 25 cc Aether. Temp.: 0°.

Es wurde mit unverdünntem Brom in Verlauf einer halben Stunde bis zur Rotfärbung bromiert.

Ergebnis: Geringe Mengen eines unfiltrierbaren Schleimes.

b.) 5 gr Mohnöl gelöst in 25 cc Chloroform. Temp. 0°, - 10°.

Unverdünntes Brom.

Ergebnis: Keinerlei Niederschlag.

c.) 5 gr Mohnöl in 25 cc Petroläther. Temp. 0°.

Unverdünntes Brom.

Ergebnis: Beträchtliche Mengen eines weissen Niederschlags, der aber beim Filtrieren sofort das Filter verstopft.

d.) Wie bei c.), aber bei einer Temp. von durchschnittlich - 13°. Ausserdem wurde eine Lösung von Brom in Petroläther angewandt, wobei 1 gr. Brom in 1 cc enthalten waren.

Ausführung: Ich arbeitete in Eis-Kochsalzmischung unter Turbinieren. Es fällt ein weisser, grobkörniger Niederschlag aus, der sich gut absetzt. Bei der später angewandten Menge von 20 gr Mohnöl liess ich das Brom im Verlauf 1 Stunde zufließen. Wenn die Bromfärbung nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehenlassen noch vorhanden war, setzte ich noch einige Tropfen Mohnöl zu, das bei weiterem Turbinieren die Lösung wieder entfärbte. Nun wurde rasch auf vorgekühltem Filter abgesaugt, mit Petroläther von - 13° nachgewaschen. Dabei ist schnellstes Arbeiten geboten, da der Bromkörper bei höherer Temp. rasch schmierig wird, das Filter verstopft und so eine Nachreinigung unmöglich macht.

Da sich bei einem Vorversuch mit Aether als Lösungsmittel ein geringer Bodenkörper gebildet hatte, löste ich das Produkt in Aether und kühlte auf -13° . Dabei fielen unwägbarere Mengen eines weisslichen Schlammes aus, der sehr schwierig zu filtrieren war und nach dem Trocknen einen F.P. von $115 - 120^{\circ}$ hatte. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Verunreinigung, vielleicht auch um etwas Linolsäuretetrabromid.

Der Aether wurde nun verdampft und die noch anhaftenden Reste Petroläther auf dem Wasserbad unter Darüberleiten von trockener Luft entfernt.

Angewandt: 20 gr Mohnöl.

Ausbeute: 10 - 11 gr Bromglycerid.

Eigenschaften: Unmittelbar nach dem Abfiltrieren weiss und körnig, aber bei Zimmertemperatur eine hellbraune, salbenartige Masse, in dünner Schicht durchsichtig, löslich in Aether, Chloroform, in heissem Petroläther ebenfalls in beträchtlicher Menge, unlöslich in Sprit.

Analyse:

Einwage: 0.1203 gr ergaben 0,1358 gr AgBr.

entspr. einem Bromgehalt von 49,17 %.

Molekulargewicht: (nach Rast).

0,0141 gr gelöst in 0,1330 gr Kampher ergaben eine Depression von $2,5^{\circ}$.

Daraus Mol.Gew.: 1695.

Angesichts der beträchtlichen Molekülgrösse und der dadurch bedingten geringen Depression ist dieser Bestimmung kein grosser Wert beizumessen. Immerhin entspricht das berechnete Mol.Gew. von 1750 ungefähr dieser Zahl.

Bei der mittleren Ausbeute von 55 % sind so ca. 25 - 27 % des Mohnöles als (bei tiefer Temp.) feste Bromglyceride erfasst worden. Eine partielle Verseifung hat nicht

stattgefunden, da die Bromglyceride vollkommen neutral reagierten.

Der Analysenwert von 49,17 % Brom stimmt nahezu mit dem von Wibelitz erhaltenen von 49,5 % überein. Dessen Bromglycerid war aber ein Pulver und erst nach mehrmaligem Dekantieren mit Petroläther aus dem rohen Bromprodukt erhalten. Infolge seiner geringen Ausbeute zieht Wibelitz daraus keine weitgehenden Folgerungen für die Konstitution des Mohnöles. Den auf Grund des Bromgehaltes sich errechnenden Gehalt an Trilinoleinbromid hält er zunächst für unwesentlich, kommt aber später rein rechnerisch zu dem Resultat, dass Trilinolein ein Bestandteil des Mohnöls sein müsse. Es gelang ihm aber nicht, diese Annahme durch die Darstellung des Trilinoleinbromids zu stützen.

Andere Möglichkeiten, die den unerwartet hohen Bromgehalt erklären:

- 1.) Anwesenheit von Linolensäure. Nach Hazura³³⁾ liefern Mohnöle 5 % der gesamten Fettsäuren an Hexabromid, nach Benedikt-Ulzer³⁴⁾ 4%, während Lewkowitsch³⁵⁾ Eibner-Muggenthaler³⁶⁾ und Wibelitz (i.c.) nach ihren neuesten Arbeiten die Abwesenheit der Linolensäure dargetan haben.
- 2.) Substitution von Brom. Ich konnte in der Tat eine geringe Bromwasserstoffentwicklung, auch bei sehr tiefen Temp. wahrnehmen. Diese unterblieb aber, als ich später einen Petroläther verwandte, der mit Brom gesättigt war. Ueberdies ist durch die Arbeiten von Ilhiney³⁷⁾, Hehner³⁸⁾ und Farnsteiner³⁹⁾ übereinstimmend zum Ausdruck gekommen, dass bei den angewandten tiefen Temp. eine Substitution nicht in Frage kommt.

Damit ergibt sich schon aus dieser Tatsache die Anwe-

33) Ztschr. f. angew.Ch. 1888, 1, 313.

34) Die Analyse d. Fette u. Wachse, 682.

35) Lehrbuch II, 59.

36) Farbenzeitung 18, S. 582:

37) Journ Americ. Soc. 1894, 16, 275; 21, 1084; 24, 1109.

38) The Analyst 1895, 20, 50.

39) Z.f.Unters. d. Nahr.u. Genussm. 1899, 2, 18.

senheit nicht unerheblicher Mengen von Trilinolein im Mohnöl.

Zusammenstellung der theoretisch möglichen aus Mohnöl erhältlichen Bromglyceridkombinationen:

<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;"></td> <td style="width: 33%; text-align: center;">ol</td> <td style="width: 33%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">gly</td> <td style="text-align: center;">linol</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">ol</td> <td></td> </tr> <tr> <td>M.G.:</td> <td style="text-align: center;"><u>1522</u></td> <td></td> </tr> <tr> <td>% Br.:</td> <td style="text-align: center;"><u>42,1</u></td> <td></td> </tr> </table>		ol		gly	linol			ol		M.G.:	<u>1522</u>		% Br.:	<u>42,1</u>		<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;"></td> <td style="width: 33%; text-align: center;">linol</td> <td style="width: 33%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">gly</td> <td style="text-align: center;">ol</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">linol</td> <td></td> </tr> <tr> <td>M.G.:</td> <td style="text-align: center;"><u>1680</u></td> <td></td> </tr> <tr> <td>% Br.:</td> <td style="text-align: center;"><u>47,6</u></td> <td></td> </tr> </table>		linol		gly	ol			linol		M.G.:	<u>1680</u>		% Br.:	<u>47,6</u>		<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;"></td> <td style="width: 33%; text-align: center;">linol</td> <td style="width: 33%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">gly</td> <td style="text-align: center;">stear</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">linol</td> <td></td> </tr> <tr> <td>M.G.:</td> <td style="text-align: center;"><u>1522</u></td> <td></td> </tr> <tr> <td>% Br.:</td> <td style="text-align: center;"><u>42,1</u></td> <td></td> </tr> </table>		linol		gly	stear			linol		M.G.:	<u>1522</u>		% Br.:	<u>42,1</u>	
	ol																																														
gly	linol																																														
	ol																																														
M.G.:	<u>1522</u>																																														
% Br.:	<u>42,1</u>																																														
	linol																																														
gly	ol																																														
	linol																																														
M.G.:	<u>1680</u>																																														
% Br.:	<u>47,6</u>																																														
	linol																																														
gly	stear																																														
	linol																																														
M.G.:	<u>1522</u>																																														
% Br.:	<u>42,1</u>																																														
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;"></td> <td style="width: 33%; text-align: center;">ol</td> <td style="width: 33%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">gly</td> <td style="text-align: center;">stear</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">ol</td> <td></td> </tr> <tr> <td>M.G.:</td> <td style="text-align: center;"><u>1206</u></td> <td></td> </tr> <tr> <td>% Br.:</td> <td style="text-align: center;"><u>26,6</u></td> <td></td> </tr> </table>		ol		gly	stear			ol		M.G.:	<u>1206</u>		% Br.:	<u>26,6</u>		<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;"></td> <td style="width: 33%; text-align: center;">ol</td> <td style="width: 33%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">gly</td> <td style="text-align: center;">ol</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">ol</td> <td></td> </tr> <tr> <td>M.G.:</td> <td style="text-align: center;"><u>1365</u></td> <td></td> </tr> <tr> <td>% Br.:</td> <td style="text-align: center;"><u>35,2</u></td> <td></td> </tr> </table>		ol		gly	ol			ol		M.G.:	<u>1365</u>		% Br.:	<u>35,2</u>		<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;"></td> <td style="width: 33%; text-align: center;">linol</td> <td style="width: 33%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">gly</td> <td style="text-align: center;">linol</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">linol</td> <td></td> </tr> <tr> <td>M.G.:</td> <td style="text-align: center;"><u>1838</u></td> <td></td> </tr> <tr> <td>% Br.:</td> <td style="text-align: center;"><u>52,2</u></td> <td></td> </tr> </table>		linol		gly	linol			linol		M.G.:	<u>1838</u>		% Br.:	<u>52,2</u>	
	ol																																														
gly	stear																																														
	ol																																														
M.G.:	<u>1206</u>																																														
% Br.:	<u>26,6</u>																																														
	ol																																														
gly	ol																																														
	ol																																														
M.G.:	<u>1365</u>																																														
% Br.:	<u>35,2</u>																																														
	linol																																														
gly	linol																																														
	linol																																														
M.G.:	<u>1838</u>																																														
% Br.:	<u>52,2</u>																																														

Wibelitz hielt es auf Grund des negativen Ausfalls der Elaidinierung für wahrscheinlich, dass das Dioleomonolinoleoglycerid im Mohnöl nicht oder nur in sehr geringer Menge vorkomme. Unter der Annahme, dass das Bromprodukt im wesentlichen nur aus den beiden Bromiden der höchstungesättigten Glyceride besteht, nämlich dem Dilinoleomonooleoglyceridbromid und dem Trilinoleinbromid errechnet sich folgende prozentuale Zusammensetzung:

$$52,5 - 52,2y + 47,6y = 49,17$$

$$52,2y + 47,6 - 47,6x = 49,17$$

$$y \text{ (Dilinoleomonooleoglyc.bromid)} = 65,87 \%$$

$$x \text{ (Trilinoleinbromid)} = 34,13 \%$$

Ungerechnet auf bromfreies Glycerid:

Dilinoleomonooleoglycerid:	<u>35,0</u> %
Trilinolein:	<u>16,4</u> %

Auf das Gesamtmochnöl bezogen, bei einer mittleren Ausbeute v. 53 %:

Dilinoleomonooleoglycerid:	<u>18,55</u> %
Trilinolein:	<u>8,7</u> %

Damit ist zunächst ein Minimalwert für den Gehalt an Trilinolein festgestellt. In Wirklichkeit wird der Gehalt noch etwas höher sein, da die Bromglyceride nicht quantitativ ausfallen. Ausserdem erhöht sich die Zahl auch dann noch, wenn man in dem Bromidgemisch ölsäurereichere Bromglyceride annimmt.

Es ergibt sich ferner, dass mittels der Bromierung ca. $\frac{1}{3}$ der gesamten Linolsäure und $\frac{1}{6}$ der Oelsäure als feste Bromglyceride erfasst worden sind. Untersuchung der flüssigen Bromglyceride s.u.!

Die Trennung des Rohproduktes in Fraktionen.

Wibelitz gelang eine Fraktionierung nicht. Deshalb dienten mir nur die an Leinölbromglyceriden gemachten Erfahrungen. Eibner-Schmidinger lösten in Tetralin und fällten mit Aceton. Widenmeyer extrahierte direkt mit Aceton.

- 1.) Lösen in Tetralin, fällen mit Aceton: Auch beim Abkühlen trat keinerlei Niederschlag auf.
- 2.) Fällten der Tetralinlösung mit Sprit: Es schied sich ein Öl ab, das selbst nach wechenlangem Stehen nicht fest wurde.
- 3.) Extraktion mit Sprit: Dabei gingen geringe Anteile mit brauner Farbe in Lösung, während der Rückstand sich nicht wesentlich verändert hatte.
- 4.) Ich versuchte durch Variierung der Darstellungsweise direkt ein höher schmelzendes Produkt zu bekommen und verfuhr dabei folgendermassen:

200 gr Mohnöl gelöst in 1 Ltr. Petroläther werden in Eis-Kochsalzmischung gekühlt und unter Turbinieren langsam bromiert. Es wurde nun 2 Mal mit tief gekühltem Petroläther dekantiert, wobei aber das überschüssige Brom nicht zu entfernen war. Das gesamte rohe, noch bromhaltige Bromglycerid wurde in Aether gelöst und im Scheidetrichter mit einer Lösung von Thiosulfat ausgeschüttelt. Dabei trat allerdings zunächst nachteilig auf, dass der freiwerdende Schwefel die ätherische Lösung milchig trübte und nur durch längeres Kochen mit Papierschnitzeln und Filtrieren zu entfernen war. Dieser Misstand konnte später dadurch vermieden werden, dass das Thiosulfat vorsichtig mit der ätherischen Lösung überschichtet und nicht geschüttelt wurde. Der Scheidetrichter wurde nur langsam umgeschwenkt. In kurzer Zeit ist das Brom restlos entfernt.

Wibelitz (1. c.) verwendete arsenige Säure, doch machte ich mit Thiosulfat bei richtiger Anwendung die besseren Erfahrungen.

Die ätherische Lösung wurde über Glaubersalz getrocknet, der Aether abgedampft und der Rückstand in der eben ausreichenden Menge Petroläther gelöst. Nach Abkühlen in Eis-Kochsalzmischung schied sich ein schneeweisses Produkt ab, das abgesaugt und mit kaltem Petroläther gewaschen wurde. Durch Evakuieren ist der anhaftende Petroläther sehr langsam zu entfernen, desgl. durch Stehenlassen an der Luft, jedoch bleibt immer noch eine geringe Klebrigkeit erhalten. Nach der Art, wie Schmidinger (1. c.) bei seinen Leinölbromglyceriden verfuhr, löste ich in Aether und fällte mit Sprit, wodurch ein grobkörniges, gut filtrierbares Produkt entsteht, das aber den Sprit ebenfalls sehr festhält.

Das so erhaltene Bromglycerid hatte nach der sehr langwierigen Vertreibung des Lösungsmittels einen F.P. von 75 - 78°. Bei einem Versuch, das Lösungsmittel auf dem siedenden

den Wasserbad zu entfernen, machte ich die Beobachtung, dass der F.P. sich verändert hatte, ohne dass eine Zersetzung zu bemerken war. Ich werde weiter unten auf diese merkwürdige Erscheinung zurückkommen.

Diese Umfällung wurde ein zweites Mal wiederholt und dabei ein Körper erhalten, der bei ca. 80° schmolz. Diese Stufe unterzog ich wiederum einer eingehenderen Untersuchung.

Bromgehalt des bei 80° schmelzenden Bromglycerids:

0,1101 gr Bromglycerid ergaben	0,1332 gr AgBr:	51,50 % Br ₂
0,1186 " " "	0,1433 " "	: 51,42 % Br ₂
	Mittel:	<u>51,46 % Br₂</u>

Merkwürdig ist zunächst, dass ich nun ein Bromglycerid in Händen hatte, das fast den gleichen F.P. wie ein von Wibelitz (1.c.) dargestelltes aufwies, dass es sich aber durch einen um 2 % höheren Bromgehalt davon unterschied. Wie ich später näher ausführen werde, halte ich diese Erscheinung durch die Isomerie der Linolsäure bedingt und in unserem Fall durch die veränderte Darstellungsweise.

Aus dem Bromgehalt errechnet sich folgende Zusammensetzung:

Dilinolemonoooleglyceridbromid:	16,3 %
Trilinolein:	83,7%

Weitere Fraktionierung:

Mittels der Trennung durch Aether-Alkohol konnte ich keine wesentliche Fraktionierung des Bromkörpers mehr erreichen. Ich fand aber schliesslich im Benzol das geeignete Lösungsmittel. Das Bromglycerid wurde in der ausreichenden Menge Benzol gelöst und mit Sprit bis zum eben beginnenden Niederschlag versetzt, dann einen Tag sich selbst überlassen. Später fand ich folgende Arbeitsweise als die günstigste: Man löst in über-

schüssigem Benzol, versetzt mit Sprit, wobei keine Fällung auftreten darf, und leitet trockene Luft durch. Infolge des bei gew. Temp. höheren Dampfdrucks des Benzols verdunstet dieses rascher und lässt ganz langsam das Bromglycerid ausfallen. Man kann die Fällung in jedem Augenblick unterbrechen, während bei der direkten Zugabe von Sprit immer noch nach einiger Zeit Fällung erfolgt.

Der Niederschlag hatte nach mehrtägigem Trocknen im Exsikkator einen F.P. von 91° , der sich beim 2. Schmelzen änderte.

Analyse:

Bromgehalt:

0,1261 gr	ergaben	0,1530 gr AgBr	entspr.:	51,83 % Br ₂
0,1462 "	"	0,1785 "	"	: 51,95 % Br ₂

Verbrennung:

4,350 mg Subst.:	2,065 mg H ₂ O,	5,985 mg CO ₂
Gefunden:	5,31 % H ₂	37,54 % C
Ber.f. C ₅₇ H ₉₈ O ₆ Br ₁₂ :	5,33 % "	37,21 % C, 52,18 % Br ₂

Bromgehalt des Filtratrückstandes: (F.P. 65°).

0,1790 gr ergaben 0,2072 gr AgBr entspr.: 49,26 % Br₂

Der Niederschlag mit 51,95 % Br₂ bewegt sich innerhalb der Fehlergrenze für Trilinoleinbromid. Auch bei späteren Versuchen konnte ich keinen Körper mit einem höheren Bromgehalt bekommen. Wir können deshalb den zuletzt dargestellten Körper als nahezu reines Trilinoleinbromid bezeichnen.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen hat sich folgende Darstellung der Bromglyceride als am günstigsten erwiesen:

Die Ansätze mit 200 gr Mohnöl gaben relativ schlechte Ausbeuten, da bei so grossen Mengen eine entsprechende Kühlung

nur sehr schwer durchführbar ist. Ich bromierte deshalb eine Lösung von 50 gr Mohnöl in 500 cc Petroläther im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunden mit einer Lösung von Brom und Petroläther bis zur Gelbfärbung. Darauf liess ich absitzen und dekantierte mehrere Male mit Petroläther, wobei weniger das überschüssige Brom als die flüssigen Bromglyceride entfernt werden. Nun wird rasch abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen und in einem Kolben mit Alkohol bis zum völligen Verschwinden der Bromfarbe dekantiert, was rasch geschehen ist. Dann wird wieder abgesaugt. Das so erhaltene Produkt ist grobkörnig, aber klebrig und hat folgenden Bromgehalt, der bei gleicher Arbeitsweise immer gleich blieb:

Bromgehalt:

0,2768 gr ergaben 0,3240 gr AgBr entspr.: 49,80 % Br₂

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

Trilinoleinbromid:	<u>47,8 %</u>
Dilinoleomonooleoglyceridbromid:	<u>52,2 %</u>

Bei sämtlichen Operationen ist Erhitzen zu vermeiden, nicht wegen der Gefahr der Zersetzung, sondern weil die Bromglyceride bei höherer Temp. sich umlagern (Isomerie!)

Die Ausbeute ist merkwürdig wechselnd, was sich auch im Bromgehalt ausdrückt. Ich habe die Erfahrung gemacht, dass zu langsames Bromieren die Ausbeute wesentlich verschlechtert, ebenso ein Reinigen im siedenden Petroläther. Dabei entstehen immer grosse Mengen öliger Nebenprodukte.

Auf Grund der normal beobachteten Ausbeuten dürfte sich der oben berechnete Gehalt an Trilinolein im Mohnöl von 8,7 % auf ca. 13 - 15 % erhöhen.

Die petrolätherlöslichen Mohnölbromglyceride.

Der Bromüberschuss im Filtrat von den festen Mohnölbromglyceriden wurde in der oben angegebenen Weise mittels Thiosulfat entfernt, neutralgewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Durch längeres Evakuieren, wurde das Lösungsmittel entfernt. ⁴⁰⁾ Brosel fand bei den flüssigen Leinölbromglyceriden, dass sie beim Erhitzen auf dem Wasserbad sich zersetzten, ebenso durch Stehen an der Luft schon nach 8 Tagen sich dunkel färbten. Ich konnte bei den Mohnölbromglyceriden diese Feststellung nicht machen. Noch nach 3/4 Jahren hatten die flüssigen Bromglyceride dieselbe Farbe und dieselbe Konsistenz. Ich versuchte daraus noch feste Anteile zu isolieren. Zu dem Zwecke löste ich in Petroläther und fällte einen kleinen Teil mit Sprit aus. Es war aber auch nach restloser Entfernung des Lösungsmittels nur ein ziemlich viscoses, gelbes Oel erhältlich, das sich auch nach langem Kochen auf dem Wasserbad in keiner Weise veränderte.

Bromgehalt:

0,2910 gr ergaben 0,2722 gr AgBr entspr.: 39,81 % Br₂

Dieser Bromgehalt liegt zwischen jenem eines bromierten Dioleomonolinoleoglycerids und dem des Trioleinbromids. Wenn auch Wibelitz (1.c.) es für unwahrscheinlich hält, dass grössere Mengen dieser beiden Glyceride im Mohnöl vorkommen, so handelt es sich bei diesen flüssigen Bromiden doch zweifellos um ölsäurehaltige. Da sie für die maltechnischen Eigenschaften des Mohnöles von geringer Bedeutung sind, wurden sie nicht näher untersucht.

40) Diss. München 1927.

Das Verhalten der Bromglyceride beim Schmelzen.

Wie schon kurz erwähnt, gaben alle Bromglyceride aus Mohnöl, die dadurch hergestellt wurden, dass in keiner Phase erhitzt wurde, einen veränderlichen Schmelzpunkt. Zwar schreibt Wibelitz (1.c.), dass bei öfterem Umkristallisieren (?) seines bei 80° schmelzenden Bromglycerides der F.P. immer konstant geblieben sei. Ich konnte diese Erfahrung nicht bestätigen.

1.) Schmelzgrenze des Bromgl. mit dem Br-gehalt 51,5 %:

- a) 1. Schmelzen: 78 - 80°. Trübe Flüssigkeit, die bei 105° spontan klar wird.
- b) 2. Schmelzen: Sintern ab 55°, flüssig: 72°, klar: 117°.
- c) Der Körper wurde 1/4 Stunde auf ca. 120° erhitzt. Es entstand dabei ein zäher, nach dem Erkalten jedoch pulverisierbarer Körper, der bei 93° zu einer klaren Flüssigkeit schmolz, nachdem er zuvor etwas zu sintern begonnen hatte.
- d) Es wurde kurze Zeit auf 150° erhitzt. Die Erscheinungen waren gegenüber c) unverändert.

Um zu sehen, ob und inwieweit Zersetzung eingetreten war, bestimmte ich den Bromgehalt und die Säurezahl:

Bromgehalt:

0,1307 gr ergaben 0,1586 gr AgBr entspr.: 51,64 % Br₂

Säurezahlen:

vor dem Schmelzen:

1,4759 gr verbr. 0 cc n/2 KOH, entspr. : S.Z.: 0
0,3696 gr verbr. 0 cc n/2 KOH, entspr. : S.Z.: 0

nach dem Schmelzen:

1,3014 gr verbr. 0 cc n/2 KOH, entspr. : S.Z.: 0
1,7285 gr verbr. 0 cc n/2 KOH, entspr. : S.Z.: 0

Eine Gewichtsabnahme hatte ebenfalls nicht stattgefunden.

2.) Schmelzgrenze des Bromgl. mit dem Br-gehalt 51,9 %:

- a) 1. Schmelzen: 93° .
- b) 2. Schmelzen: Sintern bei 75° , Schmelzen bei 85° .
- c) Der Körper wurde $1/4$ Stunde auf 125° erhitzt:
Schmelzen bei 104° zu einer klaren Flüssigkeit,
nachdem kurz vorher das Sintern begonnen hatte.
Aussehen des ungeschmolzenen Körpers wie vorher.
Die chemischen Eigenschaften waren ebenfalls un-
verändert. Keine Gewichtsabnahme.

Aus der Tatsache, dass bei gleichbleibenden chemischen und physikalischen Konstanten der Schmelzpunkt dieses Bromglycerides sich verändert, ergibt sich, dass eine intramolekulare Veränderung stattgefunden haben muss. Wahrscheinlich hängt dies mit den Isomerisationserscheinungen der Linolsäure zusammen. Das merkwürdige ist, dass die freie Tetra-bromlinolsäure diese Erscheinung nicht zeigt. Durch das Schmelzen ist ein Körper entstanden, der einen höheren Schmelzpunkt als das ursprüngliche Produkt hat. Das Sintern ist dabei wohl eine Nebenerscheinung und hängt vielleicht damit zusammen, dass die Reaktion unvollkommen verlaufen ist. Durch den höheren Schmelzpunkt wird ausgedrückt, dass ein energieärmeres Produkt entstanden ist.

Unter der Annahme von Rollet's Theorie (1.c.), wonach die Linolsäure beim Bromieren isomerisiert wird, lässt sich dieses seltsame Verhalten vielleicht folgendermassen erklären:

Bei der Bromierung der freien Linolsäure entsteht als eines der Endprodukte α -Linolsäuretetrabromid. Dies ist die energieärmste Stufe aller bekannten Linolsäurebromide.

Man kann nun annehmen, dass diese Stufe nicht durch einfache Anlagerung von Brom, sondern erst durch eine oder mehrere sterische Umlagerungen erreicht wird. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die energiereichste Linolsäure das energieärmste Bromid liefert, also nach den heutigen Anschauungen aus der cis-cis eine trans-trans-Form wird. Durch die Glyceridbindung ist nun die Linolsäure in ihrer Bewegungsfreiheit gehemmt, sie kann nicht mehr alle Phasen bis zu dem energieärmsten Endpunkt durchlaufen. Schmilzt man nun das Bromglycerid, so erhält dadurch das Molekül wieder mehr Energie, es wird beweglicher und führt den Prozess fort, den die Linolsäure in Freiheit in einem Zuge durchläuft. Ob im Glyceridverband eine andere Säure vorliegt, wie bei der Verseifung des Mohnöls bei der Temperatur von 80°, oder durch die Wirkung des Alkalis bereits umgelagert wird und deshalb sich bei der Bromierung anders verhält, wird in dem Abschnitt: Isomerie der Linolsäure durch Bromieren fermentativ dargestellter Mohnölsäuren untersucht.

Jedenfalls haben obige Versuche folgendes gezeitigt:

- 1.) Die Bromierung der Mohnölglyceride verläuft anders als die der freien Linolsäure. Durch Schmelzen können die Mohnölglyceridbromide in energieärmere Produkte umgewandelt werden. Ein Anhaltspunkt, dass man diese Umwandlung wieder rückgängig machen kann, ist bis jetzt noch nicht gegeben.
- 2.) Der Schmelzpunkt für die Mohnölbromglyceride kann nicht als Charakteristikum angeführt werden, sondern hängt von ihrer Behandlung ab. Vielleicht gilt dies auch von den Bromglyceriden anderer, auch linolensäurehaltiger Öle.

Jung⁴¹⁾ findet als F.P. für Dilinolenmonolinolsäureglyceridbromid 118 - 120°, während ihn Brossl (1.c.) mit 143 - 144° angibt. Suzuki und Yokoyama⁴²⁾ isolierten aus Lein- und Sojabohnenöl Dilinolenmonoölsäurebromglycerid. Sie erhielten ein Öl, ich dagegen aus Sonnenblumenöl (s.u.) eine Paste. Hier wäre allerdings noch einzuwenden, dass es sich um eine andere Linolsäure handelt.

Entbromung von Bromglyceriden aus Mohnöl.

Die Entbromung von Bromglyceriden ist erst sehr spät in zufriedenstellender Weise gelungen. Während die Entbromung mit Zinkstaub-Alkohol die freien bromierten Säuren glatt entbromt, führt diese Methode bei Bromglyceriden nicht zum Ziel.

Ad. Grün⁴³⁾ fand 1916 die Methode mit Acetessigester und Kaliumjodid, welche zwar quantitativ entbromt, aber sehr umständlich ist und noch andere Mängel hat. Erst Jung (1.c.) gab eine sehr einfache Entbromungsart an, indem er statt des Alkohols Aceton anwandte. Zwar war sie erst an Leinölbromglyceriden erprobt worden, doch sind die Bromglyceride des Mohnöls ja analog zusammengesetzt.

Nach dieser Methode versuchte ich zunächst das Mohnölbromglycerid mit 49,8 % Brom zu entbromen und verfuhr dabei folgendermassen:

9 gr Bromglycerid wurden 8 Stunden am Rückflusskühler mit 90 gr Aceton und 8 gr Zinkstaub erhitzt. Hierauf wurde die Lösung filtriert und eingeengt, bis sich ein gelbes Öl abschied, dieses wurde im Scheidetrichter von der darunterste-

41) Diss. München 1929.

42) Ref. Chem. Umsch. 35, 292.

43) Zeitschr. f. angew. Chem. (1916) 29, 37 - 39, 46 - 48.

henden Flüssigkeit getrennt, in Petroläther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die Lösung über Glaubersalz getrocknet. Darnach wurde der Petroläther durch Evakuieren bei 50° vertrieben. Es blieben ca. 3 gr eines gelben, leicht beweglichen Oeles zurück, das äusserlich wie Mohnöl aussah und einen angenehmen, öligen Geruch hatte. Der Rückstand aus der Acetonlösung war viel dunkler und hatte einen eigenartigen stechenden Geruch.

Das Oel gab mit Kupferdraht noch schwache Halogenreaktion. Deshalb wurde zur Kontrolle eine Br-Bestimmung ausgeführt.

Bromgehalt:

0,2837 gr ergaben 0,0062 gr AgBr entspr. : 0,09 % Br₂

Säurezahl:

0,4387 gr verbr. 0,58 cc n/10 KOH, S.Z. : 7,4
1,0376 gr verbr. 1,41 cc n/10 KOH, S.Z. : 7,6 7,5

Verseifungszahl:

0,4387 gr verbr. 15,0 cc n/10 KOH, V.Z. : 191,5 190,9
1,0376 gr verbr. 36,2 cc n/10 KOH, V.Z. : 190,2

Jodzahl:

0,2276 gr verbr. 27,8 cc n/10 Jlg., J.Z. : 155,1
0,1345 gr verbr. 16,3 cc n/10 Jlg., J.Z. : 153,8 154,5

Bei dem Bromgehalt des Bromglycerides von 49,8 % würde dem entbromten Produkt eine ungefähre Jodzahl von 160 entsprechen.

Rhodanzahl:

Um zu kontrollieren, ob die aus dem Bromgehalt sich errechnende Menge an Linol- und Oelsäure stimmt, wurde die Bestimmung der Rhodanzahl ausgeführt:

Rhodanzahl:

0,1908 gr verbr. 12,5 cc n/10 Jlg., Rh.Z. : 83,2
0,1269 gr verbr. 8,5 cc n/10 Jlg., Rh.Z. : 85,0 84,1

Unter Anwendung der von Kaufmann⁴⁴⁾ angegebenen Formeln errechnet sich die Zusammensetzung des Glycerides wie folgt:

Gesätt. Säuren: 100 - 1,158 Rh.Z. = 2,5 %
Oelsäure: 1,162 (2 Rh.Z. - J.Z.) = 15,9 %
Linolsäure: 1,154 (J.Z. - Rh.Z.) = 81,2 %

Die Rhodanzahl bestätigt also unsere Berechnungen, nach welchen Linol- und Oelsäure ungefähr im Verhältnis 5 : 1 vorhanden sein müssen.

Aus den Kennzahlen, die denen eines Gemisches aus ungefähr gleichen Teilen von Trilinolein und Dilinoleomonooleoglycerid entsprechen, ersehen wir, dass die Entbromung in der beabsichtigten Weise stattgefunden hat.

Auf analoge Weise wurde das Bromglycerid mit dem Bromgehalt 51,95 % entbromt. Es resultierte ein angenehm riechendes, gelbes Oel mit folgenden Kennzahlen:

Jodzahl:

0,0960 gr verbr. 12,77 cc n/10 Jlg., J.Z. : 168,9
0,1992 gr verbr. 26,30 cc.n/10 Jlg., J.Z. : 167,3 168,1

Versifungszahl:

0,1556 gr verbr. 5,22 cc n/10 KOH, V.Z. : 188,0
0,1432 gr verbr. 4,83 cc.n/10 KOH, V.Z. : 188,8 188,4

Die theoretische Jodzahl für Trilinolein ist 173,5.

Damit ist in fast reinem Zustand zum ersten Male auf analytischem Wege Trilinolein dargestellt. Der synthetische Weg ist schon früher besprochen worden. Jung (l.c.) erhitzte

44) Ber. 59, 1390, (1926).

einfach Linolsäure mit Glycerin im Vakuum auf 170 bzw. 210°. Er erhielt jedesmal ein rotbraunes Öl, dessen Analyse teilweise auf ein Di- und ein Monoglycerid stimmte. Guido Izar⁴⁵⁾ stellt aus Kaliumlinoleat und Trichlorhydrin ein Trilinolein dar, wobei er ein rötliches Öl erhielt. Er hat diesen Körper aber anscheinend nicht analysiert, sodass wohl anzunehmen ist, dass kein Triglycerid vorlag.

Zusammenfassend ist noch folgendes zu bemerken:

Durch die Bromierung und Entbromung ist zweifellos eine Verbesserung der maltechnischen Eigenschaften des Mohnöles erreicht worden, oder besser gesagt eine Steigerung der Trockenenergie. Wie wir im maltechnischen Teil sehen werden, ist mit dem Steigen der Jodzahl auch eine Steigerung der schlechten Eigenschaften verbunden. Die hochungesättigten Glyceride des Mohnöles zeigen typisch leinölartigen Charakter, sie gilben und hauten. Da ausserdem dies Verfahren zur Verbesserung von Mohnöl infolge seiner hohen Kosten praktisch niemals in Frage kommt, so haben diese Arbeiten nur theoretisches Interesse. Wir haben die Jodzahl des Mohnöls von 139 auf 168, also um 29 Einheiten erhöht und können so unter Verwendung der einzelnen Zwischenstufen und der analogen Arbeiten über das Sonnenblumenöl eine grosse Reihe von Glyceriden studieren, die im wesentlichen nur Linol- und Oelsäure enthalten. Eine andere Frage ist allerdings die, inwiefern die entbromten Glyceride den Naturprodukten entsprechen, da nach der Erdmannschen Theorie (i. c.) beim Entbromen Isomerisation auftritt. Dass dasselbe auch beim Bromieren der Fall zu sein scheint, haben wir an den veränderlichen Schmelzpunkten beobachtet.

45) Biochem. Ztschr. 60, 322.

II. T e i l :

Darstellung der hochungesättigten Glyceride aus Sonnen-

blumenöl mittels Bromierung.

Als Farbenbindemittel hat das Sonnenblumenöl nur in Russland eine gewisse Bedeutung. In maltechnischer Hinsicht ist es infolge seiner geringen Bedeutung nur unvollkommen untersucht. Die Arbeiten von Holde⁴⁶⁾, Andés⁴⁷⁾ und Petrow⁴⁸⁾ widersprechen sich in vielen Punkten wesentlich. Erst 1922 erstellte Bahrensfeld (1.o.) zum ersten Mal eine quantitative Analyse und legte dadurch den Grundstock für eine systematische wissenschaftliche Bearbeitung. Ueber die Konstitution der Glyceride bestehen bisher nur Vermutungen, jedenfalls war von vornherein klar, dass hochungesättigte Glyceride in bedeutend geringerer Menge als im Mohnöl vorkommen mussten, was aus dem kleineren Gehalt an Linolsäure und der dadurch bedingten geringen Trockenenergie hervorgeht. Sonnenblumenöl enthält nur 46,3 % Linolsäure gegenüber 58 % des Mohnöls. Bei einer Bromierung waren deshalb entweder geringere Mengen hochungesättigter Glyceride wie beim Mohnöl oder solche mit einer geringeren Trockenenergie zu erwarten.

Es wurde analog wie bei der Mohnölbromierung verfahren. Zur Anwendung kam ein in der Versuchsanstalt kalt geschlagenes Oel mit folgenden Kennzahlen:

Jodzahl:

0,1721 gr verbr. 17,0 cc n/10 Jlg., J.Z. : 125,1 125,0
0,1765 gr verbr. 17,4 cc n/10 Jlg., J.Z. : 124,9

Säurezahl:

2,6578 gr verbr. 0,57 cc n/2 KOH, S.Z. : 5,78 5,74
2,9902 gr verbr. 0,63 cc n/2 KOH, S.Z. : 5,69

Verseifungszahl:

2,6578 gr verbr. 17,85 cc n/2 KOH, V.Z. : 188,9 189,4
2,9902 gr verbr. 22,24 cc n/2 KOH, V.Z. : 189,9

46) Mitt. d. techn. Vers.Anst., Berlin 1894, 12, 36.
47) Chem. Ev. 1909, 16, 275.
48) Seifens.ztg. 1906, 33, 921.

Bromierung.

20 gr Sonnenblumenöl in 200 cc Petroläther wurden mit verdünntem Brom behandelt. Es entstand ein sehr feiner Niederschlag der sich auch bei längerem Stehen nur sehr unvollkommen absetzte, aber doch ziemlich leicht filtrierbar war. Der Rückstand wurde dann mit kaltem Petroläther nachgewaschen, und zur Entfernung des Broms mehrere Male mit Sprit dekantiert. Dabei wurde beobachtet, dass eine nicht unbeträchtliche Menge im Sprit gelöst blieb. Es resultierte ein schneeweisser Körper, der sich äusserlich von den aus Mohnöl dargestellten Bromglyceriden durch nichts unterschied. Die Ausbeute ist sehr wechselnd. Später wurde von 50 gr Sonnenblumenöl ausgegangen und dabei meist 10 - 12 gr Bromglyceride erhalten.

Bromgehalt:

0,2072 gr ergaben 0,2270 gr AgBr, entspr. : 46,62 % 46,61%
0,3006 gr ergaben 0,3292 gr AgBr, entspr. : 46,60 % 46,61%

Der Bromgehalt ist also um rund 3% niedriger als bei den rohen Mohnölbromglyceriden. Er liegt zwischen den Werten eines bromierten Dilinolmonoölsäureglycerides und dem des Diölinolinsäurebromglycerides. (47,6, bzw. 42,1 % Br₂).

Schon diese Zahl deutet darauf hin, dass wir es wahrscheinlich in der Hauptsache im Sonnenblumenöl mit einem Dilinolmonoölsäureglycerid als höchstungesättigten Bestandteil zu tun haben.

Fraktionierung:

Bei einem Vorversuch: Lösen in der eben ausreichenden Menge Benzol und Zusatz von Petroläther lieferte keine Fällung. Nach wochenlangem Stehen hatten sich geringe Mengen eines weis-

sen Niederschlages ausgeschieden, die neutral reagierten und gerade zu einer Brombestimmung ausreichten.

Bromgehalt:

0,0250 gr ergaben 0,0302 gr AgBr, entspr. : 51,41 % Br₂

Es kann sich hier ähnlich wie im Mohnöl nur um einen zum grössten Teil aus Trilinoleinbromid bestehenden Körper handeln, dessen Vorkommen nun auch im Sonnenblumenöl feststeht. Bei der angewandten Menge von ca. 1 gr Rohbromglycerid macht er ungefähr 2,5 % aus (als Bromid gerechnet). Im Sonnenblumenöl kommen deshalb wahrscheinlich ca. $\frac{1}{2}$ % Trilinolein vor.

Ein Teil des Rohbromglycerides wurde nun in der bereits vom Mohnöl her bekannten Weise in Benzol gelöst und mit Sprit versetzt. Beim Durchleiten von trockener Luft fällt zunächst ein Oel aus, das nach einigen Tagen zu einer weissen Masse erstarrt. Die Trocknung geschah in der üblichen Weise.

Bromgehalt:

0,2318 gr ergaben 0,2605 gr AgBr, entspr. : 47,83 % Br₂

Dieser Wert entspricht fast dem theoretischen für Dilinolmonocölsäurebromglycerid (47,6 %). Der Ueberschuss ist erklärlich durch den oben erwähnten geringen Gehalt am Trilinoleinbromid. Dieses Produkt wurde noch einmal derselben Fraktionierung unterworfen:

Bromgehalt:

0,4092 gr ergaben 0,6429 gr AgBr, entsprechend: 48,14 % Br₂

Der Bromgehalt ist noch um etwas gestiegen. Da wir aber das Verhalten des Trilinoleinbromids schon aus analogen Untersuchungen über Mohnöl kennen, interessiert uns hier vor allem das Produkt mit dem Bromgehalt 47,8 %, das ungefähr einem Dilinoleinmonocölsäurebromglycerid entspricht. Ausserdem wäre es ein fast aussichtsloses Unterfangen, zu versuchen, reines Trilinoleinbromid aus Sonnenblumenöl darzustellen.

Suzuki und Yokoyama⁴⁹⁾ beschreiben das Dilinoleinmonocölsäurebromglycerid, das sie aus Lein- bzw. Sojabohnenöl herstellten, als ein Öl, während ich eine weisse, klebrige aber feste Masse erhielt.

Entbromung der Sonnenblumenölbromglyceride.

Die Entbromung wurde ganz analog den schon früher beim Mohnöl angewandten Methoden ausgeführt. Eine Besonderheit gegenüber dem Mohnöl konnte nicht beobachtet werden.

1.) Bromglycerid m. 47,8 % Brom: Das entbromte Produkt unterscheidet sich äusserlich nicht von Sonnenblumenöl.

Jodzahl:

0,1638 gr verbr.	18,75 cc n/10 Jlg.,	J. Z. : 145,5	<u>146,3</u>
0,2153 gr verbr.	24,9 cc n/10 Jlg.,	J. Z. : 147,0	
		berechnet:	145,7

Säurezahl:

0,3188 gr verbr.	0,05 cc n/2 KOH,	S. Z. : 4,5	<u>4,3</u>
0,3478 gr verbr.	0,05 cc n/2 KOH,	S. Z. : 4,1	

Verseifungszahl:

0,3188 gr verbr.	2,16 cc n/2 KOH,	V. Z. : 189,8	<u>190,4</u>
0,3478 gr verbr.	2,37 cc n/2 KOH,	V. Z. : 191,0	

49) Ref. Chem. Umsch. 35, 292.

2.) Bromglycerid m. 46,6 % Brom:

Jodzahl:

0,1564 gr verbr.	16,65 cc n/ 10 Jlg., J.Z.	: 135,1	
0,1342 gr verbr.	14,20 cc n/ 10 Jlg., J.Z.	: 134,4	<u>134,7</u>
	berechnet:	138,5	

Verseifungszahl:

0,5786 gr verbr.	3,92 cc n/2 KOH., V.	Z. : 190,3	<u>190,8</u>
0,4433 gr verbr.	3,02 cc n/2 KOH., V.	Z. : 191,3	

Wir haben nun aus Mohn- und Sonnenblumenöl zusammen folgende Glyceride zur Verfügung:

	Jodzahl:
Sonnenblumenöl, natürlich:	125,0
aus Sonnenblumenölbr.gl.m. 46,6 % Brom:	134,7
Mohnöl natürlich:	139,3
aus Sonnenblumenölbr.gl.m. 47,8 % "	146,3
aus Mohnölbromglycerid m. 49,8 % "	154,5
aus Mohnölbromglycerid m. 51,95 % "	168,1

Sämtliche hier angeführten Glyceride, bezw. Oele setzen sich in der Hauptsache aus Linol- und Oelsäure zusammen. Im maltechnischen Teil wird zu untersuchen sein, in welcher Weise mit der zunehmenden Jodzahl die Eigenschaften sich ändern, vor allem, ob das Trilinolein, das fast die Jodzahl eines Leinöles hat, sich von einem solchen wesentlich unterscheidet, oder ob ein gradueller Uebergang von den Mohnölglyceriden zum Leinöl besteht. Eine technische Bedeutung hat diese Art der Erhöhung der Trockenenergie des Mohnöles nicht, da die Operationen zu langwierig und vor allem viel zu teuer sind.

Versuch einer Trennung von Mohnöl in verschieden stark ungesättigte Fraktionen mittels Extraktion mit Alkohol-Petroläther.

Da es möglich war, Bromglyceride, bezw. deren Lösungen durch Fällen mit Sprit in Fraktionen mit höherem und niedrigerem Bromgehalt zu trennen, so versuchte ich dasselbe auch beim frischen Oel.

Jodzahl: (vom angewandten Mohnöl).

0,1449 gr verbr. 15,85 cc n/10 Jlg., J.Z. : 139,0
0,1781 gr verbr. 19,57 cc n/10 Jlg., J.Z. : 139,5 139,3

Das Mohnöl wurde im gleichen Volumen Petroläther gelöst und versucht das Oel mit Sprit langsam auszufällen. Dabei stellte ich fest, dass der Sprit sich nicht mit der Lösung vermischte, sondern sich darüber absetzte, wobei selbst nach wiederholtem Durchschütteln die Volumina der beiden Flüssigkeiten gleich blieben. Der Sprit nahm lediglich eine schwach gelbliche Färbung an. Nach öfterem Ausschütteln mit frischem Sprit, trennte ich die beiden Flüssigkeiten, verdampfte den Petroläther und entfernte den letzten Rest im Vakuum auf dem Wasserbade. Der Rückstand hatte folgende

Jodzahl:

0,2233 gr verbr. 24,5 cc n/10 Jlg., J.Z.: 139,4 139,5
0,2193 gr verbr. 24,1 cc n/10 Jlg., J.Z.: 139,6

Da sich die Jodzahl gegenüber dem frischen Mohnöl nicht geändert hatte, scheint eine Fraktionierung auf diese Weise nicht möglich zu sein.

III. T e i l :

Ueber die Isomerie der Lincisäure.

In der Natur ist bis vor kurzem nur eine flüssige 9,12-Linolsäure bekannt gewesen, deren Einheitlichkeit aber noch nicht feststeht. Ein künstliches geometrisches Isomeres stellt die von van der Steur (1.c.) hergestellte elaidinierte Linolsäure dar. Ortsisomere Säuren, ebenfalls alle künstlich erhalten, sind nur in der Form von 9,11-Linolsäuren bekannt. So hat Smit⁵⁰⁾ aus Rizinolein- und Rizinelaidinsäure 2 feste 9,11-Linolsäuren vom F.P.: 54° und 56°, sowie 2 verschiedene flüssige dargestellt.⁵¹⁾ Boeseken und v.Krimpen erhielten durch Hydrierung von Elaeostearinsäure ebenfalls eine 9,11-Linolsäure. Ausserdem gehört noch hierher die Scheibersche Säure, der Hauptbestandteil des Scheiberschen Kunstöls.

Seit dem nun schon über 20 Jahre zurückliegenden Streit Erdmann-Bedford (1.c.) gegen Rollet (1.c.), der mit seltener Heftigkeit geführt wurde, ist die Isomeriefrage der ungesättigten Fettsäuren immer aktuell geblieben. Man kann sagen, dass es darüber eben so viele Meinungen gibt wie Autoren. Wie bekannt nahmen Erdmann-Bedford an, dass bei Bromierung keine Isomerisation eintrete, dagegen bei der Entbromung. Dem gegenüber nimmt Rollet an, dass in den natürlichen Ölen nur einheitliche Säuren vorkämen, die erst bei der Bromierung isomerisiert würden. Beide Autoren sind im Laufe der Jahre einer heftigen Kritik ausgesetzt gewesen. In doppelter Hinsicht verdient die Isomeriefrage grösstes Interesse: 1. Die Trockenenergie der fetten Öle wird wesentlich durch das Verhältnis an a- und b-Isomeren bestimmt. 2. Die quantitativen Methoden mittels Bromierung gehen alle von der Voraussetzung aus, dass bei der Bromierung keine Isomerisation eintrete. Infolge der grossen

50) Ref. Chem. Umsch. 38, 117.
51) Ref. C. 1928 II, 2704.

Bedeutung dieses Themas sei es mir gestattet, etwas näher auf diese Sache einzugehen, besonders auf die jüngsten Forschungsergebnisse.

Häufig begegnet man in der Literatur Vergleichen zwischen ungesättigten Säuren mit einer verschiedenen Anzahl von Doppelbindungen, was zu Forderungen führt, die m. E. völlig irreführend sind. Schon bei der Oel-, Linol- und Linolensäure sind die energetischen Verhältnisse - und auf diese kommt es letzten Endes bei der Isomerisation an - so verschieden, dass man nicht von der einen auf die andere Schlüsse ziehen kann. So kommt z. B. Pfahler⁵²⁾ zu der Folgerung, die a-Linolsäurebromierung verlaufe ohne Isomerisation und liefere einheitliche, feste Bromide, weil Erdmann-Bedford die a-Linolensäure quantitativ in festes Hexabromid überführten und Nicolet bewiesen habe, dass Oelsäure ein einheitliches Bromid liefere. Solche Schlüsse können zu grössten Irrtümern führen.

Zunächst möchte ich experimentelle Tatsachen anführen, die für oder gegen die beiden klassischen Theorien sprechen.

- 1.) Gegen Rollet: Er nimmt im natürlichen Oel einheitliche Säuren an. Demgegenüber fand aber K.H.Bauer und A.Freiburg⁵³⁾ jüngst durch Belichten von Leinölen an der Sonne ein Steigen des Gehaltes an b-Linolsäure, was nur erklärbar ist, wenn man annimmt, dass durch die Sonne ein Teil der b-Linolensäure in die a-Form zurückgewandelt worden ist.

52) Chem. Umsch. 33, 68.

53) Chem. Umsch. 38, 78.

2.) Gegen Erdmann: Er stellte über das Zn-Salz die α -Linolensäure angeblich rein dar, welche quantitativ in festes Hexabromid überginge. Darauf stützt sich seine Theorie.
⁵⁴⁾ Agde kontrollierte in sehr eingehender Weise diese Trennungsmethode und kam zu dem Schluss, dass eine Abscheidung der α -Linolensäure auf diese Weise unmöglich ist. Zum gleichen Ergebnis kamen Kaufmann und Keller⁵⁵⁾ und Coffey⁵⁶⁾. Bahrensfeld (i.c.) versuchte die Erdmannsche Arbeitsweise auf die Linolsäure zu übertragen und kam ebenfalls zu einem negativen Ergebnis. Die Unmöglichkeit der Reindarstellung eines dieser Isomeren ist sehr zu bedauern, da nur dadurch exakte Untersuchungen ausgeführt werden können.

Die Unmöglichkeit der Trennung der einzelnen Isomeren legt den Gedanken nahe, ob vielleicht ein dynamisches Gleichgewicht vorliegt. Dann müsste aber bei der Bromierung stets die gleiche Ausbeute an Tetrabromid entstehen, was aber bekanntlich nicht der Fall ist.

Im Grund genommen widersprechen sich die beiden Ansichten in ihren Hauptpunkten gar nicht. Es ist sehr wohl denkbar, dass bei der Bromierung eine Isomerisation auftreten kann, wovon die einzelnen Isomeren verschieden stark betroffen werden, desgl. bei der Entbromung. Für die in natürlichen Ölen vorkommende 9,12-Linolsäure liegt dafür allerdings noch kein zwingender Beweis vor, aber die von Smit (i.c.) aus Rizinelaidinsäure dargestellte 9,11 Linolsäure mit konjugierten Doppelbindungen und einem wohldefinierten F.P. von 54° gibt beim Bromieren 2 Bromide, wovon das höherschmelzende beim Entbromen

54) Journ. f. prakt. Chem. 112, 37.

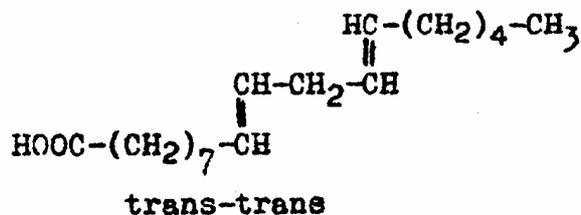
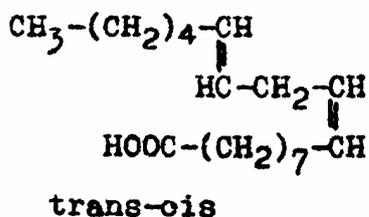
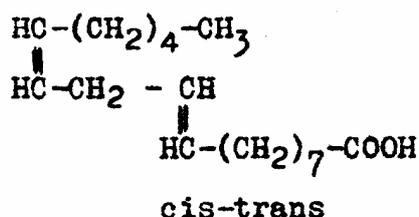
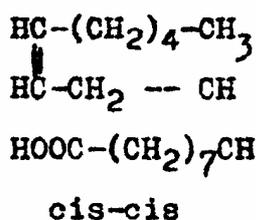
55) Ztschr. f. angew. Chem. 42, 20, (1929).

56) Journ. Soc. Ind. 40, 707 A (1921).

2 isomere Linolsäuren zurückbildet. Ebenso kündigt Van der Veen⁵⁷⁾ an, dass er bei der Bromierung der elaidinierten Linolsäure mehrere Bromide erhalten habe. Eine nähere Beschreibung dieser Versuche hat obiger Autor bisher noch nicht veröffentlicht. Damit möchte ich noch keinen Schluss auf die 9,12 Linolsäure des Mohnöls ziehen, aber es ist damit wenigstens einmal gezeigt, dass bei derselben Säure sowohl beim Bromieren als beim Entbromen Isomerisation stattfinden kann.

Der Begriff "Isomerisation" (geometr. Isomerie):

Die 4 möglichen, geometrisch isomeren 9,12-Linolsäuren:



Marcousson gründet die Nomenklatur der Isomeren auf ihren Energieinhalt. Danach heisst die cis-cis-Säure als die energiereichste die α -Säure. Nach Erdmann soll sie bei der Bromierung quantitativ festes Tetrabromid liefern. Dies ist bekanntlich das energieärmste Bromid, weil es den höchsten F.P. hat. Man stelle sich nun die Konfiguration der Bromide vor, wie man wolle, zweifellos ist aus der energiereichsten

57) Chem. Umsch. 38, 117.

Säure das energieärmste Bromid entstanden, also eine Isomerisation eingetreten, wenn auch vielleicht eine quantitative. Die Nomenklatur a-b drückt also bei den Bromiden nicht mehr den Energiegrad aus, sondern die Herkunft. Auf Grund dieser Annahme durchläuft also die a-Säure vermittlels ihrer erhöhten Aktivität bei der Bromierung alle Stufen von der cis-cis bis zur trans-trans-Form, wobei das Brom nicht nur addiert wird, sondern auch katalytisch wirkt. Die trägen b-Säuren lagern zwar auch Brom an, bleiben aber bei der Umwandlung auf irgend einer Zwischenstufe stehen, oder gehen vielleicht nur zum Teil in a-Bromid über. Dass das flüssige, also energiereichere b-Bromid von den energieärmeren b-Säuren stammt, während die a-Säuren energiearmes a-Bromid liefern, wird durch folgendes bewiesen: K.H.Bauer (1.c.) stellte durch Sonnenbelichtung von Leinölen eine erhöhte Trockengeschwindigkeit fest, verbunden mit einer Steigerung (nicht immer allerdings!) der Tetra-bromidzahl. Das energiereichere Oel liefert also mehr energiearme Bromide, weil ein Teil der im natürlichen Oel vorkommenden b-Säure in die a-Form verwandelt worden ist. Dabei will ich nichts darüber ausgesagt haben, ob die a- und b-Säuren bei der Bromierung je einheitliche Produkte liefern.

Wenn durch Belichtung eine Verschiebung der beiden Isomeren möglich war, ist zu untersuchen, ob durch Aenderung der Bromierungsbedingungen nicht ebenfalls eine Ausbeuteänderung an festem Bromid festzustellen ist, und zwar müsste meiner Ansicht nach die Steigerung der Geschwindigkeit der Bromierung eine erhöhte Ausbildung von festem Bromid zu Folge haben, da bei der etwas erhöhten Temp. usw. die katalytische Wirkung des Broms gesteigert wird und dadurch ein grösserer Teil der b-Säure in a-Bromid übergeht, bzw. zuvor in a-Linolsäure verwandelt wird. Natürlich ist dabei eine Substitution von Brom zu vermeiden.

Darstellung der Tetrabromide.

a.) Aus Mohnöl:

Es wurde in allgemeinen nach der Vorschrift von Jung (1.c.) gearbeitet. Das Tetrabromid hatte schon nach einmaligem Aufschlännen und Kochen in Petroläther den geforderten F.P. von 115° . Beim richtigen Umkristallisieren aus Petroläther oder Ligroin erhält man seidenglänzende weisse Blättchen.

Ausbeute: Aus 500 gr Oel - 280 gr Tetrabromid.

b.) Aus Sonnenblumenöl:

Analoge Arbeitsweise wie a.). Nach dem Umkristallisieren weisse Blättchen vom F.P. 115° .

Ausbeute: Aus 200 gr Oel: 60 - 80 gr Tetrabromid.

Die Identität der Tetrabromide.

Wiederholtes Schmelzen und Erhitzen auf 160° bis zu 2 Stunden mit und ohne Lösungsmitteln ergab keinerlei Änderung des Schmelzpunktes im Gegensatz zu den Bromiden der Glyceride.

Die Tetrabromide unterscheiden sich rein äusserlich nicht, haben denselben Schmelzpunkt und ihr Mischschmelzpunkt ergibt keinerlei Depression. Da aber Bahrensfeld (1.c.) gezeigt hat, dass die aus dem Tetrabromid aus Sonnenblumenöl dargestellte Linolsäure beim erneuten Bromieren eine andere Ausbeute an Tetrabromid gibt, wie die aus Mohnöl dargestellte, so lag die Vermutung nahe, dass eine optische Isomerie vorliege.

Zur Frage der kristallographischen Identität der Linolsäure-tetrabromide aus Mohn- und Sonnenblumenöl.

Es wurde in der V.A. beobachtet, dass das Tetrabromid der Linolsäure augenscheinlich stärkere Kristallisationsfähigkeit besitzt als das Hexabromid der Linolensäure, eine für die Theorie der frischen fetten Öle wichtige Tatsache. In seiner Diss. hat Jung einen Kristall des Tetrabromides der Linolsäure abgebildet, (Vergröss. 250 x), der den Eindruck erweckte, einheitlich zu sein und die ausserordentliche Kristallisationsfähigkeit dieses Bromides zu beweisen schien. Ich stellte solche Kristalle in verschiedenen Lösungsmitteln her und erhielt ähnliche Formen. Herr Prof. Dr. Steinmetz hatte die Güte die Kristalle zu untersuchen und teilte mir als Ergebnis folgendes mit:

Infolge der verhältnismässig geringen Kristallisationsfähigkeit konnte nur festgestellt werden, dass beide Tetrabromide aus Mohn- und Sonnenblumenöl in dünnen prismatischen Blättchen mit schiefer Auslöschung kristallisieren und wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind sie auch kristallographisch identisch.

Herrn Prof. Dr. Steinmetz möchte ich auch an dieser Stelle für seine Mühe bestens danken.

Linolsäure aus den Tetrabromiden.

Die Entbromung wurde im allgemeinen nach der alten Methode von Rollet (1.c.) ausgeführt.

Die Säuren destillierten über bei $227^{\circ}/12$ mm, bzw. $203^{\circ}/1$ mm. In beiden Fällen waren es wasserklare, farblose Flüssigkeiten.

Kennzahlen der Linolsäure aus Mohnöl.

Jodzahl:

0,1383 gr verbr.	19,3 cc n/10 Jlg., J.E.	: 177,0	
0,1417 gr verbr.	19,85 cc n/10 Jlg., J.E.	: 177,9	<u>177,5</u>
	berechnet:	181,5	

Säurezahl:

0,5212 gr verbr.	3,72 cc n/2 KOH,	S. Z. : 200,1	
0,5906 gr verbr.	4,20 cc n/2 KOH,	S. Z. : 199,7	<u>199,9</u>
	berechnet:	200,0	

Linolsäure aus Sonnenblumenöl:

Jodzahl:

0,1454 gr verbr.	20,4 cc n/10 Jlg., J.Z.	: 178,0	
0,1227 gr verbr.	17,12 cc n/10 Jlg., J.Z.	: 177,3	<u>177,7</u>

Säurezahl:

0,4564 gr verbr.	3,23 cc n/2 KOH,	S.Z. : 198,5	
0,4972 gr verbr.	3,51 cc n/2 KOH,	S.Z. : 198,2	<u>198,4</u>

Die Eigenschaften der beiden Säuren im Aufstrichversuch stimmten mit den von Jung (1.c.) gemachten Erfahrungen überein. Beide glibten und bildeten im Film Kristalle, die aber nicht isoliert werden konnten.

Verseifung von Mohnöl mit Rizinussamenferment.

Die Tatsache, dass der Schmelzpunkt der Bromglyceride sich beim wiederholten Schmelzen änderte, während Linolsäure-tetrabromid dieses Verhalten nicht zeigte, legte mir die Vermutung nahe, dass, wie schon angedeutet, die Isomerisation im Glyceridverband eine andere sei als im freien Zustand, oder dass schon bei der Verseifung (Gegenwart von Alkali, 80°!) eine Umlagerung stattfindet. Aus diesem Grunde suchte ich die

Verseifung unter möglichst milden Bedingungen ohne Alkali und in der Kälte auszuführen. Sollte dann tatsächlich die Linolsäure in einem anderen Zustande vorliegen, so müsste sich dies bei der Bromierung in der Ausbeute an Tetrabromid vom F.P. 114° aussern. Ich arbeitete nach einem in "Blücher, Auskunftsbuch über die chem. Ind. „beschriebenen Verfahren.⁵⁸⁾

1.) Versuch: 20 gr Rizinussamen wurden mit samt den Schalen zerquetscht und kurze Zeit mit 50 gr. Mohnöl bei 45° stehen gelassen, dann wurden weitere 50 gr Mohnöl und 60 cc 0,12 %ige Essigsäure zugegeben und 20 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nun wird Schwefelsäure 1 : 5 zugegeben, worauf sich die entstandene dickflüssige Emulsion in eine Wasser- und Fettsäureschicht teilt. Die Rizinuskerne sind nun leicht zu entfernen. Die Fettsäuren werden in 400 cc Petroläther aufgenommen, gewaschen und gekühlt, wobei der grösste Teil der gesättigten und die Oxysäuren ausfallen. Nach dem Filtrieren wird wie üblich bromiert. Die Ausbeute an festem Tetrabromid war die gleiche, wie bei der gewöhnlichen Verseifung. Die Vollständigkeit der Verseifung wurde zuvor durch Bestimmung der Säurezahl der Fettsäuren kontrolliert.

Säurezahl:

0,6613 gr verbr.	4,49 cc n/2 KOH,	S. Z. : 190,5	
0,7134 gr verbr.	4,77 cc n/2 KOH,	S. Z. : 192,0	<u>191,3</u>

Die Verseifung ist also befriedigend verlaufen.

2.) Versuch: Ansatz wie vorher, nur wurde die Emulsion nicht durch Säure beseitigt, sondern durch längeres Stehenlas-

58) D.R.P. 145413/147757/188429/145413.

sen mit Petroläther, um die Fettsäuren nicht der Einwirkung der starken Mineralsäure auszusetzen. Weiterbehandlung und Bromierung wie vorher. Ausbeute an festem Tetrabromid: normal.

- 3.) Versuch: Wie 2.) nur wurden die Rizinuskerne vorher geschält. Ebenfalls normale Ausbeute an Tetrabromid.

Folgerung: Hiermit ist erwiesen, dass alkoholische KOH in der Wärme keine Veränderung der Linolsäure hervorruft. Deshalb ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die freie Linolsäure identisch mit der im Glyceridverband befindlichen ist. Die Verschiedenheit der Bromglyceride und der Tetrabromlinolsäure beim Schmelzen dürfte deshalb auf eine durch das Brom hervorgerufene verschieden starke Isomerisationswirkung zurückzuführen sein, die beim Glycerid unvollständiger verläuft.

Bromieren von Linolsäure unter abnormen Bedingungen.

Zweck dieser Versuchsreihe war, festzustellen, inwieweit veränderte Bromierungsbedingungen die Bildung des festen Tetrabromids beeinflussen. Nach der Erdmannschen Theorie dürfte sich die Ausbeute nicht ändern, wenn bei der Bromierung keine Isomerisation eintritt. Auf jeden Fall war natürlich die Reaktion in solchen Grenzen zu halten, dass keine Substitution eintreten konnte. Die folgenden Tetrabromidzahlen haben nicht als Höchstwerte zu gelten, sondern als Mittelwerte, da der von Eibner-Muggenthaler vorgeschriebene Weg absichtlich verlassen wurde.

Bromierungsmedium:

Da gewöhnlicher Petroläther mit Brom verhältnismäßig rasch reagiert, musste er zuerst damit abgesättigt werden, was Brosel und Jung (1.c.) schon getan haben. Nur schien mir nach Jung etwas zuviel Brom in den Petroläther zu kommen, wodurch seine Lösefähigkeit unnötig erhöht wird. Ich verfuhr deshalb wie folgt:

500 cc Petroläther wurden mit Brom unter Kühlung solange versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nun gab ich noch 5 - 10 cc Brom zu und liess über Nacht stehen. Am andern Tag war die Färbung noch nicht verschwunden. Mit Thiosulfat wurde das überschüssige Brom entfernt, der Petroläther mit Soda und Wasser neutral gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und destilliert. Zur Verwendung gelangte die Fraktion zwischen 30 und 65°. Ausbeute ca. 280 cc.

Um zu brauchbaren Vergleichswerten zu kommen, war es nötig die gleiche Einwage und dieselbe Konzentration einzuhalten. Ich verwandte zu jedem Versuch ca. 1,5 gr Linolsäure in 10 %iger Lösung und kühlte vor dem Bromieren in einem 100 cc Erlmeyerkolben 10 Minuten in Eis-Kochsalzmischung. Die Menge des Waschetroläthers betrug $\frac{3}{4}$ der zur Lösung verwendeten Menge. Nach dem Bromieren wurde der Kolben $1\frac{1}{2}$ Stunden lang in frische Eis-Kochsalzmischung gestellt. Der nach dem Filtrieren noch anhaftende Petroläther wurde durch abwechselndes Trocknen bei 80° und Evakuieren entfernt. Nach 2 Stunden trat gewöhnlich Gewichtskonstanz ein. Der zum Nachwaschen verwendete Petroläther war nicht verbromiert, um das anhaftende Brom leicht entfernen zu können.

1.) Bromieren von Linolsäure nach Eibner-Muggenthaler:

Es wurde innerhalb 20 Minuten genau $\frac{1}{2}$ cc Brom in gleichen Abständen zugegeben. Von da an mit der doppelten Geschwindigkeit bis zur bleibenden Rotfärbung bromiert. Nach dem Trocknen: F.P. 112° .

Mittlere Tetrazahl: 87,3

2.) Bromieren von Linolsäure in der Mutterlauge von 1.):

Es wurde die gleich grosse Menge in der noch bromhaltigen Mutterlauge von 1.) bromiert. Das Produkt war nicht ganz rein, was auf die Veränderten Lösungsbedingungen zurückzuführen ist. Es würde sich daraus eine Tetrazahl von ca. 92 errechnen. Natürlich können hieraus wegen der geringen Reinheit keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden, doch ersieht man, dass das a-Bromid mit den übrigen Bromiden nicht in einem dynamischen Gleichgewicht stehen kann, da bei den veränderten Versuchsbedingungen (grosser Ueberschuss der einen Komponente) die Ausbeute an Tetrabromid wesentlich hätte steigen müssen. Ebenso hat das anwesende b-Bromid keinen katalytischen Einfluss ausgeübt.

3.) Bromieren innerhalb von 5 Minuten:

Das entstandene Produkt war rein.

Mittlere Tetrazahl: 94,3

4.) Sofortiges Zusammengiessen von Linolsäurelösung und Brom:

Es entsteht eine erhebliche Wärmetönung, begleitet von Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Abkühlen fiel das Tetrabromid rein aus.

Mittlere Tetrazahl: 73,3

Infolge offenbar eingetretener Substitution scheidet dieses Ergebnis aus der Versuchsreihe aus.

- 5.) Eintropfenlassen von Linolsäurelösung in die Bromlösung, wobei das Lösungsmittel zu je $\frac{1}{3}$ auf die Säure und das Brom verteilt wurde. Mit dem letzten Drittel wurde der Rest der Linolsäure aus dem Gefäß gespült. Dauer des Versuchs: $\frac{1}{4}$ Stunde.

Mittlere Tetrazahl: 91,0

- 6.) Andere Versuche dieser umgekehrten Bromierung in verschiedenen Zeiträumen führten zu Tetrazahlen über 100. Doch waren die Produkte nicht ganz rein.
- 7.) Bromierung in stärker konzentrierten Lösungen:
Infolge der ebenfalls erhaltenen unrcinen Produkte, können die Ergebnisse nicht diskutiert werden.

Ergebnis: Es kann gesagt werden, dass die Ausbeute an Tetrabromid aus Linolsäure bei sonst gleichbleibenden äusseren Bedingungen abhängig ist von der Geschwindigkeit der Bromierung und der Bromkonzentration. Die Aenderung ist zwar nicht groß, aber immerhin wird dadurch die Rolletsche Theorie von der Isomerisation der Linolsäure bei der Bromierung gestützt. Die Herkunft dieses Ueberschusses an Tetrabromid ist natürlich schwer festzustellen. Ist ein Teil der b-Linolsäure in die a-Form umgewandelt worden, oder hat sich nur nach der Rolletschen Ansicht das Gleichgewicht bei der Bromierung verschoben? Die Klärung dieser Fragen ist allerdings ohne eine einheitliche Linolsäure als Ausgangsmaterial nicht lösbar.

Veränderung von Mohnöl durch kurzwellige Strahlung.

Es ist schon längere Zeit bekannt, dass fette Oele sich charakteristisch durch ihr Verhalten im ultravioletten Licht unterscheiden. So reflektiert Lein- und Holzöl das Uviollicht nahe unter der Oberfläche, während Rizinusöl die U-Strahlen bis in grosse Tiefen dringen lässt. Das Mohnöl stellt ein Mittel zwischen den beiden Oelgruppen dar. Die durchdringbare Schicht ist ca. 2 cm stark und luminesziert bläulich, ohne Nachleuchten. Ich setzte nun in einem flachen, aus Uviolglas angefertigten Gefäss das Mohnöl unter Luftabschluss einer längeren Bestrahlung im u.v. Licht aus. Als indifferentes Gas verwandte ich Kohlensäure bei einem Druck von 12 mm.

Nach 4 Stunden schon war ein Rückgang der Intensität der Lumineszenz festzustellen, aber das Licht durchdrang dafür tiefere Schichten. Gesamtbelichtungsdauer 60 Stunden. Schon einige Zeit vorher hatte sich äusserlich nichts mehr verändert. Die Strahlen drangen ungefähr in eine Tiefe von 3 - 4 cm, während ihre Intensität bedeutend schwächer wurde. Farbe, Geruch und Viscosität hatten sich nicht merklich verändert. Aber schon kurze Zeit nach Beendigung der Belichtung war kaum mehr ein Unterschied in der Lumineszenz gegenüber frischem Mohnöl festzustellen.

1.) Kennzahlen des unbelichteten frischen Mohnöls:

Jodzahl:

0,1449 gr verbr. 15,85 cc n/10 Jlg., J.Z. : 139,0 139,3
0,1781 gr verbr. 19,57 cc n/10 Jlg., J.Z. : 139,5

Säurezahl:

0,8940 gr verbr. 0 cc n/2 KOH, S.Z.: 0
2,6438 gr verbr. 0 cc n/2 KOH, S.Z.: 0

Verseifungszahl:

1.8940 gr verbr. 12,92 cc n/2 KOH, V.Z.: 191,3
2,6438 gr verbr. 18,08 cc n/2 KOH, V.Z.: 191,7 191,5

Tetrabromidzahl:

1,9103 gr ergaben 1,4767 gr Tbr., T.Z. : 77,3
1,9246 gr ergaben 1,4934 gr Tbr., T.Z. : 77,6 77,5

2.) Mohnöl, 60 Std. mit Uviollicht belichtet:

Jodzahl:

0,1160 gr verbr. 12,85 cc n/10 Jlg., J. Z. : 140,8
0,1155 gr verbr. 12,75 cc n/10 Jlg., J. Z. : 140,3 140,6

Säurezahl:

3,0557 gr verbr. 0,05 cc n/2 KOH, S. Z. : 0,45
4,8857 gr verbr. 0,07 cc n/2 KOH, S. Z. : 0,43 0,44

Verseifungszahl:

3,0557 gr verbr. 20,75 cc n/2 KOH, V. Z. : 191,0
2,6438 gr verbr. 18,07 cc n/2 KOH, V. Z. : 191,9 191,5

Tetrabromidzahl:

2,1064 gr ergaben 1,7609 gr Tbr., T. Z. : 83,6
2,0940 gr ergaben 1,7275 gr Tbr., T. Z. : 82,5 83,1

3.) Mohnöl wurde wiederum 60 Std. im Uviollicht belichtet mit einer Spur Jod als Katalysator.

Jodzahl:

0,2014 gr verbr. 22,20 cc n/ 10 Jlg., J. Z. : 138,9
0,1264 gr verbr. 13,85 cc n/ 10 Jlg., J. Z. : 139,1 139,0

Säurezahl:

1,2310 gr verbr. 2 Tropfen n/2 KOH, S. Z. : 0
1,4823 gr verbr. 2 Tropfen n/2 KOH, S. Z. : 0

Tetrabromidzahl:

1,9306 gr ergaben 1,4550 gr Tbr., T. Z. : 75,4
1,8672 gr ergaben 1,3998 gr Tbr., T. Z. : 75,4 75,4

Die Tetrabromidzahl ist also beim belichteten Oel um 6 Einheiten gestiegen, während das Jod die Tetrazahl um eine Kleinigkeit herabgesetzt hat. Es sind auch Fälle bekannt, wo das Halogen eine Isomerisierung nach der energieärmeren Seite hin veranlasst: Eine Spur Brom verwandelt die Maleinsäure in die Fumarsäure, desgleichen die α -Elaeostearinsäure in die β -Form. Der Einfluss auf das Gleichgewicht ist hier nur ein sehr geringer, vielleicht ist dies ein Spezifikum der Linolsäure, oder aber die Glyceridbindung verzögert die Umlagerung.

4.) Belichtung von Mohnöl im Sonnenlicht (Dauer 3 Monate):

Jodzahl:

0,1606 gr verbr.	17,65 cc n/10 Jlg.,	J. Z. :	139,5	
0,1696 gr verbr.	18,70 cc n/10 Jlg.,	J. Z. :	139,5	<u>139,5</u>

Säurezahl:

2,0269 gr verbr.	0,05 cc n/2 KOH,	S. Z. :	0,7	
5,0094 gr verbr.	0,1 cc n/2 KOH,	S. Z. :	0,6	<u>0,7</u>

Tetrabromidzahl:

1,7008 gr ergaben	1,3946 gr Tbr.,	T. Z. :	82,7	
1,7522 gr ergaben	1,4502 gr Tbr.,	T. Z. :	82,9	<u>82,6</u>

Der Effekt der Sonnenbelichtung ist also ungefähr derselbe wie bei der ultravioletten Bestrahlung: eine kleine Zunahme der Tetrazahl bei sonst gleichen Kennzahlen. Die Sonnenbelichtungsdauer erstreckte sich allerdings nur über ca. 3 Monate, wobei noch dazu schlechtes Wetter vorherrschte. Es wäre demnach noch interessant festzustellen, welche Veränderung eine jahrelange Belichtung hervorruft. Jedenfalls kann gesagt werden, dass die von K.H.Bauer (1.c.) am belichteten Leinöl gemachten Beobachtungen auch auf das Mohnöl zutreffen, allerdings in erheblich geringerem Masse.

Untersuchung der flüssigen Linolsäurebromide.

Reine Linolsäure wurde unter den üblichen Bedingungen bromiert (20 %ige Lösung). Nach dem Abfiltrieren vom festen Bromid wurde das Filtrat durch Thiosulfatlösung vom überschüssigen Brom befreit und der Petroläther nach dem Trocknen durch Durchleiten von Luft vertrieben. Zum Schluss wurde noch bei gew. Temp. evakuiert. Es resultierte ein gelblicher Syrup von eigenartigem Geruch.

Versuche:

- 1.) Erhitzen des Syrups auf 130° . Es entweichen Dämpfe, die gegen Lackmus neutral reagieren. Das Produkt färbt sich dunkel und wird zähflüssig.
- 2.) Erhitzen auf 80° : Dasselbe Ergebnis, nur tritt die Zersetzung etwas langsamer ein.
- 3.) Erhitzen der b-Bromide in Benzol gelöst auf dessen Siedetemp. 80° . Nach 20 Minuten war die Lösung deutlich braun geworden. Durch Evakuieren auf dem Wasserbad wurde das Benzol entfernt. Es hinterblieb ein ähnlicher Rückstand wie unter 1) und 2).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Arbeiten mit b-Bromiden bei höherer Temp. nicht zulässig ist. Eine Bromwasserstoffentwicklung wurde aber nicht beobachtet. Nach längerem Aufbewahren in geschlossenen und offenen Gefäßen wurden die b-Linolsäurebromide mehr und mehr braun.

Untersuchung dieser durch Erhitzen veränderten Bromide:

Die flüssigen Linolsäuretetrabromide wurden 2 Stunden auf 100° erhitzt, wodurch sie dunkelbraun wurden, aber ihre Viscosität nicht wesentlich veränderten.

Bromgehalt:

0,1615 gr ergaben 0,1850 gr AgBr, entspr. : $\frac{48,75}{53,5} \% \text{ Br}_2$
berechnet: $\frac{48,75}{53,5} \%$

Die braunen Produkte wurden mit Zink in alkoholischer Lösung entbromt. Es entstand dabei ein dunkelgelbes Oel, das etwas viscoser als Linolsäure ist. Es zeigt keinerlei Neigung zur Kristallisation.

Kennzahlen des entbromten Oeles:

0,0970 gr verbr. 11,70 cc n/10 Jlg., J. Z. : 153,0
0,1018 gr verbr. 12,58 cc n/10 Jlg., J. Z. : 152,8 152,9

Säurezahl:

0,3864 gr verbr. 10,28 cc n/10 KOH., S. Z. : 149,1
0,4100 gr verbr. 10,96 cc n/10 KOH., S. Z. : 149,8 149,5

Verseifungszahl:

0,3468 gr verbr. 9,70 cc n/10 KOH., S. Z. : 152,5
0,4100 gr verbr. 11,15 cc n/10 KOH., S. Z. : 152,3 152,4

Molekulargewicht:

0,0091 gr Subst. gelöst in 0,0936 gr Kampher ergaben eine mittlere Depression von 12,2°.
Daraus Mol.Gew.: 302.

Vorstehende Zahlen besagen folgendes: Am stärksten hat sich durch das Erhitzen die Säurezahl verändert, nämlich verringert. Da die Esterzahl unbedeutend ist, muss eine par-

tielle Decarboxylierung stattgefunden haben. Eine Polymerisation, wie sie bei den flüssigen Elaeostearisäurebromiden angenommen wird, hat kaum stattgefunden, das Molekulargewicht ist fast gleichgeblieben. Die Abnahme des Bromgehaltes, der die Herabsetzung der Jodzahl des entbromten Produktes fast theoretisch entspricht, scheint auf das Entweichen bromhaltiger organischer Verbindungen, wenn auch nur in geringem Maße, zurückzuführen zu sein, da, wie erwähnt, die Dämpfe gegen Lackmus vollkommen neutral reagierten.

Ueber das Vorkommen anderer fester Linolsäuretetrabromide.

Wie viel Bromide bei der Linolsäurebromierung tatsächlich entstehen können, ist zur Zeit nicht bekannt. Man kennt nur das feste, bei 114° schmelzende und dann die flüssigen Bromide, von denen man nicht weiss, ob sie einheitlich sind oder nicht, die man aber in ihrer Gesamtheit als β -Bromide bezeichnet. Farnsteiner⁵⁹⁾ hielt es für erwiesen, dass man das feste Tetrabromid durch überschüssiges Brom in ein petroläther-lösliches umwandeln könne. Nähere Angaben fehlen, sodass ungewiss ist, ob er ein flüssiges oder ein anderes festes Bromid meint. Vielleicht handelte es sich überhaupt nur um ein Bromsubstitutionsprodukt. Jedenfalls knüpften Matthes und Soltze⁶⁰⁾ daran an, als sie aus dem Oel des Goldlacksamens durch Umkristallisieren des Tetrabromides von 114° weisse Kristalle erhielten, die bei 57° schmolzen und die sie für ein zweites festes Linolsäuretetrabromid hielten. Trotzdem die Bromanalyse um 1,4 % zu wenig Brom ergab (51,93 % gegen theor. 53,33 %!) und obwohl keine Be-

59) Ztschr. f. Unters. der Nahr.u.Gcn. Mittel 1899, S.19.

60) Arch. Pharmac. 250, 225.

stimmung der Acidität ausgeführt wurde, fand dieses Ergebnis Eingang in verschiedenen Lehrbüchern wie in das von A. Grün. Merkwürdig war, dass die Vorfasser das Tetrabromid, also eine freie Säure aus absolutem Alkohol umkristallisierten, wodurch die Möglichkeit der Veresterung gegeben war. Ich reproduzierte das Umkristallisieren mit reinstem Tetrabromid aus Mohnöl und konnte eine merkliche Veresterung feststellen.

Darstellung von Tetrabromlinolsäureäthylester:

6 gr Tetrabromlinolsäure wurden mit 60 cc abs. Alkohol und 2 cc conc. Schwefelsäure 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde der Sprit teilweise verdampft, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Soda und Wasser gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und der Aether verdampft. Der Rückstand, aus Sprit umkristallisiert, bestand aus weissen Blättchen vom F.P.: 63° , was den Angaben von Nicolet⁶¹⁾ entspricht. Auf Grund der Darstellungsweise dürfte der von Matthes und Boltze dargestellte Körper Mischkristalle aus dem Äthylester mit etwas freier Säure sein. Palmer und Wright⁶²⁾ fanden bei der Untersuchung von Baumwollsaatöl ebenfalls Kristalle vom F.P.: 58° , die sie aber als dem Äthylester identifizierten (wahrscheinlich mit etwas freier Säure)⁶³⁾. Nun fand Takahashi durch Entbromen und Wiederbromieren von Tetrabromid (F.P.: 114°) aus Sojabohnenöl 3 verschiedene isomere Bromide: a: F.P. 114° , b: F.P. $59 - 60^{\circ}$, g: flüssig. Jedes dieser 3 Bromide lieferte nach dem Entbromen und wieder Bromieren alle 3 Isomere wieder. H. Pfahler⁶⁴⁾ untersuchte ebenfalls Sojabohnenöl, berichtet aber nichts über das neue Tetrabromid.

61) Chem. Z. Bl. 1921 III, 522.

62) Journ. of. Ind. and Engin. Chem. 6, 822 - 23.

63) Ref. Chem. Z. Bl. 1927, 2, III, 239.

64) Chem. Umsch. 33, 68.

Simeona Santiago und Augustus P. West⁶⁵⁾ fanden bei der Untersuchung des Lumbangöles neben den beiden bekannten 2 neue Bromide, b: 59 - 60°, g: 57 - 58°, wovon das eine kristallin, das andere amorph sei. Beide wurden aus den Mutterlaugen des a-Tetrabromides gewonnen. Beim Entbromen und Wiederbromieren aller 4 Bromide erhielten sie aber immer nur a-Tetrabromid neben flüssigem im Gegensatz zu Takahashi. Sie schliessen daraus auf eine andersgeartete Linolsäure im Lumbangöl als im Sojabohnenöl. Die Bromanalysen stimmten gut, Elementaranalysen und Aciditätsbestimmungen wurden leider nicht ausgeführt. Zum Umkristallisieren haben die Verfasser ebenfalls Aethyl- und Methylalkohol benützt, sodass auch hier⁶⁶⁾ die Möglichkeit der Veresterung gegeben war. Zudem hat Smit noch festgestellt, dass der Methylester der Tetrabromlinolsäure denselben Schmelzpunkt wie der Aethylester hat. Santiago und West kommen zu dem Schluss, dass im Lumbangöl alle 4 möglichen Linolsäuren schon vorgebildet waren. Dies wäre insofern merkwürdig, als die Natur nie alle möglichen Isomeren schafft, sondern nur die energetisch begünstigten. Jedenfalls ist das bisher vorhandene experimentelle Material noch viel zu widersprechend, als dass die Existenz zweier weiterer fester Linolsäuretetrabromide schon feststände. Es wird sich wohl in den meisten der oben angeführten Bromide um Methyl- oder Aethylester der Tetrabromlinolsäure handeln. Die Frage wäre sehr leicht durch Bestimmung der Acidität zu entscheiden gewesen.

Wir sehen, dass auf diesem Gebiet noch sehr viele Aufgaben zu lösen sind.

65) The Philippine Journ. of. Science 32, 41-42, 297-312.
66) Rec.Trav. chim. Pays-Bas 49, 539.

Folgerungen:

- 1.) Durch Veränderung der Bromierungsbedingungen ist es möglich, wenigstens zu einem kleinen Teil das Verhältnis von flüssigem zu festem Bromid zu verschieben. Dies deutet auf eine Isomerisation bei der Bromierung hin. Inwieweit das feste α -Tetrabromid der ursprünglich vorhandenen α -Säure entspricht, ist nur dann festzustellen, wenn man mit einheitlichen Ausgangsmaterialien arbeiten kann.
- 2.) Die Veränderlichkeit der Schmelzpunkte der Bromglyceride gegenüber denen der freien Bromide lässt ebenfalls auf eine Isomerisation schliessen. Es ist leicht erklärlich, dass, gehemmt durch die Glyceridbindungen die Isomerisation unvollständig und langsamer verlaufen muss.
- 3.) Ultraviolette Strahlen und Sonnenlicht verschieben etwas das Verhältnis von α - zu β -Linolsäure im Mohnöl. Anwesenheit von Halogen verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der β -Säure.
- 4.) Auf Grund des Energieinhaltes der α - und β -Linolsäure ist anzunehmen, dass erstere vielleicht vollständig in festes Bromid übergeht, während letztere dieses Endstadium entweder gar nicht, oder nur unvollkommen erreicht. Deshalb gibt eine Bestimmung der Tetrabromidzahl keine absoluten, sondern nur Vergleichswerte.

Van der Veen (1.c.) zitiert verschiedene Leinölanalysen und stellt fest, dass die berechneten Komponenten (β -Linolen- und β -Linolsäure) grosse Differenzen aufweisen, während die direktbestimmten Komponenten (α -Säuren) wenig auseinandergehen. Er kommt zu dem Schluss: „Nachdem immer

mehr Anzeichen daraufhindeuten, dass bei der Bromierung Isomerisation eintritt, so kann die Bromierungsmethode nicht mehr zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung eines Oeles herangezogen werden."

Es ist also eine der nächsten Aufgaben der Zukunft eine quantitative Methode auszuarbeiten, die die Bromierung umgeht.

IV. T e i l :

Die Thermoreaktion der Mohnölfilme.

Eines der wichtigsten und am leichtesten feststellbaren Unterscheidungsmerkmale der Gruppe der malttechnisch mohnölartigen Öle von den Lein- und holzölartigen ist bekanntlich die Eigenschaft, dass die Filme der ersteren Gruppe schon bei verhältnismässig niedriger Temp. schmelzen unter Entwicklung eines brennbaren Gases. Dieser Erscheinung wurde bisher nur ein sehr geringer Wert beigelegt. In der V.A. hat bisher lediglich Herr Dr. Rossmann einige Vorversuche angestellt, über die A.Eibner in seinem Buche "Ueber das Oeltrocknen" vorläufig berichtet hat.

Ein ganz ähnliches Verhalten, das der Synaerese, welche eine Entmischung der kolloiden Phasen darstellt, zeigen auch junge Leinölfilme bis zu einem Alter von 3 Wochen. Aber nach dieser Zeit verlieren sie die Fähigkeit des Schmelzens und verkohlen nur noch bei Temperaturen über 200°.

Synaerese und Schmelzen hängen eng zusammen. Beides sind Aenderungen der hemikolloidalen Eigenschaften des Films, die natürlich infolge der Verlagerung der kolloidalen Bausteine auch chemische Veränderungen verursachen können. Dass die Synaerese auf rein kolloidalen Ursachen beruht und keine Hydrolyse ist, wie der Chemiker zuerst vermutet, ergibt sich daraus, dass ein 22 Jahre alter Mohnölfilm noch 8,2 % an gebundenem Glycerin enthielt, wie in der V.A.festgestellt wurde.

Staudinger unterscheidet Polymerisationen (im weitesten Sinne!), welche reversibel sind und zu Hemikolloiden führen und irreversible, die Eukolloide liefern, wobei meist die hemikolloidale die Zwischenstufe zur eukolloiden bildet. Johann Scheiber bezeichnet den kolloiden Zustand als Funktion des Polymerisationsgrades. Trotzdem nun der hemikolloidale Charakter der Mohnölfilme diese Gruppe von Ölen von vornherein

als minderwertig bezeichnet, könnten sie gerade deshalb von grösster theoretischer Bedeutung für die Oxynforschung sein, da sie eine verhältnismässig konstante Zwischenstufe zwischen einem eukolloiden Oxyn und einem frischen Oel sind. Dass sie dieses Interesse tatsächlich aber nicht beanspruchen können, liegt an der Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung. Mohnöl enthält nach Wibelitz nur 29 % α -Linolsäure als filmbildend wertvolle Substanz, sodass die eigentliche Oxynforschung auch heute noch fast ausschliesslich auf das nahezu einheitlich zusammengesetzte Holzöl angewiesen ist.

In der folgenden Untersuchung wurde also nicht die Konstitutionsermittlung des Mohnöloxyns angestrebt, sondern die relative Aenderung der Eigenschaften des gewöhnlichen, hemikolloidalen Mohnölfilms mit dem durch Erhitzen entstandenen Produkt.

Ueber die Normung der verwendeten Mohnölfilme.

Ein Oelfilm, besonders ein Mohnölfilm ist keine konstante, fertige Verbindung, sondern er ist auch lange nach dem Trocknen noch der Einwirkung des Luftsauerstoffes zugänglich, was zu den maltechnisch sehr unangenehmen Stoffverlusten führt, besonders bei den mohnölartigen Oelen. In den Kennzahlen der Filme äussert sich diese Erscheinung besonders in der Erhöhung der Säurezahlen, da die Fettsäuren vom Methylenende her langsam anoxydiert werden. Um Vergleiche anstellen zu können, ist es nötig, dass immer gleich alte Filme zur Verwendung kommen, d.h. Filme deren Säuren die gleiche Verseifungszahl aufweisen. Die von mir verwendeten Filme wurden im Winter bei zerstreutem Tageslicht in einem stets gleichmässig 18° warmen Raum hergestellt. Sie waren ca.

3 Wochen der Luft ausgesetzt und wurden dann entweder gleich verarbeitet, oder höchstens kurze Zeit in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Die Filmsäuren hatten dann die Verseifungszahl 240. Bei längerem Liegen an der Luft steigt diese Zahl im Laufe von 4 Monaten noch über 275. Die Filme gaben die Peroxydreaktion nur spurenweise.

Ein Versuch grössere Mengen von Mohnöloxyn durch Schnell oxydation herzustellen, analog dem Patent der J.G. Farbenindustrie ⁶⁷⁾ zeitigte keine brauchbaren Ergebnisse. Mohnöl wurde in einer schwachen Leimlösung emulgiert und längere Zeit bei gew.Temp. und bei 100° Luft durchgeleitet. Es trat bei nur geringer Dunkelfärbung schliesslich eine unfiltrierbare Trübung auf. Ein parallel mit Leinöl ausgeführter Versuch ergab eine starke Braunfärbung neben einer viel stärkeren Trübung als beim Mohnölversuch. Es ergibt sich daraus, dass obiges Verfahren auch zur Herstellung von Mohnöloxyn für Laboratoriumszwecke ungeeignet ist, da die Wasserbadtemperatur zur Oxydation nicht ausreicht, d.h. dass unter Druck gearbeitet werden müsste. Dagegen bestätigen diese Versuche den von Eibner und Greth ⁶⁸⁾ im Dauerversuch und später von Schmitz ⁶⁹⁾ im Kurzversuch festgestellten Unterschied zwischen lein- und mohnölartigen Oelen: Leinöl, durch das Luft durchgeleitet war, wird beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss nach wenigen Tagen dunkelbraun und zähflüssig, während Mohnöl hell und dünnflüssig bleibt und die aufgenommene Luft wieder abgibt. Dieses hat also geringere Affinität zum Luftsauerstoff als Leinöl.

67) D.R.P. 472111, 473115.

68) Farbenzeitung 33, S. 1595, (1928).

69) Diss. München 1930.

Experimentelles.

I. Quantitative Analyse des Cases.

Schon bei einer im Reagensglas vorgenommenen Probe wurde die Entstehung von CO_2 festgestellt: Das Reagensglas mit der Filmprobe wurde im Oelbad langsam erhitzt und das entweichende Gas in Barytwasser geleitet, welches sofort getrübt wurde. Da ich aus verschiedenen Gründen CO_2 als indifferentes Gas zum Uebertreiben in die Bürette wählte, musste der in dem Mohnölfilmgas enthaltene Anteil an CO_2 später gesondert bestimmt werden.

10,0 gr Mohnölfilm wurden in einen 300 cc Rundkolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschliessbar war und auf der einen Seite mit einem CO_2 -Kipp nebst Waschvorrichtungen, auf der anderen Seite mit einer gewöhnlichen Verbrennungs-Stickstoffbürette verbunden. Als Absperrflüssigkeit diente Kalilauge 1 : 1. Der Kolben wurde zunächst mehrere Male evakuiert und mit CO_2 wieder gefüllt um alle Luft möglichst quantitativ zu entfernen. Sodann wurde/das ^{durch} ganze System CO_2 geleitet, bis alle Gasblasen von der vorgeschalteten KOH absorbiert wurden. Nun wurde der Kolben, in einem Oelbad befindlich, langsam erhitzt. Schon bei 110° trat unter starkem Schäumen lebhaftere Gasentwicklung ein. Die Temperatur wurde langsam auf 160° gesteigert, wo die Gasentwicklung aufhört. Mittels CO_2 wurde alles im System befindliche Gas übergetrieben, bis wieder alle Gasblasen von der KOH absorbiert wurden. Es gingen im ganzen (18° und 723 mm/Hg) 47,0 cc Gas über. Dieses Gas wurde nach den üblichen ~~gasanalytischen~~ gasanalytischen Methoden untersucht.

Analyse: Angewandt: 44,8 cc.

1.) Sauerstoff:

Von alkal. Pyrogallollsg. wurden absorbiert: 0,6 cc O₂

2.) Kohlenoxyd:

Von ammoniak. Kupferchlorürlsg. wurd. absorb.: 18,4 cc CO

3.) Wasserstoff:

Von dem Gasrest 25,8 cc wurden 11,0 cc in der Pd-

Asbestkapillare verbrannt, nachdem sie mit Luft auf 95,0 cc verdünnt worden waren. Es trat eine Kontraktion um 13,7 cc ein. Daraus ergibt sich an H₂: $13,7 \times \frac{2}{3} = 9,15$ cc. Auf die ursprünglichen 25,8 cc umgerechnet ergeben sich: 21,40 cc H₂

4.) Kohlenwasserstoffe:

Ausgeführt in der Winklerschen Verbrennungsbürette mit dem Gasrest von 81,3 cc. Nach der Verbrennung und Absorption des CO₂: Kontraktion um 9,5 cc. Da nach der Verbrennung des Wasserstoffs der noch vorhandene Gasrest $11,0 - 9,15 = 1,85$ cc beträgt, so muss in der Umrechnung darauf Rücksicht genommen werden.

Berechnung des Gasrestes als:

Methan: $9,5 \times \frac{1}{3} = 3,16$ cc Methan
Aethan: $9,5 \times \frac{2}{9} = 2,11$ cc Aethan
Propan: $9,5 \times \frac{1}{6} = 1,58$ cc Propan

Nachdem der Stickstoff vor dem Versuch durch Evakuieren sorgfältig entfernt war, sind die restlichen 1,85 cc des Gases als Kohlenwasserstoffe anzusehen, und zwar in der Hauptsache als solche mit 2 und 3 Kohlenstoffatomen, da 1,85 zwischen den für Aethan und Propan berechneten Werten liegt, natürlich in der Annahme, dass es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe handelt. Auf die ursprünglichen 25,8 cc umgerechnet ergeben sich:

4,35 cc Kohlenwasserstoffe.

5.) Kohlendioxyd:

Das CO₂, das wir in der vorigen Versuchsanordnung nicht bestimmen konnten, wurde auf folgende Weise ermittelt:

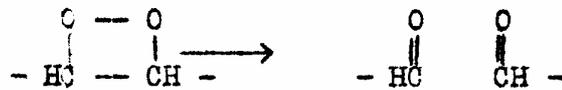
Die Erhitzung des Filmes erfolgte in der gleichen Weise, nur wurde als indifferentes Gas Wasserstoff verwendet. Das aus dem Film entweichende Gas wurde in einem CaCl₂-Rohr getrocknet und dann in einem

Kaliapparat das CO₂ absorbiert. Dabei bemerkte ich aber, dass das CaCl₂-Rohr einen Stoff durchgehen

liess, der die Kalilauge gelblich färbte. Die Gewichtszunahme betrug 0,0303 gr aus 5,0 gr Mohnölfilm.

Bei der folgenden Bestimmung wurde noch ein Rohr mit conc. Schwefelsture eingeschaltet, das in eine Eis-Kochsalzmischung tauchte. Die Gewichtszunahme der Kalilauge betrug diesmal 0,0272 gr. Eine Gelbfärbung trat nicht auf.

Aus der geringen Differenz der beiden Bestimmungen geht hervor, dass die Menge der die Kalilauge färbenden Stoffe nicht beträchtlich war. Es dürfte sich in der Hauptsache um Aldehyde handeln, die vielleicht durch Zerreißen der O-O-Bindung entstanden sein dürften



Umgerechnet auf die cc und die Menge von 10 gr Mohnölfilm wie bei der ersten Vergasung entsprechen die 0,0272 gr CO₂ bei einem Ltr.-Gew. von 1,763 gr

(18°, 723 mm/Hg) einem Volumen von 30,85 cc, die sich noch in der Menge von 47,0 cc addieren, sodass also aus 10 gr Mohnölfilm eine Gesamtmenge von 77,85 cc Gas entstanden ist.

So ergibt sich folgende Zusammensetzung des Gases, berechnet auf die Gesamtmenge:

CO ₂	:	30,85 cc
CO	:	19,30 cc
C ₂	:	0,63 cc
H ₂	:	22,50 cc
KW	:	4,57 cc
Gesamtgas:		<u>77,85 cc</u>

Auf 0° und 760 mm/Hg bezogen: 69,5 cc

In Prozenten:

CO ₂	:	39,60 %
CO	:	24,80 %
C ₂	:	0,80 %
H ₂	:	28,90 %
KW	:	5,90 %
		<u>100,00 %</u>

Wir haben ein Gas erhalten, das in seiner merkwürdigen Zusammensetzung keinem ganz einfachen Vorgang entsprungen sein kann, sondern eher einer Reihe nebeneinander erfolgter Reaktionen. In diesem Zusammenhang sei aber daran erinnert, dass schon früher von verschiedenen Seiten festgestellt wurde, dass beim Trocknen von Leinölen nicht nur eine Aufnahme sondern auch eine Abgabe von Stoffen stattfindet. De Saussure⁷⁰⁾ stellte CO_2 fest beim Trocknen von Oelen, das Gleiche beobachtete Cloez⁷¹⁾ neben Entweichen von organischen Verbindungen. Mulder⁷²⁾, Kissling⁷³⁾, Fox⁷⁴⁾, Borries⁷⁵⁾, Genthe⁷⁶⁾ und Coffey⁷⁷⁾ um nur einige zu nennen, arbeiteten ebenfalls auf diesem Gebiet und suchten die flüchtigen Produkte quantitativ zu bestimmen. J. D'Ans⁷⁸⁾ nennt mit Recht diesen Stoffwechsel eine Art von Atmung. "Der O_2 oxydiert und liefert die zum Aufbau der Körper (Oxyne) nötige Energie."

⁷⁹⁾ im ganzen lagern sich, wie Eibner sagt, 4 verschiedene Vorgänge übereinander: 1. Sauerstoffaufnahme, 2. Abgabe von flüchtigen Oxydationsprodukten, 3. Wasseraufnahme, 4. Wasserabgabe. Summarisch spiegelt sich dies in den Wegerkurven wieder, denen man aber infolge der Uneinheitlichkeit der Vorgänge keine allzu grosse wissenschaftliche Bedeutung beilegen darf.

Der Schluss liegt nun nicht fern, das aus dem Mohnöl erhaltene Gas ebenfalls als ein solches Gemisch von Stoffwechselprodukten zu halten. Infolge der geringen Trockenener-

70) Ann. Chim. et Phys. 13, 35: (1845) und 49, 230 (1857).

71) Bull. Soc. chim. de France (nouv. serie 3) 2, 41.

72) Chemie der austrocknenden Oele 1867, S. 14.

73) Kissling: Z. f. ang. Ch. 8, 45 (1895).

74) Z. f. analyt. Chem. 1884, 23.

75) Diss. Leipzig 1902.

76) Z. f. angew. Chem. 19, 2087.

77) Journ. Chem. Soc. London 119, 1159 (1921).

78) Chem. Umsch. 34, 281 ff.

79) Ueber fette Oele, S. 36.

gie des Mohnöls ist dieser sogenannte Atmungsvorgang ein viel langsamerer als beim Leinöl und lediglich durch Zuführung von Wärme bedeutend beschleunigt worden. Dass neben der spontan verlaufenden Reaktion noch eine Reihe anderer mehr oder weniger bedeutender Vorgänge stattgefunden haben, ist selbstverständlich. Aus der Zusammensetzung des Gases darf man keine übertriebenen technischen und theoretischen Folgerungen ziehen, weil es kaum $\frac{1}{2}$ % des angewandten Films ausmacht.

Ueber den Ursprung der Gase.

Als ziemlich sicher darf gelten, dass die flüchtigen Spaltprodukte des Mohnölfilmes aus den ungesättigten Säuren und nicht aus dem Glycerinrest stammen, was Mulder und Borries annahmen. Eibner⁸⁰⁾ und J. D'Ans haben nach dieser Richtung Versuche unternommen. Ausserdem konnte ich, wie weiter unten gezeigt wird, gebundenes Glycerin im Rückstand nachweisen.

1.) Kohlendioxyd:

Dessen Ursprung ist am leichtesten erklärbar. Es entsteht als Endprodukt bei jeder Oxydation C-haltiger Stoffe. Nach Eibner⁸¹⁾ entsteht bei der Polymerisation der Peroxyde "vagabundierender" Sauerstoff in statu nascendi, der die Oxydationserscheinungen auslöst, die zu CO₂ (oder CO) führen. Ferner wäre noch an Decarboxylierung zu denken, wobei wohl nicht so sehr eine einbasische Fettsäure, sondern oxydative Spaltprodukte, z.B. die Malonsäure in Betracht kämen, die in Essigsäure und CO₂ zerfallen könnte. Bei der Ozonidspaltung der Linolsäure entsteht tatsächlich Malonsäure. Da-

80) Ueber fette Oele, S., 106, 185.

81) Das Oeltrocknen, S. 176.

gegen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, dieses Spaltstück beim natürlichen Oeltrocknen zu isolieren.

2.) Kohlenoxyd:

Das Auftreten von Kohlenoxyd kann die Folge einer unvollständigen Oxydation sein, die mit O_2 in statu nascenti immer anders verläuft, als unter Normalumständen. Ausserdem könnte es durch Zersetzung von Ameisensäure entstanden sein, welche J. D'Ans unter den Spaltprodukten des Linoxyns fand. Aber noch eine 3. Auffassung möchte ich nicht unerwähnt lassen. Eibner und Scheiber⁸²⁾ erhielten, wie angedeutet, bei der Spaltung junger Oelfilme nie Malonsäure, die nach der Konfiguration der Linolen- und Linolsäure zu erwarten gewesen wäre. Scheiber nimmt nun an, dass die zwischen den Doppelbindungen stehende Methylengruppe zur Ketogruppe geworden ist und dass deshalb bei der hydrolytischen Spaltung Mesoxalsäure entstanden sein müsste, die beim weiteren Zerfall, neben Ameisensäure, CO_2 und CO liefern würde. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, Mesoxalsäure in Oelfilmen nachzuweisen. Das p-Nitrophenylhydrazon wäre wohl definiert. Ueberdies haben D'Ans und Merzbacher⁸³⁾ nachgewiesen, dass bei der Verfilmung die Oxydation nicht in der Molekülmitte, sondern am Methylende einsetzt.

3.) Wasserstoff:

Seine Entstehung ist erklärbar durch Annahme einer Dehydrierung, die bei Einwirkung von Sauerstoff in statu nascenti wohl möglich ist. Bemerkenswert wäre auch noch folgende Auffassung: Aldehyde, die nach Eibner⁸⁴⁾ durch Hydrolyse noch nicht polymerisierter Peroxyde entstanden sein können, setzen sich mit Peroxyden in der Weise um, der dem Reaktionsmechanis-

82) Farbe und Lack, 1930, 63.

83) Chem. Umsch. 34, 283, 296, 35, 173.

84) Oeltrocknen, S. 176.

mus der Sørensenschen Formoltitration zugrunde liegt, bei der auch Wasserstoff entsteht.

4.) Kohlenwasserstoffe:

Diese entstehen bei jeder unvollständigen Verbrennung, wie z.B. bei der Holzverkohlung. Dass beim Erhitzen des Mohnölfilms Kohlenwasserstoffe entstehen, ist also nicht auffallend.

Nicht die Tatsache, dass beim Erhitzen von Mohnölfilmen in Kohlensäureatmosphäre eine Reihe flüchtiger Produkte entstand, ist überraschend, sondern der Umstand, dass diese Abspaltungen gerade beim Mohnölfilm schon bei 110° erfolgen, während Leinölfilme Temperaturen bis über 250° aushalten, ohne Gase oder flüssige Spaltprodukte abzugeben, sondern von 260° ab zu verkohlen beginnen. Zwischen Lein- und Mohnölfilmen besteht also ein nicht zu überschender Unterschied in Bezug auf die Widerstandsfähigkeit gegen Wärme. Erstere verhalten sich etwa wie Leder, deshalb nannte Eibner die leinölartigen Filme Skytogeale. Sieht man im Verhalten der Leinöle gegen Wärme einen Ausdruck ihrer Eukolloidnatur, so haben sich die Mohnölfilme durch die Art ihrer Wärmereaktion jetzt entschieden als Hemikolloide gekennzeichnet.

II. Die flüssigen Produkte der Mohnölfilmthermoreaktion:

Ueber diese Produkte ist nicht sehr viel zu sagen. Der grösste Teil ist Wasser, in dem niedere Säuren und Aldehyde gelöst sind. Stark saure Reaktion, deutliche Aldehydreaktion. Am Geruch erkennt man Ameisensäure als vorherrschend. Sie wurde mittels der $HgCl_2$ -Reaktion nachgewiesen. Dagegen konnte ich Acrolein auch mit Hilfe des Geruchs nicht feststellen. Dieser Umstand deutet ebenfalls darauf hin, dass die Spaltungen nicht am Glycerinrest stattfanden. Zur genaueren Untersuchung reichte die Menge nicht aus, auch dürfte auf diesem Gebiet nichts prinzipiell Neues mehr zu erreichen sein.

Zur Kenntnis der maltechnisch mohnölartigen Öele.
=====

U e b e r M o h n - u n d S o n n e n b l u m e n ö l .
=====

Von der
Technischen Hochschule München
zur Erlangung der Würde eines

D o k t o r s

d e r T e c h n i s c h e n W i s s e n s c h a f t e n

Dr.-Ing.

genehmigte Abhandlung.

Vorgelegt von
Diplomingenieur Gottfried H a i l
aus Kempten i/Allgäu.

1. Berichterstatter:

O.Professor Dipl.-Jng. Dr.-Jng. Heinrich Lüers

2. Berichterstatter:

O.Professor Geh.Regierungsrat Dr.phil. Wilhelm Manchot

Tag der Einreichung der Arbeit: 26. November 1931.

Tag der Annahme der Arbeit: 12. Dezember 1931.

III. Der feste Rückstand:

Im Gegensatz zu dem erhitzten Film, der sich in keinem Lösungsmittel löst, auch nicht in geschmolzenem Kampher sind die Filmsäuren in fast allen Lösungsmitteln für Fettsäuren leicht löslich, ausgenommen Ligroin und Petroläther. Deshalb beziehen sich die nachfolgenden Untersuchungen meist auf die Filmsäuren.

Ueber die Behandlung der freien Oxynsäuren.

Es sei hier vorweggenommen, dass alle freien Oxynsäuren noch eine geringe Esterzahl aufwiesen, meist um 10 herum. Ich vermutete nun, dass dies mit der Art der Verdampfung des Lösungsmittels zusammenhänge und entfernte das Lösungsmittel auf verschiedene Weise:

- 1.) Der Aether wurde auf dem Wasserbad von 50° zum grössten Teil vertrieben, der Rest bei Zimmertemp. durch Ueberleiten von getrockneter Luft entfernt.
- 2.) Der letzte Rest wurde auf dem siedenden Wasserbad durch Darüberleiten von Luft entfernt.
- 3.) Evakuieren bei gew. Temp.
- 4.) Evakuieren auf dem Wasserbad von 70°.

Die Säurezahl unterschied sich aber in keinem von den 4 Fällen. Sie hätte zum mindesten im letzten Falle kleiner werden müssen, wenn eine bedeutendere Anhydrierung oder Laktonbildung stattgefunden hätte, was aber nicht der Fall zu sein scheint.

Eigenschaften des auf 160° erhitzten Mohnölfilmes, bezw.
dessen Säuren.

Verseifungszahl: (des Filmes).

0,2570 gr verbr. 12,85 cc n/10 KOH, V.Z.: 279,5
0,3467 gr verbr. 17,40 cc n/10 KOH, V.Z.: 281,0 280,2

Kennzahlen der Filmsäuren:

Säurezahl:

0,1393 gr verbr. 6,60 cc n/10 KOH, S.Z.: 248,1
0,0734 gr verbr. 3,26 cc n/10 KOH, S.Z.: 249,0 248,6

Verseifungszahl:

0,2092 gr verbr. 9,63 cc n/10 KOH, V.Z.: 258
0,0845 gr verbr. 3,9 cc n/10 KOH, V.Z.: 259 258,5

Jodzahl:

0,1188 gr verbr. 4,12 cc n/10 Jlg., J.Z.: 44,0
0,1229 gr verbr. 4,35 cc n/10 Jlg., J.Z.: 44,6 44,3

Molekulargewicht:

0,0206 gr gelöst in 0,2521 gr. Kampher ergaben eine
Gefrierpunktsdepression von 7,7°.
Daraus Mol.Gew.: 424.

Die Acetylzahlen:

Infolge der Gefahr der Anhydrisierung war es notwendig, die Oxynsäuren zuvor zu verestern. Von den zahlreichen zur Verfügung stehenden Methoden wählte ich die der kalten Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure, um eventuell durch Kochen eintretende unliebsame Nebenreaktionen zu vermeiden. Ganz ist dieser Zweck nicht erreicht worden, da die Verseifungszahl des Methylesters ein wenig kleiner als erwartet ausfiel.

Bei den erhitzten Mohnoxynsäuren arbeitete ich mit Essigsäureanhydrid, während ich für die frischen Oxynsäuren

ein von Weidhart⁸⁵⁾ ausgearbeitetes Benzoylverfahren angewandt haben, das bei einer Temperatur vor sich geht, bei welcher normaler Weise ein Mohnölfilm sich noch nicht zersetzt.

Weidhart hat festgestellt, dass bei Hydroxylzahlen, die unter 100 liegen, beide Verfahren übereinstimmende Werte liefern, sodass man Vergleiche anstellen kann. Die oft erhobenen Bedenken, dass mit Essigsäureanhydrid die Dioxanringe des Oxyns aufgespalten würden, sind damit widerlegt.

Methylester der auf 160° erhitzten Oxynsäuren:

Verestert wurde durch 4 tages Stehenlassen der Oxynsäuren mit dem 10 fachen Überschuss an 2 %iger Methylalkoholischer Salzsäure. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, der Aether über Glaubersalz getrocknet, verdampft und die letzten Reste des Aethers auf dem Wasserbad bei 50° durch Darüberleiten von Luft entfernt. Der Ester ist eine dunkelbraune, angenehm riechende Flüssigkeit, während die Säuren ranzig riechende Salben waren. Die Vollständigkeit der Veresterung wurde bestimmt durch die

Säurezahl:

0,4988 gr verbr. 0,7 cc n/10 KOH, S. Z. : 7,9
0,5579 gr verbr. 0,8 cc n/10 KOH, S. Z. : 7,6 7,8

Infolge der niedrigen Säurezahl können wir das Produkt als genügend verestert betrachten.

Verseifungszahl:

0,4988 gr. verbr. 20,65 cc n/10 KOH, V.Z. : 232,5
0,5579 gr. verbr. 22,95 cc n/10 KOH, V.Z. : 231,5 232,0

85) Diss. München 1931.

Der Ester wurde nun in der üblichen Weise durch 2 stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert.

Verseifungszahl: des acetylierten Produktes:

0,4787 gr verbr. 24,60 cc n/10 KOH, V.Z. : 288
0,4595 gr verbr. 23,45 cc n/10 KOH, V.Z. : 290 289,0

Hieraus errechnen sich nach folgenden Formeln die

$$\text{Acetylzahl: } \frac{V_2 - V_1}{1 - 0,00075 V_1} = \frac{289 - 232}{1 - 0,00075 \times 232} = \underline{69,0}$$

$$\text{Hydrozylzahl: } \frac{V_2 - V_1}{1 - 0,00075 V_2} = \frac{289 - 232}{1 - 0,00075 \times 289} = \underline{76,9}$$

V_1 = Verseifungszahl des Esters
 V_2 = Verseifungszahl des acetylierten Esters.

Zum Vergleich: Das normale Mohnoxyn, bzw. dessen Säuren.

Verseifungszahl: des Mohnölfilms:

1,1170 gr verbr. 12,90 cc n/2 KOH, V.Z. : 310
1,2193 gr verbr. 13,52 cc n/2 KOH, V.Z. : 312 311

Molekulargewicht des Mohnölfilms:

0,0170 gr gelöst in 0,2216 gr. Kampher ergaben eine Depression von 4,4°. Daraus Mol.Gew.: 696.

Die Filmsäuren:

Sie wurden in genau gleicher Weise wie oben dargestellt aus einem gleich alten Film. In ihrer Konsistenz unterschieden sie sich nicht von den aus dem erhitzten Film dargestellten Säuren, waren, aber bedeutend heller.

Säurezahl:

1,0156 gr verbr. 8,32 cc n/2 KOH., S.Z. : 230
0,8423 gr verbr. 6,84 cc n/2 KOH., S.Z. : 228 229,0

Verseifungszahl:

0,3961 gr verbr. 16,95 cc n/10 KOH., V.Z. : 240
0,2300 gr verbr. 9,75 cc n/10 KOH., V.Z. : 238 239,0

Jodzahl:

0,1265 gr verbr. 5,4 cc n/10 Jlg., J.Z. : 51,6
0,2425 gr verbr. 10,05 cc n/10 Jlg., J.Z. : 52,5 52,1

Molekulargewicht:

0,0330 gr gelöst 0,3125 gr Kampher ergaben eine
Depression von 12,4°.

Daraus Mol.Gew.: 341.
Bei einer Kontrollbestimmung: $M = \underline{332}$.

Die verhältnismässig grosse Differenz bei den Säure- und Verseifungszahlen kommt von der Schwierigkeit, bei diesen dunklen Substanzen den Umschlagpunkt des Indikators genau zu erkennen.

Vergleichen wir die analogen Werte des normalen und des erhitzten Mohnoxyns miteinander, so fällt zunächst die grosse Differenz der Verseifungszahlen des Oxyns mit dem dazu gehörigen Säuren auf. Beim normalen Oxyn erklärt sich dies aus der grossen Menge noch anhaftender niedriger Spaltprodukte, was auch in dem abnorm niedrigen Molekulargewicht zum Ausdruck kommt. Die bei dem erhitzten Film viel kleinere Differenz wird vielleicht in einer bei der Verseifung stattfindenden geringen Decarboxylierung ihre Ursache haben.

Hydroxylzahl:

Veresterung mit methylalkohol. Salzsäure wie oben!

Säurezahl des Esters:

0,6272 gr verbr. 0,6 cc n/10 KOH., S.Z. : 5,4
0,5066 gr verbr. 0,5 cc n/10 KOH., S.Z. : 5,5 5,5

Verseifungszahl:

0,6272 gr verbr. 26,55 cc n/10 KOH, V.Z. : 237,5
0,5066 gr verbr. 21,45 cc n/10 KOH, V.Z. : 237,0 237,3

Da das normale Mohnöloxyn schon von 110° ab weitgehende Veränderungen erleidet, war anzunehmen, dass ein ähnlicher Vorgang auch bei der Acetylierung stattfinden würde, die bei ca. 140° vor sich geht. Deshalb wandte ich ein Benzoylierungsverfahren an, das Neidhart in Anlehnung an die Schotten-Baumannsche Benzoylierungsreaktion ausgearbeitet hat, und damit gute Uebereinstimmungen mit der Acetylzahl namentlich bei kleineren Werten erreicht hat.

Die Benzoylierung:

10 gr Substanz wurden in 9 gr Pyridin und 100 cc absolutem Aether gelöst und auf dem Wasserbad erhitzt. Dann lässt man 8 gr Benzoylchlorid zutropfen und kocht 2 Stunden. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde vorsichtig mit Wasser und verdünnter Säure versetzt und im Scheidetrichter mit Wasser nachgewaschen, dann mit Ammoniakwasser versetzt und unter dem Wasserstrahl zur Kühlung kräftig geschüttelt. Mit dem säurehaltigen Wasser wäscht man noch das restliche Pyridin heraus, vertreibt den Aether und kocht dann das Produkt wiederholt mit Wasser aus. Zum Schluss äthert man aus und verfährt wie oben.

Verseifungszahl des benzoyl. Produktes:

0,4897 gr verbr. 21,55 cc n/10 KOH., V.Z. : 247,0
0,5051 gr verbr. 22,30 cc n/10 KOH., V.Z. : 247,5 247,3

Hieraus errechnet sich die

$$\text{Benzoylzahl:} = \frac{247,3 - 237,3}{1 - 0,001854 \times 237,3} = \underline{17,9}$$

$$\text{Hydroxylzahl:} = \frac{247,3 - 237,3}{1 - 0,001854 \times 247,3} = \underline{18,5}$$

Das Mohnöloxyn auf 180° erhitzt, bezw. dessen Säuren.

Ein gewöhnlicher Mohnölfilm vom Alter und den Eigenschaften der früher verwendeten wurde in der gleichen Weise wie oben auf dem Ölbad auf 180° erhitzt und auf dieser Temp. ca. 20 Minuten gehalten. Das erhaltene Produkt war dunkler gefärbt als die nur auf 160° erhitzten Filme, aber ebenfalls in alkoholischer KOH glatt verseifbar, wobei allerdings geringe Mengen schwarzer Flocken als unlöslich zurückblieben. Die aus der Seife nach dem üblichen Verfahren dargestellten Fettsäuren wiesen folgende Kennzahlen auf:

Säurezahl:

0,3363 gr verbr. 3,25 cc n/2 KOH, S.Z.: 271
0,4248 gr verbr. 4,10 cc n/2 KOH, S.Z.: 272 271,5

Verseifungszahl:

0,3363 gr verbr. 17,15 cc n/10 KOH, V.Z.: 284
0,4248 gr verbr. 21,64 cc n/10 KOH, V.Z.: 286 285,0

Jodzahl:

0,1466 gr verbr. 5,47 cc n/10 Jlg., J.Z.: 47,4
0,1271 gr verbr. 4,85 cc n/10 Jlg., J.Z.: 48,5 48,0

Acetylzahl:

Darstellung des Methylesters wie früher.

Säurezahl des Esters:

0,5531 gr. verbr. 0,9 cc n/10 KOH, S.Z. : 9,1
0,5135 gr. verbr. 0,8 cc n/10 KOH, S.Z. : 8,8 9,0

Verseifungszahl:

0,5531 gr. verbr. 23,95 cc n/10 KOH, V.Z.: 242,5
0,5135 gr. verbr. 22,15 cc n/10 KOH, V.Z.: 242,0 243,3

Verseifungszahl des acetylierten Esters:

0,5419 gr. verbr. 27,45 cc n/10 KOH, V.Z. : 284,5
0,5238 gr. verbr. 26,65 cc n/10 KOH, V.Z. : 285,5 285,0

Hieraus errechnet sich die

$$\text{Acetylzahl:} = \frac{285,0 - 242,3}{1 - 0,00075 \times 242,3} = \underline{52,2}$$

$$\text{Hydroxylzahl:} = \frac{285,0 - 242,3}{1 - 0,00075 \times 285,0} = \underline{54,3}$$

Molekulargewicht:

0,0154 gr gelöst in 0,2165 gr Kampher ergaben eine Depression von 8,5.
Daraus Mol.Gew.: 331.

Zum Schluss dieses Abschnittes möchte ich noch das Ergebnis eines Versuches angeben, der mit dem gewöhnlich verwendeten Mohnölfilm ausgeführt wurde, dessen Bedingungen aber leider infolge eines Missgeschicks nicht kontrolliert werden konnten. Es ist mir auch später nicht mehr gelungen diesen Versuch zu reproduzieren.

Kennzahlen eines erhitzten Mohnölfilms (unkontroll. Versuch).

Die aus dem erhitzten Film dargestellten Oxynsäuren waren sehr hell im Vergleich zu früher erhaltenen.

Säurezahl der Oxynsäuren:

0,8928 gr verbr. 6,65 cc n/2 KOH, S.Z.: 209,7
0,6006 gr verbr. 4,50 cc n/2 KOH, S.Z.: 210,2 210,0

Verseifungszahl:

0,0784 gr verbr. 3,7 cc n/10 KOH, V.Z.: 264,5
0,1410 gr verbr. 6,68 cc n/10 KOH, V.Z.: 264,0 264,3

Jodzahl:

0,2580 gr verbr. 6,32 cc n/10 Jlg., J.Z.: 31,1
0,2391 gr verbr. 6,03 cc n/10 Jlg., J.Z.: 32,0 31,6

Molekulargewicht:

0,0281 gr gelöst 0,2847 gr Kampher ergaben eine Depression von 7,8.
Daraus Mol.Gew. : 507.
Kontrollbestimmung M. : 527.

Trennung der freien Oxynsäuren (auf 160° erhitzt) durch
fraktionierte Fällung.

Da bei dem Erhitzen des Mohnölfilms allem Anschein nach eine Autoxypolymerisation stattgefunden hat wie aus der Erhöhung des Mol.Gew. hervorgeht, ergab sich die Aufgabe, die hochpolymerisierten Anteile zu isolieren. Da mit einer fraktionierten Kristallisation hier nichts auszurichten ist, blieb der Weg der fraktionierten Fällung übrig, der, wie wir bereits gesehen haben, zu recht brauchbaren Ergebnissen führen kann und vielleicht in der Chemie der Kolloide einmal die Kristallisation zu ersetzen imstande ist. Als Lösungsmittel wählte ich nach verschiedenen Versuchen Chloroform und als Fällungsmittel Petroläther, mit welchem sich die abgestufte Löslichkeit mit zunehmender Polymerisation am deutlichsten zeigte.

Arbeitsweise: Nach dem Versetzen der Chloroformlösung mit Petroläther bis zum beginnenden Niederschlag lässt man die Lösung eine zeitlang stehen, dekantiert dann vom Niederschlag ab und überschichtet diesen noch 1 - 2 Mal mit einem Gemisch von Chloroform und Petroläther. Schwierig ist es, den Petroläther restlos zu entfernen. Dies geschieht auf dem Wasserbad unter Darüberleiten von trockener Luft.

1.) Der Niederschlag:

Er macht 1/4 des Gesamtgewichtes aus und ist nach dem Vertreiben des Lösungsmittels ein dunkelbrauner Syrup, unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol. Er hatte folgende Kennzahlen:

Jodzahl:

0,0906 gr verbr. 3,70 cc n/10 Jlg., J.Z. : 51,8
0,0828 gr verbr. 3,41 cc n/10 Jlg., J.Z. : 52,2 52,0

Säurezahl:

0,1112 gr verbr. 5,20 cc n/10 KOH, S.Z. : 262,0
0,1574 gr verbr. 7,25 cc n/10 KOH, S.Z. : 262,8 262,4

Verseifungszahl:

0,1112 gr verbr. 5,52 cc n/10 KOH, V.Z.: 278,0
0,1574 gr verbr. 7,70 cc n/10 KOH, V.Z.: 278,7 278,4

Molekulargewicht:

0,0112 gr. gelöst in 0,1883 gr Kampher ergaben eine
Depression von $3,3^{\circ}$.
Daraus Mol.Gew.: 721.

2.) Der Lösungsrückstand:

Er bestand aus $\frac{3}{4}$ des Gesamtgewichts. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb ein hellbraunes Oel, das bei Zimmertemp. bald salbenartig erstarrte. Es war im Gegensatz zum Niederschlag 1.) in Benzol löslich, ebenfalls in Alkohol.

Jodzahl:

0,1457 gr verbr. 5,47 cc n/10 Jlg., J.Z. : 47,7
0,1122 gr verbr. 4,24 cc n/10 Jlg., J.Z. : 48,0 47,9

Säurezahl:

0,1702 gr verbr. 7,28 cc n/10 KOH, S.Z. : 239,9
0,2300 gr verbr. 9,85 cc n/10 KOH, S.Z. : 240,0 240,0

Verseifungszahl:

0,1702 gr verbr. 7,54 cc n/10 KOH, V.Z. : 248,1
0,2300 gr verbr. 10,20 cc n/10 KOH, V.Z. : 249,1 248,6

Molekulargewicht:

0,0140 gr gelöst in 0,1239 gr Kampher ergaben eine
Depression von $10,9^{\circ}$.
Daraus Mol.Gew. : 414.

Der Niederschlag mit dem Molekulargewicht 721 wurde nochmals in derselben Weise wie oben in Chloroform gelöst und mit wenig Petroläther umgefällt. Der ausgefallene Körper war dunkelbraun, harzartig und sehr zäh. Kennzahlen:

Jodzahl:

Infolge Mangol an Substanz konnte nur eine einzige Jodzahl ausgeführt werden.
0,0866 gr verbr. 3,35 cc n/10 Jlg., J.Z. : 49,1

Molekulargewicht:

0,0129 gr gelöst in 0,1333 gr Kampher ergaben eine Depression von 4,3.
Daraus Molgew.: 898.

Da die Jodzahl nahezu gleichgeblieben ist, das Molegewicht aber gestiegen, so wird sich dieser Körper in der Hauptsache nur kolloidchemisch von Körper 721 unterscheiden, was ja auch in der Konsistenz zum Ausdruck kommt:

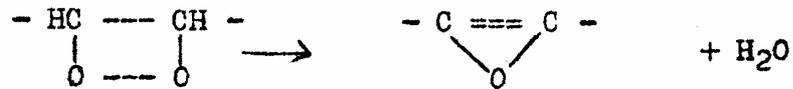
Der Körper (M: 898) wurde einer nochmaligen Fraktionierung unterzogen, infolge der geringen Menge, die nur noch ein kleiner Bruchteil vom Ausgangsmaterial ist, konnte nur das Molegewicht bestimmt werden. Das Produkt ist dunkelbraun und glashart. Es ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich als die höher dispersen Anteile.

Molekulargewicht:

0,0049 gr gelöst in 0,0474 gr Kampher ergaben eine Depression von 4,0.
Daraus Mol.Gew.: 1033.

Sehr merkwürdig ist die Tatsache, dass bei der Fraktionierung der Oxynsäuren mit dem Molegewicht 424, die die Jodzahl 44 haben, 2 Körper entstehen mit Jodzahlen, die ein wenig höher sind, als die des Ausgangsmaterials. Es ist jedoch sehr leicht möglich, dass bei dem langwierigen Vertreiben des Petroläthers auch etwas Wasser entwichen ist, sodass sich neue Doppelbindungen bilden konnten. Morrell und Marks⁸⁶⁾ stellten folgenden Reaktionsmechanismus auf:

86) Ref. Chem. Umsch. 36, 29.



Hierdurch würde das Auftreten einer neuen Doppelbindung erklärt. Doch ist kaum anzunehmen, dass bei der Temperatur von 160° bei der der Film entstanden ist, noch unveränderte Peroxyde vorhanden gewesen sind. Uebrigens wurde diese Ansicht von Scheiber⁸⁷⁾ angegriffen, bzw. abgeändert und diese Aenderung durch Ergebnisse von D'Ans und Merzbacher vorläufig bestätigt.

Zusammenfassung:

Die hoch- und niedrigdispersen Phasen der freien Oxynsäuren des auf 160° erhitzten Mohnölfilms unterscheiden sich nicht durch die Jodzahl, wohl aber durch ihr Molekulargewicht. Dadurch ist ihr typisch kolloidaler Charakter bewiesen. Auch die Konsistenz ist typisch für derartige Kolloide Aggregationen.

87) Farbe und Lack 1930, 53.

Wasserlösliche Bestandteile der auf 160° erhitzten Mohnöl-
oxynsäuren.

Das Oxyn wurde in alkoholischer KOH verseift, die alkoholfreie Seifenlösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und gekocht. Dabei bedeckten die Oxynsäuren als eine schwarzbraune Schicht die Oberfläche, während der saure wässrige Anteil schwach gelb gefärbt war. Das Wasser wurde abgehebert und die Oxynsäuren noch einigemal mit Wasser ausgekocht. Die wässrigen Auszüge wurden vereinigt.

1.) Der wasserunlösliche Rückstand:

Er wurde zunächst in Aether aufgenommen, getrocknet und vom Aether befreit. Der Rückstand unterscheidet sich kaum von den ursprünglich angewandten Oxynsäuren. Mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde versucht, feste kristalline Abscheidungen zu erzielen, was aber in keinem Falle Erfolg hatte. Als Bodenkörper resultierten jedesmal braune Oeltröpfchen, die auch nach minatelangem Stehen nicht kristallin wurden.

2.) Die wässrige Lösung:

Sie wurde erschöpfend ausgeäthert und normal weiterbehandelt. Der Rückstand von der ätherischen Lösung ist hellgelb und erstarrt beim Erkalten kristallin. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhielt ich wohl grosse Kristalle, die aber nicht von den anhaftenden braunen Schmierern zu befreien waren. Besser eignet sich Aceton, am besten jedoch Benzol. Ich erhielt zunächst schwach gelbe Kristalle vom F.P. 93°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurden die Kristalle weiss und hatten einen F.P. von 103 - 105°. Kristallform und Wasserlöslichkeit deuteten auf Azelainsäure, die auch schon von verschiedenen Autoren in Oxynen gefunden wurde. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Azelainsäure ergab keine Depression.

Wasserlösliche Bestandteile der auf 160° erhitzten Mohnöl-
oxynsäuren.

Das Oxyn wurde in alkoholischer KOH verseift, die alkoholfreie Seifenlösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und gekocht. Dabei bedeckten die Oxynsäuren als eine schwarzbraune Schicht die Oberfläche, während der saure wässrige Anteil schwach gelb gefärbt war. Das Wasser wurde abgehebert und die Oxynsäuren noch einigemal mit Wasser ausgekocht. Die wässrigen Auszüge wurden vereinigt.

1.) Der wasserunlösliche Rückstand:

Er wurde zunächst in Aether aufgenommen, getrocknet und vom Aether befreit. Der Rückstand unterscheidet sich kaum von den ursprünglich angewandten Oxynsäuren. Mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde versucht, feste kristalline Abscheidungen zu erzielen, was aber in keinem Falle Erfolg hatte. Als Bodenkörper resultierten jedesmal braune Oeltröpfchen, die auch nach minatelangem Stehen nicht kristallin wurden.

2.) Die wässrige Lösung:

Sie wurde erschöpfend ausgeäthert und normal weiterbehandelt. Der Rückstand von der ätherischen Lösung ist hellgelb und erstarrt beim Erkalten kristallin. Beim Unkristallisieren aus Wasser erhielt ich wohl grosse Kristalle, die aber nicht von den anhaftenden braunen Schmierern zu befreien waren. Besser eignet sich Aceton, am besten jedoch Benzol. Ich erhielt zunächst schwach gelbe Kristalle vom F.P. 93°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurden die Kristalle weiss und hatten einen F.P. von 103 - 105°. Kristallform und Wasserlöslichkeit deuteten auf Azelainsäure, die auch schon von verschiedenen Autoren in Oxynen gefunden wurde. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Azelainsäure ergab keine Depression.

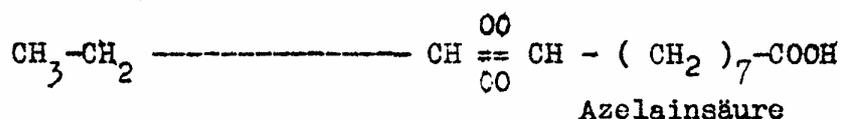
Analyse:

4,178 mg ergaben: H₂O : 3,188 mg, CO₂ : 8,795 mg
 hieraus: H₂ : 8,53 %, C : 57,42 %
 ber. f. C₉H₁₆O₄ : H₂ : 8,51 % C : 57,40 %

Dadurch ist der gefundene Körper mit Sicherheit als Azelainsäure identifiziert.

Die Ausbeute an roher Azelainsäure vom F.P.100° beträgt ca. 7 - 9 %.

Vom maltechnischen Standpunkt aus ist das Auftreten von Azelainsäure in Oxynen als schädlich zu bezeichnen, da es nicht anders erklärbar ist als durch die Annahme einer Selbstspaltung der Säuren an der 9,10-Doppelbindung:



Diese Auffassung entspräche der alten Mulderschen Auffassung vom Oeltrocknen. J. D'Ans und Merzbacher ⁸⁸⁾ haben schon 1929 in einem 3/4 Jahre alten Linoxyn als Höchstmenge 9 % Azelainsäure gefunden, während theoretisch aus Oel-, Linol- und Linolensäure sich an 40 % finden müssten. Ausserdem haben Eibner und Rossmann in einem 22 Jahre alten Mohnölfilm fast noch die theoretische Menge an gebundenem Glycerin gefunden. Damit ist also das Auftreten der Azelainsäure im Rahmen der Oxynbildung als *circa* Nebenreaktion gekennzeichnet.

⁸⁸⁾ Eibner, Das Oeltrocknen, S.145.

Zur Frage des Vorkommens wahrer Oxysäuren in dem auf 160°
erhitzten Mohnöloxyn.

Die einfachsten durch Autoxydation von ungesättigten Glyceriden möglicherweise entstandenen Verbindungen wären Glyceride von Oxynsäuren. Deshalb ist immer wieder der Versuch gemacht worden, aus den Oxynen wahre Oxysäuren zu isolieren, was ohne grosse Schwierigkeiten gelingen müsste, weil die Di-, Tetra- und Hexaoxystearinsäuren durch Wasserlöslichkeit und grosse Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Aus Oel-, Linol-, bzw. Linolensäure sind sie leicht durch Oxydation nach Hazura mit Permanganat darstellbar.

Seit Mulder erklärte man sich das rasche Verschwinden der Peroxydzahlen bei der Verfilmung damit, dass sich die Peroxyde in wahre Oxysäuren verwandelten. Darnach wären die Oxyne gemischt säurige Oxyglyceride, nach Mulder sogar die Anhydride von Oxynsäuren, die bei der Verseifung farblose Seifen liefern müssten, was nicht der Fall ist. In der V.A. wurde sodann festgestellt, dass frische Linolensäure mit KMnO_4 allerdings Linusinsäure liefert. Verwendet man aber schon anoxydierte Linolensäure, so nimmt der Oxydationsvorgang eine ganz andere Richtung, es entstehen die braunen Oxynschmierer.

J. D'Ans konnte allerdings aus Linoxyn eine geringe Menge von Dioxystearinsäure isolieren, hatte aber keine Linusin- und keine Sativinsäure gefunden. Die Dioxystearinsäure kann hier nicht einmal in die Diskussion einbezogen werden, da sie aus einem Oelanteil stammt, der sich an der Verfilmung nicht wesentlich beteiligt. Für die Unwahrscheinlichkeit der Ausbildung wahrer Oxynsäuren in Oxynen spricht auch die Tatsache, dass Scheiber, um aus dem Rizinusöl ein trocknendes Oel zu ma-

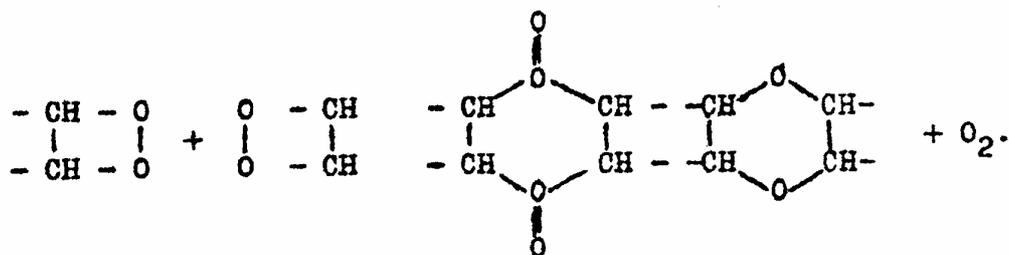
chen, die Oxygruppen abspalten mussten. Dieses wird also beim Trocknen keine Oxygruppen mehr zurückbilden.

Ich versuchte nun aus Mohnöloxyn, sowie aus dem erhitzten Film Sativinsäure auf folgende Weise zu isolieren:

Das verseifte Oxyn wurde mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die wässrige Schicht, in welcher die Sativinsäure infolge ihrer Unlöslichkeit in Aether sein müsste, wurde genau neutralisiert und im Vakuum bis zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde nochmals sorgfältig getrocknet und dann mehrere Male mit abs. Sprit ausgezogen. Nach Verdampfen des Sprits hinterbleibt ein geringer Rest eines hellen Oeles, das zum grössten Teil Glycerin sein dürfte, da es mit Schwefelsäure stark die Acroleinreaktion gibt. Durch Lösen des Rückstandes in heissem Wasser konnte jedoch keine Kristallisation erzielt werden. Dieser Mohnölfilm enthielt also bestimmt keine Sativinsäure.

Ueber das Vorkommen von Ketonen im erhitzten Mohnöloxyn.

Die Annahme der Mitwirkung von Ketogruppen bei der Verfilmung von fetten Oelen ist ebenso naheliegend wie jene der Bildung von Oxysäuren. Bisher konnten aber noch keine Ketone einwandfrei nachgewiesen, geschweige denn isoliert werden. Marcusson⁸⁹⁾ erklärte das Versagen der Ketonnachweise mit der Ausbildung von Dioxanringen aus 2 Peroxydgruppen:



89) Z.f. angew. Chem. 1926, 476.

Scheiber⁹⁰⁾ vermutet wie schon früher erwähnt, aus folgendem
Grunde die Anwesenheit von Ketonen (s.S.66). Fahrion⁹¹⁾
stellte die Theorie auf, dass als Zwischenprodukt zwischen
Peroxysäuren und Oxysäuren Ketoxysäuren entstehen:



Eine solche Säure konnte von Holde und Marcusson⁹²⁾
mittels alkalischer Oxydation mit Permanganat dargestellt wer-
den. Diese Säuren wurden aber bisher noch in keinem Oxyn ge-
funden und Marcusson bestreitet ihre Anwesenheit, da die Re-
duktion mit Na in alkalischer Lösung nicht zu einer Erhöhung
der Acetylzahl führte.

So war natürlich in meinem Falle von vorneherein die
Aussicht, kristallisierte Ketone zu erhalten, gering. Lein-
und Holzölfilm reagieren mit p-Nitrophenylhydrazin lediglich
unter Braunrotfärbung. Immerhin bestand die Möglichkeit , dass
durch das etwas brutale Erhitzen des Mohnölfilmes eine Nebenre-
aktion in dieser Richtung eingetreten wäre.

Versuche :

- 1.) a.) p-Nitrophenylhydrazin. Hyde⁹³⁾ hat damit wohl kristal-
lisierte Hydrazone dargestellt. Nach seinem Verfahren
löste ich die Oxynsäuren in Eisessig, dann gab ich das
ebenfalls in Eisessig gelöste p-Nitrophenylhydrazin
hinzu. Dann wurde einige Zeit auf 40° erwärmt, abge-
kühlt und mit Wasser so viel verdünnt, dass die Lösung
eben noch klar blieb. Nach Stehen über Nacht konnte

90) Farbe und Lack 1930, 63.
91) Chem. der trocknenden Öele 1911.
92) Chem. Umsch. 34, 102.
93) Ber. 32, 1810, (1899).

weder eine Verfärbung, noch eine nennenswerte Trübung festgestellt werden.

- b.) p-Nitrophenylhydrazin in Alkohol, sonst wie 1 a. Ebenfalls negativer Ausfall.
- 2.) Mit salzsaurem Hydroxylamin: Nach Houben⁹⁴⁾. Reagens und Oxynsäuren wurden in Alkohol gelöst, 2 Stunden gekocht und unter Zusatz von etwas BaCO_3 zur Neutralisation der entstehenden Säure. Dann wurde filtriert, mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt, noch einmal gekocht und über Nacht stehen gelassen.
- Keine Verfärbung.

Eine erst jüngst von Morrell und Marks⁹⁵⁾ angegebene Methode zur Bestimmung von Carbonylgruppen ist hier nicht anwendbar, da sie nur für Ketone gilt, die ein unlösliches Hydrazon liefern.

Gewichtsabnahme beim Erhitzen von Mohnölfilmen.

Die Gesamtgewichtsabnahme beim Erhitzen eines Mohnölfilmes, wie er hier verarbeitet wurde, betrug 9 %. Bei zunehmendem Alter des Filmes wird diese Abnahme etwas kleiner, da der Film ja auch an der Luft abgebaut wird. Dies kommt in den Wegerkurven zum Ausdruck. Ein 2 Monate alter Mohnölfilm nimmt beim Erhitzen nur mehr 8 % ab.

94) Houben 3, 422.
95) The Analyst, Aug. 1931.

Petrolätherlöslicher Anteil der Oxynsäuren.

Die Oxynsäuren wurden mehrere Male mit Petroläther auf dem Wasserbade ausgekocht, und abdekantiert. Die Lösung war nicht klar und musste erst filtriert werden. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen zurückgewogen. Die petrolätherische Lösung war jeweils hellgelb gefärbt.

Es lösten sich in Petroläther von den

1.)	Mohnölfilmsäuren, normal:	20 %	x)
2.)	Mohnölfilmsäuren, auf 160°:	24 %	
3.)	Mohnölfilmsäuren, auf 180°:	22 %	

Die petrolätherischen Auszüge aller 3 Oxynsäuren hinterliessen nach dem Verdampfen ein gelbes Oel, das beim Erkalten erstarrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 60 %igem Alkohol resultierten Kristalle, die aber nur schwer von den umgebenden Schmierer befreit werden konnten. Nach Umkristallisieren aus sehr wenig 96 %igem Sprit erhielt ich Kristalle von einem F.P.: 64 - 65°. Zu einer Bestimmung der Säurezahl reichten sie nicht aus. Wir haben es wahrscheinlich hier mit Stearinsäure zu tun.

x) Derselbe Wert wurde auch schon von Hibelitz (1.c.) erhalten.

Auswertung der Analysenergebnisse.

Zusammenstellung der Zahlenwerte:

	Mohnöloxynsäuren			unkon- trolliert
	normal	auf 160° erhitzt	auf 180° erhitzt	
Jodzahl:	52,0	44,3	48,0	31,6
Säurezahl:	229,0	248,5	271,5	210,0
Vers.zahl:	239,0	258,5	285,0	264,3
Esterzahl:	10	10	13,5	54,3
Hydroxylz:	18,5	76,9	54,3	-----
Mol.Gew. :	341	424	331	527
Petroläth. löslich :	20 %	24 %	22 %	----

Die an den verschiedenartig vorbehandelten Mohnöloxynsäuren angestellten Versuche konnte natürlich nicht den Zweck verfolgen, die Konstitution aller in Mohnöl vorkommenden Oxynsäuren zu ermitteln, indem man sie rein darzustellen versuchte. Dazu ist der Mohnölfilm noch ein ungeeignetes Objekt; führten doch die bestehenden Methoden selbst bei Lein- und Holzölfilmern noch zu höchst unvollkommenen Ergebnissen. Dagegen dürfte es gelungen sein, um schon eine Folgerung vorweg zu nehmen, in dem gewöhnlichen Mohnölfilm die hemikolloidale Zwischenstufe zu dem eukolloiden, auf 160° erhitzten Film zu charakterisieren. Als Analogon muss hier natürlich immer der Leinölfilm herangezogen werden, was auch durchaus angänig ist, da das Leinöl keine vom Mohnöl grundlegend verschiedene Säuren enthält, z.B. keine mit konjugierten Doppelbindungen. Wir können daher, was die Trockenergie anlangt, das Leinöl als nur graduell verschieden vom Mohnöl betrachten (auf das Gelatinieren komme ich zurück).

Diese Verschiedenheit ist eine Funktion der Jodzahl. Wir haben gesehen, dass Trilinolein (Jodzahl 168) fast wie Leinöl aufrocknet.

Zergliedern wir einmal die Erscheinungen, die beim Erhitzen des Mohnölfilmes aufgetreten sind. Die Temp. war so niedrig, dass man nicht von einer pyrogenen Zersetzung sprechen kann, sondern lediglich von einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eines Vorgangs oder von Vorgängen, die bei gewöhnlicher Temp. viel langsamer oder vielleicht überhaupt nicht mehr erfolgen.

Wir haben bei der Verfilmung mit folgenden chemischen und physikalischen Vorgängen zu rechnen:

- 1.) Die chemische Ausbildung des Oxyns unter Autoxydation
(Der O_2 baut den Film auf).
- 2.) Die kolloide Ausbildung des Oxyns.
- 3.) Die Oxydation (der O_2 baut den Film ab).
- 4.) Die Gelatinierung, welche Folge der Reaktionen 1) u.2) ist.

Alle diese 4 Vorgänge sind neben der chemischen Zusammensetzung, Isomerie, dem Einfluss von Katalysatoren usw. irgendwie auch von der Temp. bedingt. Bei den leinölartigen Oelen ist die Ausbildung des Oxyns eine wesentlich höhere als die Geschwindigkeit des oxydativen Abbaues, während im Mohnöl erstere erheblich geringer, die zweite dagegen grösser ist, da die Peroxyde länger zu ihrer Stabilisierung brauchen, also länger der Luft ausgesetzt sind.

Das primäre Gelatinieren ist die Folge dieses verschiedenartigen Zusammenwirkens der beiden Sauerstoffreaktionen. Man versteht darunter die Ausbildung eines reversiblen, iso- und hemikolloiden, fest-flüssigen Systems, das den ersten

Die Aenderung der Kennzahlen.

1.) Die Jodzahlen:

Sie sind durch das Erhitzen nur unwesentlich geändert worden. Dies ist so zu verstehen, dass eine carbocyclische Polymerisation nicht stattgefunden hat, wenn sie nicht schon früher eingetreten war. Ausserdem ersehen wir, dass der oxydative Abbau nicht an allen Doppelbindungen stattgefunden hat, auch nicht am Glycerinrest, wofür keinerlei Anzeichen sprechen, sondern an den Methylenen. Ausserdem ist durch Eibner⁹⁶⁾ nachgewiesen, dass die Oxydation nicht am Glycerinrest einsetzt und es ist anzunehmen, dass diese verhältnismässig niedere Temp. keine Aenderung nach dieser Richtung veranlasst hat.

2.) Die Verseifungszahlen:

Sie sind beträchtlich gestiegen, auch noch beim Erhitzen über 160° hinaus. Dies wäre gleichbedeutend mit einer Bildung neuer Carboxylgruppen, und zwar an den Methylenen der Ketten.

3.) Die Hydroxylzahlen:

Sie steigen beim Erhitzen bis 160°, fallen dann aber wieder. In ganzen betrachtet sind die Hydroxylzahlen sehr niedrig und deshalb wie schon früher erwähnt, für die eigentliche Oxynbildung wohl ohne grossen Einfluss. Erinnerung sei noch daran, dass D'Ans im Linoxyn etwas Dioxystearinsäure gefunden hat, dagegen keine Säure mit mehreren Oxygruppen. Man kann deshalb vielleicht das Auftreten der Hydroxylzahlen als eine Angelegenheit der Oelsäure betrachten.

4.) Die Molekulargewichte:

Sie steigen bis 160° und fallen dann wieder. Dies hat wohl 2 Ursachen: a) kolloidales Ausreifen. In diesem Falle bietet natürlich das Mol.Gew. nur einen schwachen Anhaltspunkt,

96) Ueber fette Oele, S.106,185.

b) chemische Polymerisation. Da die Jodzahl gleichgeblieben ist, kommt nur acyclische, also Autoxypolymerisation in Betracht. Wir wissen, dass zum Eintritt der carbocyclischen Polymerisation viel höhere Temp. notwendig sind. Das Fallen des Mol. Gew. bei höheren Temp. ist im Zusammenhang mit der zunehmenden Verkohlung als pyrogene Zersetzung zu deuten, kann aber auch als partielle Dekolloidierung gedeutet werden.

5.) Sonstige Reaktionen und isolierte Stoffe:

Alle sonstigen Beobachtungen über Ketone, Oxysäuren, Azelainsäure stimmen mit den an normalen Mohnöloxynen gemachten Feststellungen überein. Es liegt kein Grund vor zur Annahme einer irgendwie anormal verlaufenen Reaktion.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass durch Erhitzen des Mohnölfilmes sein Verfilmungsvorgang mit allen Nebenerscheinungen fortgeführt worden ist. Die durch die Gelatinierung eingetretene Hemmung ist beseitigt worden. Die hochdisperse Phase ist zum grössten Teil oxydativ entfernt und es entsteht (optimal bei 160°) ein typisches Eukolloid, das nicht mehr schmilzt, sondern sich von hier ab wie Linoxyn verhält, d.h. bei höherer Temp. verkohlt. Das Erhitzen hat also eine Filmverbesserung zur Folge gehabt, der Film ist linoxynartig geworden, was auch durch einen Vergleich der Kennzahlen zum Ausdruck kommt. Dieser Film ist sogar unlöslicher als Leinölfilme. Er ist noch eukolloider als diese. Praktisch ist diese Eigenschaft aber nicht verwertbar, teils weil man Anstriche nicht auf 160° erwärmen kann, teils, weil - wenn dies möglich wäre - der Film Volumen, Struktur und Färbung derart verändern würde, dass er unbrauchbar wäre.

Die Thermoreaktion der Mohnölfilme hat also gelehrt, dass sie aus dem hemikolloiden Zustand in den eukolloiden überführbar, also künstlich ausreifbar sind. Für die Praxis wäre hieraus ableitbar, dass das Trocknen im Lackierofen hier förderlich sein könnte. Da man in der Lackierei Mohnölfarben nicht verwendet und in der Malerei das Trocknen im Lackierofen nicht braucht, so entfällt die praktische Anwendung dieser Verbesserung des Mohnölfilms. Immerhin besteht die Möglichkeit, das zu weiche Trocknen, d.h. das Wiederkleben, sowie vielleicht auch ihre Neigung zur Fröhsprungbildung zu beschränken, wenn man diese Farben bei gelinder Wärme vorsichtig trocknet.

V. T e i l :

Die Phasentrennung der Mohn- und Sonnenblumenölstandöle.

Von Eibner ist schon vor längerer Zeit gezeigt worden, dass Mohnöle, die hemikolloidal und reversibel trocknen, zum eukolloiden Trocknen zu bringen sind, wenn man sie zu Standölen verkocht. Mohnstandölfilme verkohlen nämlich ebenso wie Leinölfilme. Dadurch sind die 4 Hauptfehler des Mohnöls mit einem Schlage beseitigt: Das zu langsam Trocknen, das Wiedererweichen, die starke Hydrophilie und das beträchtliche Schwinden der Filme, letzteres Folge des starken Abbaues beim Trocknen. Beim Standölkochen wird jener kolloide Zustand auf endotherme Weise vorgebildet, der beim natürlichen Oeltrocknen nur durch Autoxydation und Autopolymerisation eintritt. Man kann deshalb Standöle als Cellacke mit dem öleigenen Harzanteil bezeichnen. Es ist also ein Trocknen anzustreben, bei welchem die Autoxydation gegenüber der Polymerisation zurücktritt. Dies ist natürlich nie ganz erreichbar, aber schon in hohem Grade verwirklicht, durch die von Eibner-Miller⁹⁷⁾ ausgeführte Trennung der Standöle in hoch- und niedrigdisperse Phase, wobei die niedrigdisperse Phase, deren eukolloide Eigenschaften am besten ausgebildet sind, maltechnisch verwertet wird, während die hochdisperse Phase, der Angriffspunkt für die Autoxydation und den Abbau, ausscheidet. Diese Trennung auch auf Mohn- und Sonnenblumenstandöle zu übertragen, war der Zweck vorliegender Untersuchungen.

1.) Darstellung von Mohnstandöl:

Dauer des Erhitzens: 35 Std.
Temp.: 285 - 295°.

Jodzahl:

0,1242 gr verbr. 8,4 cc n/10 Jlg., J.Z.: 85,8
0,3007 gr verbr. 20,35 " n/10 Jlg., J.Z.: 86,0 85,9

97) Diss. Mart. Miller, München 1929.

Säurezahl:

0,3198 gr verbr. 1,0 cc n/10 KOH, S.Z.: 17,5
0,3218 gr verbr. 1,0 cc n/10 KOH, S.Z.: 17,4 17,5

Verseifungszahl:

1,9443 gr verbr. 12,95 cc n/2 KOH, V.Z.: 186,9
2,2222 gr verbr. 14,70 cc n/2 KOH, V.Z.: 185,9. 186,4

Bei der Darstellung des Standöles sind beträchtliche Mengen an Zersetzungsprodukten überdestilliert. Die Färbung ist dem Charakter der Mohnstandöle entsprechend, hellbraun.

2.) Darstellung von Sonnenblumenstandöl:

Dauer des Erhitzens: 40 Std.
Temp.: 285 - 295°.

Jodzahl:

0,1347 gr verbr. 9,05 cc n/10 Jlg., J.Z.: 83,7
0,1232 gr verbr. 8,20 cc n/10 Jlg., J.Z.: 84,5 84,1

Säurezahl:

0,3352 gr verbr. 1,49 cc n/10 KOH., S.Z.: 24,9
0,3304 gr verbr. 1,45 cc n/10 KOH., S.Z.: 24,6 24,8

Verseifungszahl:

1,7367 gr verbr. 11,45 cc n/2 KOH., V.Z.: 185,8
1,6686 gr verbr. 11,00 cc n/2 KOH., V.Z.: 185,0 185,4

Die Phasentrennung:

Das Prinzip der Phasentrennung ist, das Standöl in einem Lösungsmittel in der Hitze zu lösen, welches beim Erkalten die niedrig disperse Phase allein ausfallen lässt, .A.Greth 98)

zerlegte erstmals Leinstandöl in Phasen mittels Extraktion mit Aethylalkohol. Miller(1.c.) versuchte zunächst eine Trennung mittels Zentrifugieren, Ultrafiltration und Ausflockenlas-

98) Diss. München 1927

sen, aber ohne Erfolg. Er fand aber Lösungsmittel, welche in der Kälte nur die hochdisperse Phase löste wie Amylalkohol, Malonester, Butanol und Propanol. Ich arbeitete nun in folgender Weise, wobei ich jeweils das Lösungsmittel im Vakuum auf dem Oelbade unter Durchleiten trockener Kohlensäure entfernte:

I. Mohnstandöl:

Ausbeute an N.d.Ph.:

1.)	Mohnstandöl mit	Amylalkohol	1 : 2	77 %
2.)	"	"	1 : 3	74 %
3.)	"	"	1 : 4	70 %
4.)	"	Butanol	1 : 2	78 %
5.)	"	"	1 : 3	70 %
6.)	"	"	1 : 4	66 %
7.)	"	Propanol	1 : 2	83 %
8.)	"	"	1 : 3	80 %
9.)	"	"	1 : 4	77 %

Wie bei der von Eibner-Miller ausgeführten Trennung der Leinstandöle ist bei Anwendung der höheren Alkohole mehr in Lösung geblieben. Da aber ein allmählicher Uebergang von der hoch- zur niedrigdispersen Phase stattfindet, so ist ein erhöhtes Lösungsvermögen nicht immer wünschenswert, da sonst auch Teile der niedrig dispersen Phase verloren gehen. Bei Leinölen ist eine Ausbeute von ca. 75 % n.d.Ph. als Optimum erkannt worden. Da meine Untersuchungen hier vorerst nur prinzipieller Art sind, griff ich zur näheren Charakterisierung die mit Butanol 1 : 4 hergestellte n.d.Ph. heraus:

Jodzahl:

0,1451 gr verbr. 9,62 cc n/10 Jlg., J.Z.: 84,2
 0,1872 gr verbr. 12,55 cc n/10 Jlg., J.Z.: 85,1 84,7

Säurezahl:

0,3699 gr verbr. 0,53 cc n/10 KOH., S.Z.: 8,0
 0,3344 gr verbr. 0,45 cc n/10 KOH., S.Z.: 7,5 7,8

Verseifungszahl:

1,8245 gr verbr. 12,20 cc n/2 KOH., V.Z. : 187,5
1,7090 gr verbr. 11,50 cc n/2 KOH., V.Z. : 188,5 188,0

Der Vollständigkeit halber seien noch die Kennzahlen der dazu gehörigen hochdispersen Phase angeführt: Ausbeute 31 %.

Jodzahl:

0,1166 gr verbr. 7,90 cc n/10 Jlg., J.Z. : 86,0
0,1460 gr verbr. 9,75 cc n/10 Jlg., J.Z. : 84,8 85,4

Säurezahl:

0,3077 gr verbr. 1,75 cc n/10 KOH., S.Z. : 28,3
0,2521 gr verbr. 1,26 cc n/10 KOH., S.Z. : 28,0 28,2

Verseifungszahl:

0,3077 gr verbr. 10,43 cc n/10 KOH., V.Z. : 190,0
0,2521 gr verbr. 8,57 cc n/10 KOH., V.Z. : 190,5 190,3

Molekulargewichte:

1.) Mohnstandölsäuren:

0,0167 gr gelöst in 0,1853 gr Kampher ergaben eine mittlere Depression von 9,0°.
Daraus Mol.Gew.: 400

2.) Mohnstandölsäuren: n.d.Ph.: (Butanol 1 : 4)

0,0074 gr gelöst in 0,0860 gr Kampher ergaben eine mittlere Depression von 8,2°.
Daraus Mol.Gew.: 420.

Wie schon von Miller bei den Leinstandölen festgestellt, unterscheiden sich die Phasen weder durch Jodzahl und Verseifungszahl, sondern lediglich durch die Säurezahl und das Molgewicht. Wie weit letzteres als Charakteristikum bei kolloidalen Stoffen gelten kann wird im Anhang erörtert werden. Die rein chemischen Methoden versagen hier grossenteils. Da die gleiche Jodzahl vorhanden ist, also der gleiche Stand der angeblich carbocyclischen Polymerisation, so liegen

die Verschiedenheiten auf kolloidalem Gebiet. Hierfür fehlen uns noch die entsprechenden Untersuchungsmethoden. Wir können lediglich sagen, dass die durch die Standölbildung anoxydier-ten Bestandteile (Wasserwirkung!) in die hochdisperse Phase gewandert sind, was sich in der Säurezahl ausdrückt. Es ist zwar unter Luftabschluss gearbeitet worden, aber die pyrogenen Zersetzungsprodukte können kleine Oxydationen hervorgerufen ha-ben.

II. Phasentrennung des Sonnenblumenstandöls:

Nach den Erfahrungen mit Mohnstandöl waren geringere Ausbeuten mit n.d.Ph. zu erwarten, bei gleichen Mengen Alkohol.

Ausbeute an N.d.Ph. :

1.)	Sonnenblumenst.öl mit Propanol	1: 4	66 %
2.)	" " Butanol	1: 4	63,5 %
3.)	" " Amylalk.	1: 4	58,5 %

Die N.d.Ph. aus Sonnenblumenstandöl-Amylalkohol 1 : 4 wurde herausgegriffen:

Kennzahlen der N.d.Ph.:

Jodzahl:

0,1292 gr verbr.	8,45 cc n/10 Jlg.,	J.Z.: 82,9	
0,1611 gr verbr.	10,40 cc n/10 Jlg.,	J.Z.: 82,0	<u>82,5</u>

Säurezahl:

0,3306 gr verbr.	0,89 cc n/10 KOH.,	S.Z. : 15,1	
0,3316 gr verbr.	0,89 cc n/10 KOH.,	S.Z. : 15,0	<u>15,1</u>

Verseifungszahl:

2,1697 gr verbr.	14,05 cc n/2 KOH.,	V.Z. : 182,5	
0,3316 gr verbr.	10,82 cc n/10 KOH.,	V.Z. : 183,0	<u>182,8</u>

Kennzahlen der Noehdispersen Phase:

Jodzahl:

0,1374 gr verbr.	9,17 cc n/10 Jlg.,	J.Z.: 84,8	
0,1132 gr verbr.	7,6 cc n/10 Jlg.,	J.Z.: 85,2	<u>85,0</u>



Säurezahl:

0,3604 gr verbr. 2,30 cc n/10 KOH., S.Z.: 35,7
0,3545 gr verbr. 2,26 cc n/10 KOH., S.Z.: 35,7 35,7

Verseifungszahl:

2,4532 gr. verbr. 16,34 cc n/2 KOH., V.Z.: 187,0
1,9903 gr verbr. 13,35 cc n/2 KOH., V.Z.: 187,5 187,3

Molekulargewichte:

1.) Sonnenblumenstandölsäuren:

0,0163 gr gelöst in 0,1799 gr Kampher ergaben eine
Depression von $9,5^{\circ}$.
Daraus Mol.Gew.: 382.

2.) Sonnenblumenstandölsäuren n.d.Ph. (Amylalkohol 1 : 4):

0,0159 gr gelöst in 0,1701 gr Kampher ergaben eine
Depression von $9,0^{\circ}$.
Daraus Mol. Gew.: 414.

Die Kennzahlen der Sonnenblumenstandölphasen sind
also analog denen des Mohnöls.

Die Acetylzahlen:

Um festzustellen inwieweit in den n.d.Ph. noch Di-
glyceride vorhanden sind, aus welchen nach Eibner-Miller (1.c.)
hauptsächlich die hochdisperse Phase bestehen soll, ging ich
an die Bestimmung der Acetylzahlen. Die acetylierten Produk-
te des Mohn- wie des Sonnenblumenstandöls waren aber Gallerten,
sodass die Vermutung nahe lag, dass das Essigsäureanhydrid
noch andere Veränderungen als Acetylierung bewirkt hat. Infol-
ge der ungleichmässig in der Gallerte eingeschlossenen flüs-
sigen Anteile ergaben sich keine einheitlichen Verseifungszah-
len, ihr Durchschnitt lag aber ungefähr um 185, sodass wir
mit Diglyceriden nicht zu rechnen haben. Diese n.d.Ph. beste-
hen also wahrscheinlich aus Triglyderiden, was auch anzuneh-
men ist.

VI. T e i l :

Maltechnische Prüfungen.

Die für die Technik ausschlaggebende Frage: lässt sich ein Oel in der Praxis verwenden? ist aus der chemischen Beschaffenheit allein, nicht festzustellen, es würde sogar zu verhängnisvollen Irrtümern führen, wenn man daneben nicht rein empirisch das Oel im Aufstrich gewissen Prüfungen unterzöge. Grundlegend hierfür ist zunächst das Glastafelverfahren von Weger⁹⁹⁾ zur Messung der summarischen Gewichtsveränderungen.

Auf 9/12 Glasplatten wurden je 0,06 - 0,08 gr Oel gleichmässig verteilt und jeden Tag zur gleichen Stunde gewogen, später nur noch alle 2 - 3 Tage, je nachdem die Verfilmung auf einem stationären Zustand angelangt war. Die Gewichtszunahme in Prozenten ist auf dem am Ende dieser Arbeit angefügten Tafel graphisch dargestellt. Hieran schlossen sich dann die Prüfungen des Glanzes, der Verlauffähigkeit, des Vergilbens, der Hitzebeständigkeit, der Hydrophilie, Elastizität und Härte. Als Vergleichsmaßstab diente jeweils ein gleichaltriger Lein- bzw. Leinstandölfilm. Es wurde von folgenden Oelen das Verhalten im Aufstrich untersucht:

M I	: Natürliches Mohnöl.	
M II	: Glycerid aus Mohnöl. Jodzahl	154,5.
M III	: " " " "	168,1 (Trilinolein).
M IV	: Mohnstandöl.	
M V	: " n.d.Ph.	
S I	: Sonnenblumenöl natürlich.	
S II	: Glycerid aus Sonnenblumenöl, Jodzahl	134,7.
S III	: " " " "	146,3.
S IV	: Sonnenblumenstandöl.	
S V	: " n.d.Ph.	
L	: Leinöl.	
LS	: Leinstandöl.	

99) Chem.Rev.4, 316 (1897), 5, 1, (1898).

Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Qualitätsprüfungen.

Die Aufstriche hatten alle das Alter von ungefähr 4 Monaten, die des Mohnöls wurden im Frühling, die des Sonnenblumen- und Leinöls im Sommer hergestellt.

1.) Glanz.

L	: normal	M V	: wie L
LS	: "	S I	: " L
M I	: wie Leinöl	S II	: " L
M II	: etw. matter w.L.	S III	: " L
M III	: " " " L.	S IV	: " L
M IV	: wie L	S V	: " L

2.) Verlauffähigkeit.

Die Verlauffähigkeit war bei allen Aufstrichen gleichmässig gut.

3.) Vergilben.

L	: stark	M V	: nicht
LS	: sehr schwach	S I	: nicht
M I	: schwach	S II	: kaum merklich
M II	: etwas stärker	S III	: schwach
M III	: ziemlich stark	S IV	: nicht
M IV	: nicht	S V	: nicht

4.) Thermoprobe.

L	: Ab 140° langsames Verbräunen, bei 200° dunkelbraun, ab 250° Verkohlung.
LS	: Ab 150° langsame Verbräunung, bei 220° dunkelbraun, verkohlt über 250°.
M I	: Bei 110° Sinterung unter Gasentwicklung, bei 160° dunkelbraun, zersetzt sich bei höh. Temp.
M II	: Beginnt ab 125° sich stärker zu bräunen, sintert schwach bei 200° unter starker Dunkelfärbung.
M III	: An 135° stärkere Bräunung, ist bei 190° sehr dunkel, zersetzt sich bei 220° unter geringer Sinterung.

- M IV : Ab 150° geringe Bräunung. bei 220° dunkelbraun, verkohlt bei 250°.
- M V : Bei 160° erst hellgelb, bei 200° dunkelgelb, verkohlt bei 250°.
- S.I : Bläht sich ab 90° auf, verbräunt ab 130° stark, Gasentwicklung, sintert zusammen.
- S.II : Ab 125 - 130° Bräunung, ab 200° Sinterung, zersetzt sich oberhalb.
- S.III : Ab 145° stärkere Bräunung, sintert etwas bei 200°, verkohlt bei 250°.
- S IV : Ab 145° langsame Bräunung, bei 200° erst mässig braun, geringes Sintern, verkohlt bei 250°.
- S V : Ab 155° langsame Gelbfärbung, bei 200° hellbraun, verkohlt über 250°.

5.) Hydrophilie.

a.) Gegen kaltes Wasser:

- L : Nach 15 Min. abreibbar, nach 1 Std. schwache reversible Trübung, nach 1 Tag dauernde schwache Trübung, Härte fast gleich.
- LS : Nach 15 Min. abreibbar, nach 1 Std. schwache reversible Trübung, nach 1 Tag dauernde schwache Trübung, Härte gleich.
- M I : Nach 15 Min. stark trüb, weich, abreibbar, wird wieder klar, nach 1½ Std. dauernde schwache Trübung, weicher.
- M II : Nach 15 Min. ein wenig trüb, reversibel, desgl. nach 1 Std., nach 1 Tag dauernde schwache Trübung, etwas weicher.
- M III : Nach 15 Min. schwache reversible Trübung, abreibbar, nach 1 Tag nur geringe dauernde Trübung, Härte gleich.
- M IV : Nach 15 Min. abreibbar, nach 1 Std. dauernd trübe, Härte fast gleich.
- M V : Nach 15 Min. abreibbar, nach 1 Std. noch klar, nach 3 Std. dauernd etwas trübe, Härte gleich.
- S I : Nach 15 Min. schwache reversible Trübung, nach 1 Std. dauernd trübe und klebrig.
- S II : Nach 15 Min. abreibbar, reversible Trübung, desgl. nach 1 Std., nach 10 Std. ganz schwache dauernde Trübung, Härte gleich.

- S III : Nach 15 Min. schw.revers. Trübung, abreibbar, desgl. nach 1 Std., nach 1 Tag bleibende Trübung, Härte fast gleich.
- S IV : Nach 15 Min. abreibbar, schw. revers.Trübung. nach 1 Std. dauernd trübe und weicher.
- S V : Nach 15 Min. abreibbar, nach 1 Std. noch klar, nach 3 Std. dauernd trübe, Härte gleich.

b.)Bandow-Probe: Die Filme wurden über ein Becherglas gedeckt, das Wasser von 70° entheilt.

- L : Nach 15 Min. schw. trübe, nach 1½ Std. schwache dauernde Trübung, Härte gleich.
- LS : Nach 1½ Std. schw. revers. Trübung, Härte gleich.
- M I : Nach 3 Min. revers. Trübung, nach 1½ Std. dauernd trübe und weich.
- M II : Nach 3 Min. revers. Trübung, nach 1½ Std. desgl., bleibt sehr weich.
- M III : Nach 1½ Std. sehr schwache revers. Trübung, bleibt weicher.
- M IV : Nach 15 Min. revers. Trübung, nach 1½ Std. schw.dauernde Trübung, etwas weicher.
- M V : Nach 15 Min. schw.revers. Trübung, desgl. nach 1½ Std., weicher..
- S I : Nach 15 Min.schw. revers. Trübung, nach 1½ Std. schw. dauernde Trübung, Härte fast gleich.
- S II : Nach 15 Min. schw. revers. Trübung, nach 1½ Std. dauernde Trübung, Härte fast gleich.
- S III : Nach 15 Min. schw. revrs. Trübung, desgl. nach 1½ Std., Härte gleich.
- S IV : Nach 15 Min. und 1½ Std. revers. Trübung, Härte gleich.
- S V : Nach 15 Min. und 1½ Std. revers. Trübung, Härte gleich.

c.)Gegen 5 %ige Sodalösung:

- L : Nach 1 Std. schwach gefältelt, trocknet glatt, nach 1 Tag revers. Trübung. Härte gleich.
- LS : Nach 20 Min. gefältelt, nach 1 Tag dauernd etwas trübe, Härte gleich.
- M I : Nach 20 Min.gefältelt, trocknet glatt auf, Härte gleich. Nach 1 Tag teilweise gelöst, fast klar, weicher.

- M II : Nach 20 Min. gefältelt, trocknet glatt auf, Härte ziemlich gleich, nach 1 Tag teilweise gelöst, fast klar, etwas weicher.
- M III : Nach 20 Min. gefältelt, trocknet klar auf, Härte gleich. Nach 1 Tag etwas gelöst, Rest schwach trübe, etwas weicher.
- M IV : Nach 5 Std. dauernd schwach trüb, etwas weicher.
- M V : Nach 5 Std. noch klar, nach 1 Tag schwach trüb, etwas weicher.
- S I : Nach 20 Min. schwach gefältelt, trocknet glatt, Härte gleich, nach 1 Tag teilweise gelöst, Rest weicher, etwas trübe.
- S II : Nach 20 Min. schwach trübe, trocknet glatt, Härte gleich, nach 1 Tag trübe, trocknet klar, weicher.
- S III : Nach 1 Std. schwach gefältelt, trocknet glatt, Härte gleich. Nach 1 Tag etwas gelöst, Rest trocknet klar und gleich hart.
- S IV : Nach 20 Min. starke revers. Trübung, nach 5 Std. dauernde schwache Trübung, gleich hart, glatt.
- S. V : Nach 5 Std. dauernde, schwache Trübung, gleich hart, glatt.

6.) Elastizität (Spanprobe).

- L : Noch etwas weich, zieht sich auseinander, mittellanger Span, elastisch.
- LS : Noch etwas weich, zieht sich auseinander, langer Span, elastisch.
- M I : Weich, schiebt sich zusammen.
- M II : Weich, schiebt sich zusammen.
- M III : Etwas weniger weich, kurzer, brüchiger Span.
- M IV : Schiebt sich zusammen.
- M V : Etwas härter, kurzer Span, bricht leicht.
- S I : Sehr weich, schiebt sich zusammen.
- S II : Weich, schiebt sich zusammen.
- S III : Weich, kurzer, brüchiger Span.
- S IV : Weich, kein Span, schiebt sich zusammen.
- S.V : Kurzer, weicher Span, brüchig.

7.) Härte.

Zur Bestimmung der Härte wurde die Bleistiftmethode von Wilkinson verwendet und nach den Angaben von Würth¹⁰⁰⁾ Wolff und Wilborn¹⁰¹⁾ gearbeitet. Die gemessene Härte ist relativ und hat nur einen Wert durch Vergleich mit Filmen von bekannter Qualität, z.B. mit einem normalen Leinölfilm. Zur Verwendung gelangten Castellbleistifte mit den Härtegraden 4B - 2B - F - 3H - 6H. Der Aufstrich wurde auf eine Tafelwage gelegt und die zweite Wagschale so belastet, dass die Zunge einspielte. Nun wird ein bestimmtes Gewicht auf die 2. Wagschale gebracht und die gleichgespitzten Bleistifte nacheinander in einem Winkel von 30° über den Aufstrich geführt unter Ausübung eines solchen Druckes, dass die Wage eben einspielt. Als Härtegrad wird die Nummer des Bleistiftes angegeben, der die ertsen Spuren hinterlässt. Die Belastung betrug jeweils 50 gr.

L	: F	M V	: 4B
LS	: F	S I	: 4B
M I	: 4B	S II	: 4B
M II	: 2B	S III	: 2B
M III	: F	S IV	: 4B
M IV	: 4B	S V	: 4B

8.) Synaerese.

Der Synaerese unterliegen die Filme M I, S I und in geringerem Grade auch noch S II.

9.) Trockendauer.

Da leider nicht alle Aufstriche zu gleicher Zeit gemacht werden konnten, habe ich die Trockendauer von Mohnöl im

100) Chem.Ztg. 1926, 112.
101) Farbenztg. 1929, 2721.

Winter und Sommer in gleich dicken Aufstrichen bestimmt. Daraus ist die relative Trockendauer der übrigen Aufstriche ungefähr zu ersehen: Mohnöl im Winter: trocken nach 19 Tagen, im Sommer nach 12 Tagen.

	Angezogen nach:	klebefrei nach:	
M I	: 10 Tagen	19 Tagen	(Winter)
M II	: 4 Tagen	10 Tagen	"
M III	: 2 Tagen	9 "	"
M IV	: - - -	43 "	"
M V	: 3 Tagen	9 "	(Sommer)
S I	: 5 "	15 "	"
S II	: 3 "	13 "	"
S III	: 2 "	6 "	"
S IV	: - - -	ca. 70 "	"
S V	: 3 "	16 "	"

(Leinöle in: 9 - 10 Tagen trocknen).

10.) Maximale Gewichtszunahme.

M I	: 11,7 %	S I	: 9,40 %
M II	: 14,9 %	S II	: 6,5 %
M III	: 16,0 %	S III	: 8,8 %
M IV	: 6,3 %	S IV	: 3,8 %
M V	: 3,25 %	S V	: 3,75 %

(bei Leinölen ca. 18 - 20 %).

Tabelle der Trockenzeiten aus Oelfarbenaufstrichen.

Oelfarben aus	Bleiweiss	Zinkweiss	Titanweiss	Mennige
	waren trocknen in			
Mohnstandöl	3 Tagen	4½ Tagen	5 Tagen	2½ Tagen
" n.d. Ph.	2 "	2 "	2 "	"
Sonnenbl.standöl	3½ "	3½ "	4½ "	"
" " n.d. Ph.	1 "	1 "	1 "	"
Leinstandöl	2½ "	3 "	4 "	"

Nach 3 Monaten waren die Mohn- und Sonnenblumenöl-rein farben/weiss, desgleichen Leinstandöl-Zinkweiss, während Leinstandöbleiweiss ganz schwach, Leinstandöl-Titanweiss

dagegen ziemlich stark vergilbt war. Dieselben Aufstriche wurden einer Prüfung im Freien unterzogen. Nach 3 Monaten war zwischen den Lein-, Mohn- und Sonnenblumenölfarben keinerlei Unterschied festzustellen.

Vergleich der Trockenzeiten von normalem mit belichtetem Mohnöl.

Zwischen gewöhnlichem Mohnöl und solchem, das der Belichtung durch Sonnenstrahlen wie durch ultraviolettes Licht ausgesetzt war, konnte ein wesentlicher Unterschied in der Trockendauer nicht festgestellt werden, wie ja aus der geringen Aenderung der Tetrabromidzahl auch nicht zu erwarten war.

Vergleich der Trockenzeiten von Trilinolein mit Scheiberöl.

Unter gleichen äusseren Bedingungen trocknet Trilinolein aus Mohnöl in ca. 9 Tagen klebefrei, während Scheiberöl dazu nur 8 Tage benötigt.

Trockendauer der sikkativ. N.d.Ph. aus Mohn- und Sonnenblumenst.öl

- 1.) N.d.Ph. aus Mohnstandöl mit 0,25 % Cobaltsikkativ, verdünnt mit Sangajol. Zieht an gleich nach dem Aufstreichen, nach 1 Std. nur noch schwach klebend, trocken nach 4 - 5 Stunden.
- 2.) Sonnenblumenstandöl N.d.Ph. mit 0,25 % Cobaltsikkativ, ebenfalls mit der gleichen Menge Sangajol verdünnt: zieht fast sofort an, nach 1 Std. schwach klebend, trocken nach 4 - 5 Stunden.

Frühsprungbildung.

Mohnöl-Mennige, Mohnstandöl-Mennige, und Mohnstandöl N.d.Ph.-Mennige wurden als Grundierung auf Glasplatten gestrichen und nach eben erfolgtem klebefreiem Auftrocknen mit Mohnöl-Krapplack übermalt. Nach 1 Tag zeigte sich bei dem Versuch mit Mohnöl-Mennige Grundierung die typische Erscheinung der Frühsprungbildung, während bei den beiden anderen Aufstrichen dieser Fehler nicht auftrat.

Ergebnis aus den maltechnischen Prüfungen.

Es ist nun die Frage zu beantworten: Ist es möglich, das Mohnöl so zu verbessern, dass es trotz seines viel höheren Preises mit dem Leinöl konkurrieren kann? 2 Wege sind beschritten worden, um diese Verbesserung zu erzielen:

- 1.) Die Gewinnung von hochungesättigten Glyceriden aus dem Mohn- (und Sonnenblumen-) öl mittels Bromierung und Entbromung.
- 2.) Die Phasentrennung des Mohnstandöles und die Untersuchung der niedrig dispersen Phase.

Der erste Weg hat vor allem den Nachteil zu hoher Kosten und kann deshalb nur theoretisches Interesse beanspruchen. Es war von vorneherein anzunehmen, dass die höher ungesättigten Mohnölglyceride sich leinölartig verhalten würden. Dabei hat sich allerdings ergeben, dass dabei nicht nur die guten, sondern auch die unerwünschten Eigenschaften des Leinöls mit übernommen wurden. Die Trockenzeit nimmt erheblich ab, die Neigung zur Synaerese verschwindet, die Hitzebeständigkeit

nimmt zu. Hydrophilie und Sodabeständigkeit sind fast wie die des Leinöls. Wesentlich geringer bleibt aber, selbst beim Trilinoleinfilm die Härte und Elastizität. Sehr merkwürdig ist auch das starke Abfallen der Wegerkurven, während Leinöl nach dem Maximum sehr wenig abnimmt. Trotz des geringen Unterschiedes in den Jodzahlen scheint doch die Linolensäure einen aktivierenden, die Oxybildung fördernden Einfluss auszuüben. Sehr schwer ist das starke Gilben zu erklären. Scheiber nimmt das Vorhandensein von Ketonen an und zwar an Stelle der Methylengruppen zwischen den Doppelbindungen, sodass ein Chromophor entstünde. Bisher ist es aber nicht gelungen, einwandfrei Ketone nachzuweisen. Auch die Annahme freier Linolensäure ist sehr hypothetisch. Bei den Sonnenblumenölglyceriden ist das Gilben entsprechend der niedrigeren Jodzahl geringer. Oberhalb der Jodzahl 135 beginnt die Vergilbung deutlich zu werden. Die durch Bromierung hergestellten Glyceride aus Mohnöl haben also fast die Eigenschaften des Leinöls angenommen, können aber mit diesen schon wegen der zu geringen Härte und Elastizität nicht in Wettbewerb treten. Für die Glyceride des Sonnenblumenöls gilt analoges, entsprechend der kleineren Jodzahl.

Der zweite Weg: Phasentrennung der Standöle führt ebenfalls zu keinem praktisch verwertbaren Ergebnis. Die niedrig dispersen Phasen des Mohn- und Sonnenblumenstandöls unterscheiden sich von Leinstandöl eigentlich nur durch geringere Härte und Elastizität, und noch geringerer Neigung zum Vergilben. Die Trockengeschwindigkeit ist dagegen so sehr gestiegen, dass das von den Künstlern geschätzte langsame Trocknen völlig verschwunden ist.

Wir können also zusammenfassend folgendes sagen:
Sowohl die analytisch dargestellten hochungesättigten Glyceride aus Mohnöl wie die niedrig disperse Phase aus Mohnstandöl haben den Verwendungsvorteil des langsamen Trocknens eingebüsst und fast sämtliche Eigenschaften der analogen Leinöl-derivate angekommen. In Bezug auf Härte und Elastizität sind sie diesen aber unterlegen. Deshalb sind sie für die Anstrichpraxis nachdrücklich zu verwerfen. Verhältnismässig am besten für Künstlerzwecke ist noch das Mohnstandöl selbst geeignet, das neben absolutem Nichtgilben auch noch den hier erwünschten Verwendungsvorteil des langsamen Trocknens beibehalten hat.

Zusammenfassung der Gesamtergebnisse.

- 1.) Während Wibelitz bei der Mohnölbromierung noch zu keinen praktisch verwertbaren Ergebnissen gekommen war, wurde nun das Verfahren ausgebaut und die Ausbeute an Bromglyceriden bis zu 60 % des angewandten Mohnöls gesteigert. Mittels einer neuen Trennungsmethode konnte das Rohbromglycerid in Fraktionen geschieden werden.
- 2.) Trilinolsäureglycerid wurde erstmals aus Mohnöl dargestellt durch wiederholte Fraktionierung der Bromglyceride und Entbromen derselben. Trilinolein war bisher aus keinem Oel isoliert worden und synthetisch auch noch nicht rein zugänglich.
- 3.) Der Schmelzpunkt ist für linolsäurehaltige Bromglyceride aus Mohnöl nicht charakteristisch, sondern von der Darstellungsweise abhängig. Durch Schmelzen tritt eine Isomerisation der gebundenen Bromlinolsäure ein, die den Schmelzpunkt verändert.
- 4.) Sonnenblumenöl wurde erstmals bromiert und durch Fraktionierung der erhaltenen Bromglyceride und Entbromung ein Oel gewonnen, das fast reines Dilinolenolensäureglycerid ist. Ca. $\frac{1}{2}$ % des Sonnenblumenöls besteht aus Trilinolsäureglycerid.
- 5.) Eine Trennung von Mohnöl in verschiedenen ungesättigte Fraktionen durch fraktionierte Fällung der petrolätherischen Lösung ist nicht möglich.
- 6.) Die Tatsache, dass Mohnölfilme beim Erhitzen unter Entwicklung von Gasen schmelzen wurde dahingehend aufgeklärt, dass dadurch der durch die Gelatinierung unterbrochene Verfilmungsvorgang weitergeführt wird und der hemikolloidale Mohnölfilm zum Eukolloid wird. Die dabei

auftretenden Gase sind in der Hauptsache gewöhnliche Verbrennungsprodukte. Praktische Bedeutung hat dieser Vorgang nicht, da neben der Verbesserung des Films im kolloidalen Sinne eine starke Bräunung und Blasenbildung erfolgt. Der Film ist aber linnoxynartig geworden.

7.) Es wurden neue Anhaltspunkte gefunden, die für die Rollet-sche Theorie sprechen - Isomerisation der Linolsäure bei der Bromierung - nämlich

- a) das Verhalten der Bromglyceride beim Schmelzen,
- b) durch Veränderung der Bromierungsbedingungen der Linolsäure wird die Ausbeute an festem Tetrabromid verändert und zwar führen energischere Bedingungen zu einer Erhöhung der Ausbeute, was dafür spricht, dass unter diesen Bedingungen ein grösserer Teil der primär gebildeten Bromide das energieärmste Stadium erreicht, das feste Tetrabromid. Welcher Art die Gleichgewichtsbedingungen sind, ist zwar noch unbekannt, doch steht fest, dass verschieden energische Bromierung eine verschieden starke Isomerisation hervorruft.

Die Bromierungsmethode ist also ungeeignet zur quantitativen Bestimmung der Linolsäure.

- 8.) Bei der Belichtung des Mohnöls durch ultraviolettes oder Sonnenlicht wird ein Teil der b-Linolsäure in die a-Säure verwandelt. Die Anwesenheit einer Spur Jod verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der b-Säure.
- 9.) Sichere Anhaltspunkte für die Existenz zweier anderer fester Linolsäuretetrabromide sind noch nicht vorhanden. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass es sich hier um die Methyl- und Aethylester der Tetrabromlinolsäure vom F.P. : 114° handelt, die denselben F.P.: 63° haben. Mit einer Aciditätsbestimmung wäre die Frage sofort entschieden worden.

- 10.) Die flüssigen b-Bromlinolsäuren verlieren beim längeren Erhitzen auf ca. 100° ca. 1/4 ihrer Carboxylgruppen und etwas Brom. Da eine Entwicklung von Bromwasserstoff nicht feststellbar war, muss das Brom in Form organischer Verbindungen entwichen sein.
- 11.) Mohn- und Sonnenblumenstandöl wurden in hoch- und niedrig disperse Phasen zerlegt, die sich in der Viscosität, im Molekulargewicht und in der Säurezahl, aber nicht in der Jodzahl unterscheiden.
- 12.) Die durch Entbromung der Bromglyceride aus Mohn- und Sonnenblumenöl gewonnenen Oele sind praktisch nicht verwertbar, da sie zwar infolge ihrer hohen Jodzahl die meisten Eigenschaften der Leinöle angenommen haben, aber die beim Mohnöl geschätzten Merkmale des Nichtgilbens und Langsamtrochnens verloren haben. Ausserdem stehen ihre Filme noch an Härte und Elastizität den Leinölen erheblich nach.
- 13.) Die niedrig dispersen Phasen der Mohn- und Sonnenblumenstandöle haben die Haupteigenschaften der Leinstandöle angenommen, ihre Filme sind aber weniger hart und elastisch, diese Phasen haben ausserdem den Vorteil der Mohnöle: das Langsamtrochnen verloren.
- 14.) Von allen durch künstliche Veränderung des Mohnöls erhaltenen Produkten wäre das gewöhnliche Mohnstandöl für Künstlerzwecke noch am geeignetsten, denn es hat die Verwendungsvorteile des Mohnöls: das Langsamtrochnen und Nichtgilben behalten, und dabei die Neigung zur Synaerese verloren, ebenso verursacht es nicht mehr als Grundierungsfarbe den Frühsprung der Uebermalungen.

A n h a n g .

Analytische Methoden.

Die Jodzahl: Die in dieser Arbeit ausgeführten Jodzahlen wurden nach Wijs bestimmt, wozu mich folgende Umstände veranlassten:

Schmidt-Nilsen und Aago W. Owe¹⁰²⁾ kamen bei einem Vergleich der verschiedenen üblichen Jodzahlbestimmungen zu dem Schluss, dass die Wijssche Methode etwas zu hohe Werte gibt, da Substitution eintritt. Sie hielten deshalb diese Methode für wissenschaftliche Zwecke ungeeignet.

J. van Loen¹⁰³⁾ zieht sie aber allen anderen Methoden vor wegen der einfachen Handhabung und der Beständigkeit des Titors. Eine Substitution ist durch einen kleinen Ueberschuss an Jod leicht zu vermeiden. Nur bei Stoffen, die sehr schwer Jod addieren, tritt eine Erhöhung der Jodzahl auf. Auch v. Reibnitz¹⁰⁴⁾ gibt bei einem Vergleich der Wijsschen Jodzahl den Vorzug vor allen anderen. Auf dem letzten internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie ist sie als Standardmethode angenommen worden.

Die Säurezahl: Bei den oft sehr dunklen Oxynsäuren ist beim Titrieren der Umschlagpunkt nur schwer erkennbar. Ein für diesen Zweck von Dubovitz¹⁰⁵⁾ angegebenes gravimetrisches Verfahren fand ich für den Laborgebrauch zu umständlich. Bei einiger Übung ist jedoch Alkaliblauf als Indikator gut zu gebrauchen, am besten bei Anwendung nicht zu verdünnter Lösungen.

Die Rhodanzahl: Kaufmann (l.c.) studierte die Bedingungen, unter denen sich Rhodan an Doppelbindungen anlagert. Die Rh.2. ist die Menge des angelagerten Rhodans in %. Zu Vergleichszwecken berechnete ich die sogenannte "rhoda-

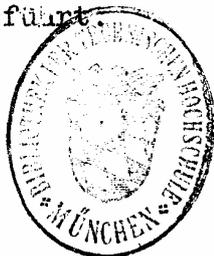
102) Chem.Umsch. 31, 51.
103) Chem.Umsch. 37, 87, 135, 257.
104) Farbenztg. 34, 1782.
105) Chemztg. 1927, 51, 894.

nometrische Jodzahl " (= 2,186 X Rhodanzahl).

Die Molekulargewichte: wurden nach der Rastchen Methode ausgeführt. Diese gibt zwar nur bei molekular disper-
sen Körpern genaue Werte. K.H.Bauer¹⁰⁶⁾ zeigte, dass sie auch bei kolloidalen Körpern nicht ganz versagt: Er erhitzte Elaestearinsäure im Kohlensäurestrom und stellte eine Erhöhung des Molekulargewichts fest. Durch Reduktion der Polymerisate trat Stearinsäure auf, was darauf hinweist, dass keine Kohlenstoffringbildung erfolgt war, also keine Polymerisation im allgemeinen Sinn, sondern eine kolloide Aggregation.

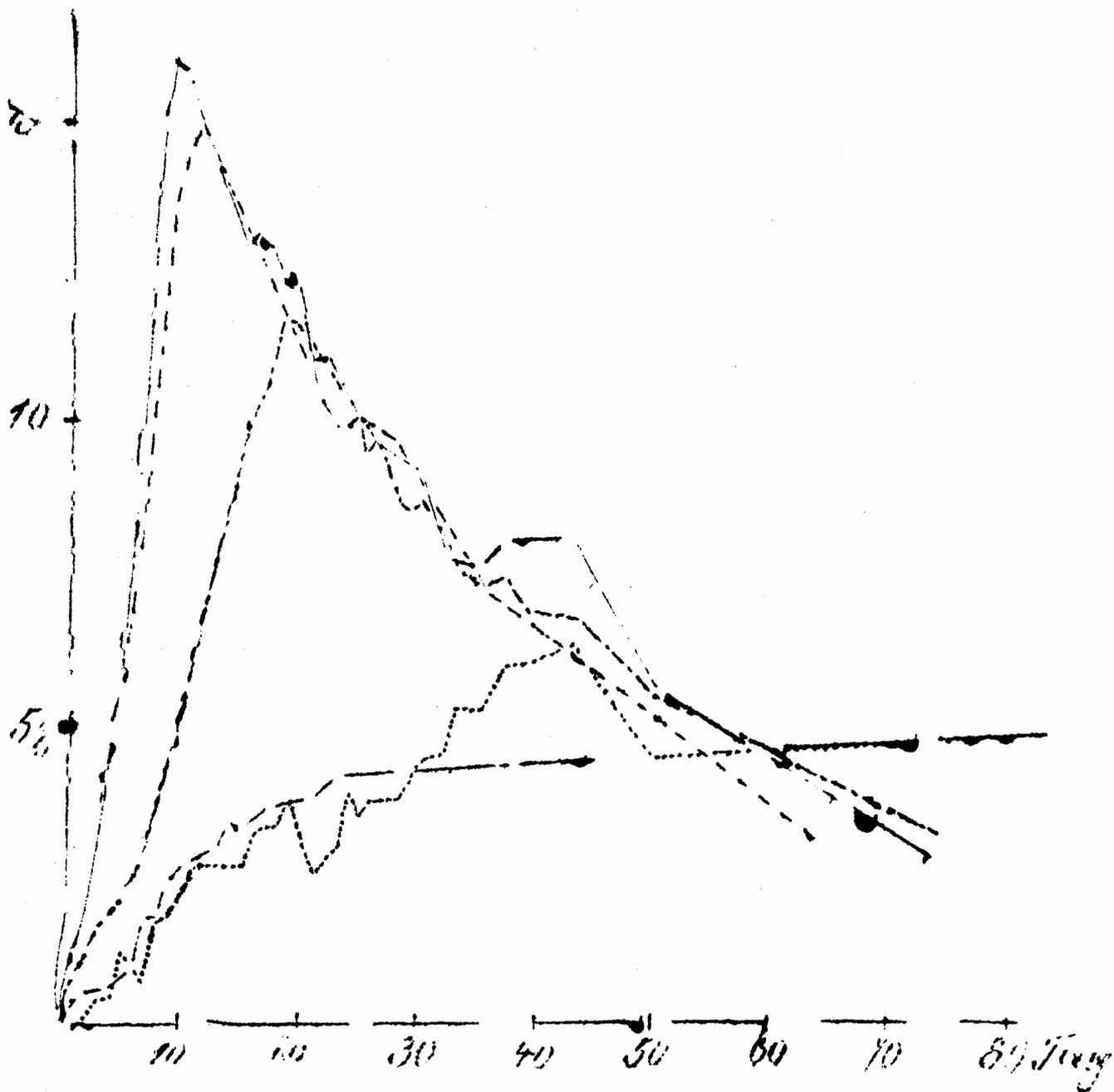
Halogenbestimmungen: Nach Carius.

Alle anderen Analysen wurden nach den üblichen Methoden ausgeführt.



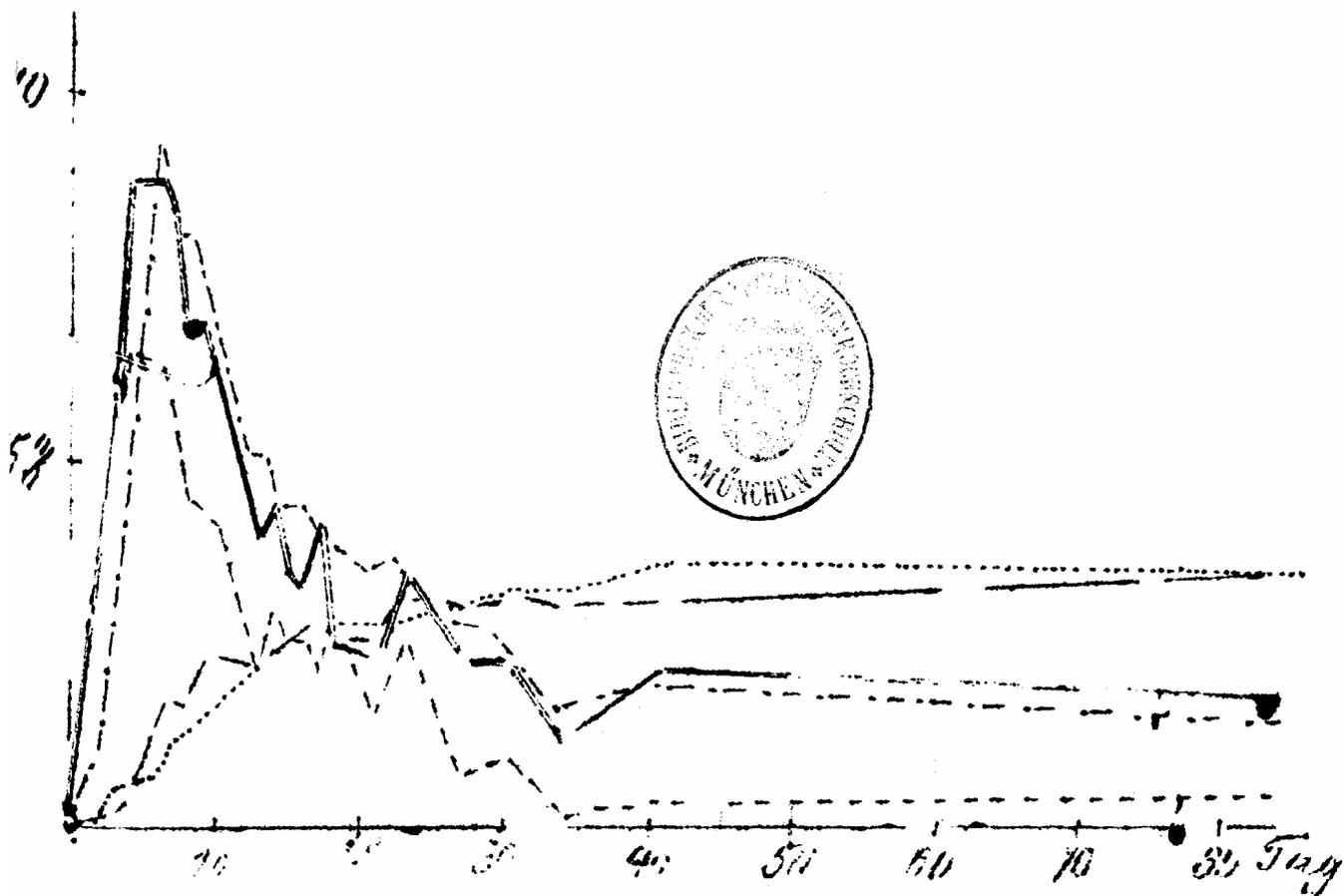
106) Zeitschr. f. angew.Chem. 1926, 10.

Trockenkurven (Mohnöl 9.



Mohnöl natürlich J.Z. 139
Mohnölglycerid J.Z. 154,5
Mohnölglycerid J.Z. 168,1
Mohnstandöl
Mohnstandöl n.d.Ph.

Trockenkurven (Sonnenblumenöl).



Sonnenblumenöl, normal J.Z. 125,0
 Sonnenblumenölglycerid J.Z. 134,7
 Sonnenblumenölglycerid J.Z. 146,3
 Sonnenblumenstandöl
 Sonnenblumenstandöl n.d.Ph.

