Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.

(Zweite Abhandlung)

von

Ernst Schulze und A. Urich.

(Ref. E. Schulze.)

Durch eine früher in diesem Journal [2] 7, 163 veröffentlichte Arbeit hat der Eine von uns nachgewiesen, dass im Wollfett neben freiem Cholesterin zusammengesetzte Aether des Cholesterins und eines zweiten mit dem Cholesterin isomeren Alkohols, des Isocholestrins, sich finden.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Wollfetts konnte jedoch auf Grund der bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate nicht ganz vollständig beantwortet werden. Aus der Elementarzusammensetzung des rohen Gemenges der Wollfett-Alkohole ergab sich, dass in demselben neben Cholesterin und Isocholesterin noch ein Kohlenstoff-ärmerer Alkohol (oder eine Anzahl von solchen) vorkommen müsse; über die Beschaffenheit dieses Kohlenstoff-ärmeren Alkohols konnten aber noch gar keine Angaben gemacht werden. Ferner schien aus dem Mengenverhältniss, in welchem Wollfett-Alkohole und Säuren bei Zerlegung des in Weingeist schwer löslichen Wollfett-Theils erhalten wurden, hervorzugehen, dass im Wollfett auch freie Fettsäuren sich finden; doch konnte dieser Schluss nicht als zweifellos hingestellt werden.

Zur Entscheidung dieser Fragen haben wir nach Beschaffung neuen Materials die Untersuchung fortgesetzt. Zu dieser Fortsetzung wurden wir ferner auch bewogen durch den Wunsch prüfen zu können, ob die in dem früher untersuchten Wollfett aufgefundenen Bestandtheile auch in andern Wollfett-Sorten sich finden. Denn da das Fett verschiedener Woll-Sorten in seinen äusseren Eigenschaften oft beträchtliche Verschiedenheiten zeigt, so wäre

es möglich, dass auch in der chemischen Zusammensetzung beträchtliche Unterschiede stattfinden.

Zu den im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen haben wir vorzugsweise eine Fett-Sorte benutzt, welche aus der Rohwolle norddeutscher Landschaften durch Extraction mit Aether dargestellt war (diese Wolle enthält in luft-trocknem Zustande 7% Fett). Das so gewonnene Fett haben wir zur Unterscheidung von der früher untersuchten Fett-Sorte (a) mit b bezeichnet. Einige Bestimmungen sind ferner auch ausgeführt worden mit einer Fett-Sorte aus der Rohwolle eines schweizerischen Bergschafs (im Folgenden mit c bezeichnet).¹⁾

Die Zerlegung des Wollfetts wurde ganz wie früher ausgeführt. Dasselbe wurde zunächst in einen in Weingeist leicht löslichen und einen darin schwer löslichen Theil gespalten, indem man es wiederholt mit Weingeist auskochte und die entstandenen Lösungen nach dem Erkalten von der ungelöst gebliebenen Fettmasse abgoss. Beim Erkalten der Lösungen schieden sich weisse Flocken aus denselben aus, welche für sich gesammelt wurden. Die Menge derselben war, besonders beim Wollfett b, nicht ganz unbedeutend, aber doch nicht gross genug, um sie bei der weiteren Behandlung getrennt halten zu können; sie wurden daher mit der ungelöst gebliebenen Fettmasse vereinigt.

Beim Wollfett b wurde diese Zerlegung quantitativ durchgeführt. Bei 8maligem Ausziehen mit Weingeist wurden aus demselben annähernd 32 p.C. aufgelöst. Doch zeigte sich, dass in der so erhaltenen Lösung neben eigentlichen Wollfett-Bestandtheilen sehr bedeutende Mengen von Seifen (ohne Zweifel ölsaures Kalium) enthalten waren. Auf das stetige Vorkommen dieser Verbindungen in dem durch Extraction der Rohwolle mit Aether dargestellten Fett ist bereits früher aufmerksam gemacht worden.²⁾

---

¹⁾ Beide Fett-Sorten können nach der bei den Landwirthen üblichen Bezeichnungsweise zum leichtflüssigen Wollfett gerechnet werden.

²⁾ Vgl. dies Journ. 108, 194.

Man kann diese Verbindungen entfernen, indem man das rohe Fett in Aether löst und die Lösung mit Wasser durchschüttelt; sie werden dann vom Wasser aufgenommen. Ein Versuch, diese Trennung in diesem Falle quantitativ durchzuführen, misslang jedoch; beim Durchschütteln der ätherischen Fettlösung mit Wasser entstand eine Emulsion, welche sich nach wochenlangem Kochen nicht vollständig wieder trennte. Annähernd lässt sich jedoch die Menge der dem Rohfett beigemischten ölsauren Salze auch aus der Aschenmenge berechnen, welche beim Verbrennen des Fetts zurückbleibt und welche fast ausschliesslich aus kohlensaurem Kalium besteht.

Der in Weingeist leicht lösliche Theil vom Wollfett b hinterliess 9,1 p.C. Asche; nimmt man an, dass diese Asche ausschliesslich aus KCO_3 bestanden hat und dass dem Fett nur ölsaures Kalium beigemischt war, so berechnet sich daraus für den genannten Wollfett-Theil ein Gehalt von 50,7 p.C. an ölsaurem Kalium; nur 49,3 p.C. dieses Wollfett-Theils würden demnach aus eigentlichen Fettbestandtheilen bestanden haben. Das reine, frei von ölsauren Salzen gedachte Wollfett würde also enthalten haben

18,9 p.C. in Weingeist leicht lösliche Substanz	
81,1 „ „ „ schwer lösliche Substanz	
100,0	

Selbstverständlich ist die Trennung mittelst Weingeists keine scharfe; die zurückbleibende Fettmasse ist ja im Weingeist nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich.

Jeder der so erhaltenen Wollfett-Theile wurde nun mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die entstandenen Lösungen wurden im Wasserbade eingedampft, die Rückstände mit Wasser angerührt und mit Aether geschüttelt. Die Wollfett-Alkohole wurden vom Aether aufgenommen, während die Kaliseifen in die wässrige Lösung übergingen¹⁾.

---

¹⁾ Um die Wollfett-Alkohole vollständig zu gewinnen, ist es nöthig, das Durchschütteln öfter und mit stets erneuerten Mengen von Aether

Der in Weingeist leicht lösliche Theil vom Wollfett b und c lieferte, eben so wie der gleiche Theil des früher untersuchten Wollfetts, bei dieser Zerlegung bedeutende Mengen von Cholesterin, welches durch Krystallisation aus Aether-Weingeist leicht rein zu erhalten war. Es liess auch hier wieder nachweisen, dass der grösste Theil dieses Cholesterins nicht erst durch die Verseifung aus zusammengesetzten Aethern abgeschieden, sondern schon ursprünglich in freiem Zustande vorhanden gewesen war. Denn als einer nicht verseiften Parthie dieses Wollfett-Theiles durch Wasser die beigemengten ölsäuren Salze zum allergrössten Theil entzogen worden waren, krystallisirte aus der weingeistigen Lösung des Restes Cholesterin in bedeutender Menge und ganz ohne Beimengung von flockiger Substanz (freies Isocholesterin konnte also hier nicht oder doch wenigstens nur in höchst geringer Menge vorhanden sein).¹⁾

Der in Alkohol schwerlösliche Theil des Wollfetts b lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben Kaliseifen ein Gemenge von Wollfett-Alkoholen, welches in seinem Ansehen und in seinen Eigenschaften ganz mit dem Product übereinstimmte, welches in gleicher

---

zu wiederholen; denn es scheint, dass ein kleiner Theil der ersteren in der wässrigen Seifenlösung sich auflöst und von derselben nur allmählich an den Aether abgegeben wird. Es ist ferner zu bemerken, dass die beim Durchschütteln der Seifenlösungen mit Aether sich bildenden Emulsionen sich zuweilen schon nach einigen Stunden, zuweilen aber erst nach mehreren Tagen in die ätherische und wässrige Schicht trennen. Durch diese Umstände wird die von uns zur Trennung der Wollfett-Alkohole und Seifen angewendete Methode zu einer ziemlich schwierigen; sie hat aber wenigstens den Vortheil, dass sie die Wollfett-Alkohole vollkommen frei von Seifen liefert.

¹⁾ Doch war auch in diesem Wollfett-Theil ein Theil der Alkohole in Form zusammengesetzter Aether vorhanden. Denn bei Zerlegung einer von ölsäuren Salzen fast vollständig befreiten Parthie desselben wurden 9,4 Grm. Wollfett-Alkohole und 3,4 Grm. Säuren erhalten; die letzteren schienen vorzugsweise aus Oelsäure zu bestehen. Auch flüchtige Fettsäuren, auf deren Vorkommen schon in der früheren Abhandlung aufmerksam gemacht ist, waren hier vorhanden, aber nur in sehr geringer Menge.

Weise aus dem früher untersuchten Wollfett erhalten worden war.¹⁾ Aus einer Lösung dieses Gemenges in heissem Weingeist schieden sich beim Erkalten weisse, amorphe Massen aus, welche die Gegenwart von Isocholesterin andeuteten. Zur Trennung desselben von dem gleichzeitig vorhandenen Cholesterin wurde wieder die früher beschriebene Methode angewendet: die Wollfett-Alkohole wurden in die Benzoësäure-Aether übergeführt und die ätherische Lösung der letzteren der langsamen Verdunstung überlassen. Neben den tafelförmigen Krystallen des Benzoësäure-Cholesterin-Aethers schied sich der Benzoësäure-Isocholesterin-Aether in feinen Krystallnadeln aus, welche durch Schlämmen getrennt werden konnten. Das aus letzterem abgeschiedene Isocholesterin zeigte die früher angegebenen Eigenschaften. Die Elementaranalyse einer Probe ergab einen Kohlenstoffgehalt von 83,44 p.C., einen Wasserstoffgehalt von 11,86 p.C. (während die Formel $C_{26}H_{44}O$ 83,87 p.C. C und 11,83 p.C. H verlangt). Der Schmelzpunkt einer aus wiederholt umkrystallisirtem Benzoësäure-Aether dargestellten und daher als rein anzusehenden Portion lag bei 138°, stimmte also mit dem früher gefundenen Schmelzpunkt (137—138°) überein.²⁾

Das Isocholesterin schien im Wollfett b, ebenso wie in dem früher untersuchten Wollfett, in annähernd ebenso grosser Menge vorhanden zu sein, als das Cholesterin.

---

¹⁾ Eine Elementaranalyse ergab für dasselbe einen Gehalt von 82,0 p.C. C und 12,4 p.C. H.

²⁾ Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass die von uns gemachte Annahme, dass der als Isocholesterin bezeichnete Alkohol isomer mit dem Cholesterin ist, als eine zweifellos bewiesene nicht betrachtet werden kann, insofern bei so hochatomigen Verbindungen die Resultate der Analyse stets einen gewissen Spielraum für die Wahl der Formel lassen. Es würden z. B. Verbindungen von den Formeln $C_{25}H_{42}O$ oder $C_{27}H_{46}O$ (Homologe des Cholesterins) in ihrer procent. Zusammensetzung vom Cholesterin so wenig abweichen, dass die Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse liegen. Da indessen die früher mitgetheilten, bei der Analyse des Isocholesterins und seiner Verbindungen erhaltenen Zahlen eben so

Anders dagegen war es beim Wollfett c. Auch hier fand sich Isocholesterin, aber nur in geringer Menge im Vergleich zum Cholesterin. Als daher das aus dem schwer löslichen Wollfett-Theil abgeschiedene rohe Gemenge der Wollfett-Alkohole in viel heissem Weingeist gelöst wurde, krystallisirte beim Erkalten anfangs nur Cholesterin ohne Beimischung von Isocholesterin; erst aus der Mutterlauge schied sich auch letzteres aus.

Unser Hauptaugenmerk richteten wir auf die Gewinnung des neben Cholesterin und Isocholesterin noch vorhandenen Kohlenstoff-ärmeren Alkohols. Aus den Resultaten der früheren Arbeit schien sich zu ergeben, dass derselbe nur in geringer Menge im Wollfett vorhanden sei; denn es war nicht möglich gewesen, aus dem durch Erhitzen der Wollfett-Alkohole mit Benzoëssäure dargestellten Gemenge der Benzoëssäure-Aether bei der früher beschriebenen Trennung durch Krystallisation aus ätherischer Lösung ausser Benzoëssäure-Cholesterin-Aether und Benzoëssäure - Isocholesterin - Aether noch ein drittes Product in einer für nähere Untersuchung genügenden Menge zu isoliren. Es wurde indessen schon in der früheren Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, dass eine in etwas grösserer Menge vorhandene dritte Aether-Art dann der Beobachtung entgehen konnte, wenn sie in Weingeist löslich war. Denn das Gemenge der Benzoëssäure-Aether wurde, bevor man die Zerlegung desselben durch Krystallisation aus ätherischer Lösung vornahm, mit Weingeist ausgekocht, um etwa vorhandenes freies Cholesterin und Isocholesterin zu entfernen. Diese Behandlung erschien nöthig, weil nach den von Berthelot gemachten Angaben nicht zu erwarten war, dass beim Erhitzen des Cholesterins mit Benzoëssäure eine ganz vollständige Ueberführung desselben in Benzoëssäure-Aether erfolgte. Mit dem unverbunden gebliebenen Cholesterin und Isocholesterin konnte

---

gut auf die Formel $C_{26}H_{44}O$ passen, als die Analysen, aus denen man für das Cholesterin diese Formel abgeleitet hat, so ist man wohl berechtigt, auch dem Isocholesterin diese Formel zu geben.

zugleich die dritte Aether-Art durch den Weingeist gelöst worden sein¹⁾).

Es kam daher darauf an, für die Darstellung der Benzoësäure-Aether eine Methode anzuwenden, bei der man sicher sein konnte, die Wollfett-Alkohole vollständig in die Benzoësäure-Aether überzuführen. Wir haben, um dies zu erreichen, die genannten Alkohole mit Benzoësäure-Anhydrid zusammen geschmolzen²⁾. Auch in diesem Falle geht die Aetherbildung nicht etwa momentan, sondern nur allmählich vor sich; wir haben daher die geschmolzene Masse 48 Stunden lang (auf ca. 180°) erhitzt.

Nach Beendigung des Erhitzens wurde die Reaktionsmasse unter Zusatz von etwas Weingeist in einem Mörser fein zerrieben, sodann zur Entfernung der gebildeten Benzoësäure und des überschüssigen Benzoësäure-Anhydrids zuerst mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natrium, darauf mit warmem Wasser behandelt. Der Rückstand, welcher nun die gesammten Wollfett-Alkohole als Benzoyl-Verbindungen enthalten musste, wurde getrocknet.

10 Theile Wollfett-Alkohole lieferten so 12,64 Theile Benzoësäure-Aether. Es ist das fast genau die Menge von Benzoësäure-Aethern, welche hätte entstehen müssen, wenn das Gemenge der Wollfett-Alkohole nur aus Cholesterin und Isocholesterin bestände. Die genaue Uebereinstimmung kann zufällig sein; denn es war kaum möglich, bei den oben beschriebenen Operationen Substanzverluste ganz zu vermeiden; doch geht aus diesen Zahlen wohl schon hervor, dass der neben Cholesterin und Isocholesterin vorhandene kohlenstoffärmere Alkohol annähernd eben so viel Benzoyl zu seiner Ueberführung in

---

¹⁾ Diese entstandenen stark braun gefärbten Lösungen wurden nicht weiter untersucht, da eine Trennung eines in denselben etwa vorhandenen Benzoësäure-Aethers von dem gleichzeitig vorhandenen freien Cholesterin nicht möglich erschien.

²⁾ Auf 1 Theil Wollfett-Alkohol wurde $\frac{1}{2}$ Theil Benzoësäure-Anhydrid angewendet.

Benzoëssäureäther beansprucht, als Cholesterin, also ein annähernd eben so hohes Aequivalentgewicht besitzen muss.

Eine abgewogene Probe des rohen Gemenges des Benzoëssäure-Aethers wurde nun mit einer kleinen Menge von Weingeist ausgekocht, sodann auf ein Filter gebracht und längere Zeit mit kaltem Weingeist ausgewaschen, darauf wieder getrocknet und gewogen. Es zeigte sich, dass durch den Weingeist etwa 20 p. C. der angewendeten Substanz aufgelöst worden waren. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung schieden sich ölarartige Tropfen aus, welche auch nach völligem Erkalten weich und unkrystallinisch blieben. Sie lösten sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Weingeist, sehr leicht in Aether. Die nähere Untersuchung ergab, dass sie aus einem Benzoesäure-Aether bestanden, der in seinen Eigenschaften vom Benzoëssäure-Cholesterin-Aether und vom Benzoëssäure-Isocholesterin-Aether ganz verschieden war.

Da diese Verbindung sich in kaltem Aether ausserordentlich leicht auflöst, so lässt sie sich auch durch dieses Lösungsmittel bis zu einem gewissen Grade von den Benzoëssäure-Aethern des Cholesterins und des Isocholesterins trennen, welche beide in kaltem Aether ziemlich schwer löslich sind (1 Theil Benzoëssäure-Cholesterin-Aether bedarf bei 15° ungefähr 36 Theile Aether zur Lösung, 1 Th. Benzoëssäure-Isocholesterin-Aether ungefähr 70 Th.). Zu diesem Zweck wurde das rohe Gemenge der Benzoëssäure-Aether mit wenig kaltem Aether behandelt. Aus der so entstandenen, ziemlich stark braun gefärbten Lösung¹⁾ liessen wir durch Verdunsten bis auf ein geringeres Volum die mitgelösten Benzoëssäure-Aether des Cholesterins und Isocholesterins zum grössten Theile sich ausscheiden; die letzte Mutterlauge lieferte dann den dritten Aether in amorphem Zustande, gemengt mit verhältnissmässig

---

¹⁾ Das zurückbleibende Gemenge der Benzoëssäure-Aether des Cholesterins und Isocholesterins war dagegen fast farblos.

geringen Mengen der beiden vorher genannten Aetherarten. Um letztere so weit als möglich zu entfernen, zogen wir noch einmal mit kaltem Aceton aus; auch in diesem Lösungsmittel löst sich der amorphe Aether sehr leicht, während die Benzoësäure-Aether des Cholesterins und Isocholesterins darin (in der Kälte) sehr schwer löslich sind.

Bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge lieferte der amorphe Aether neben benzoësaurem Kalium einen Alkohol, welcher sich in Aether, Aceton und Weingeist schon in der Kälte leicht löste, aber aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten war. Derselbe besass einen schwachen aromatischen Geruch, schmolz schon in gelinder Wärme und liess sich nicht unzersetzt destilliren. Er war nicht ganz frei von Cholesterin zu erhalten (gab daher noch schwach die Reaction des Cholesterins mit Schwefelsäure und Chloroform).

Eine Substanz von ganz gleichen äusseren Eigenschaften liess sich auch gewinnen aus dem in Weingeist leicht löslichen Theile des Wollfetts. Sie schien hier zum Theil in Verbindung mit Säuren (vorzugsweise mit Oelsäure), zum Theil vielleicht auch in freiem Zustande vorzukommen.

Die Eigenschaften des so dargestellten Alkohols geben keine Garantie dafür, dass derselbe, auch abgesehen von der Verunreinigung durch Cholesterin, ein chemisch einfacher Körper war; eine Elementaranalyse desselben kann daher kaum besondern Werth beanspruchen. Wir haben indessen eine solche doch ausgeführt, um zu constatiren, dass hier wirklich eine alkoholartige Substanz vorliegt, welche C-ärmer ist, als Cholesterin. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2247 Grm. Substanz (gewonnen aus dem in Weingeist leicht löslichen Wollfett-Theile) gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,6603 Grm. CO_2 und 0,2486 Grm. H_2O , entsprechend 80,14 p. C. C und 12,29 p. C. H.

Die Zerlegung des Benzoësäure-Aethers dieser Substanz wurde quantitativ ausgeführt:

8,16 Grm. desselben gaben dabei 5,883 Grm. des Alkohols (= 72,1 p.C. vom Gewicht des Benzoësäure-Aethers)¹⁾.

Was die Quantität betrifft, in welcher dieser amorphe Alkohol in dem in Weingeist schwer löslichen Wollfett-Theile sich findet, so scheint aus den früher mitgetheilten Zahlen hervorzugehen, dass mindestens 20 p.C. von dem rohen Gemenge der Benzoësäure-Aether aus dem Benzoësäure-Aether dieses Alkohols bestanden; denn so viel löste sich in Weingeist. Allerdings war bei der Behandlung mit Weingeist ohne Zweifel auch etwas von den andern Benzoësäure-Aethern aufgelöst worden, welche ja in Weingeist nicht ganz unlöslich sind; andererseits aber ist es unwahrscheinlich, dass der amorphe Aether durch das Ausziehen mit Weingeist ganz vollständig gewonnen wurde, da er sich ja in diesem Lösungsmittel nur ziemlich schwer löst.

Die Quantität, in welcher der amorphe Alkohol in dem in Weingeist leicht löslichen Wollfett-Theile sich findet, ergiebt sich annähernd aus folgenden Notizen: 42 Grm. des aus diesem Wollfett-Theile abgeschiedenen Gemenges der Wollfett-Alkohole lieferten durch Krystallisation aus Aether-Weingeist zunächst ungefähr 10 Grm. fast völlig reines Cholesterin. Aus der davon abfiltrirten Lösung schied sich nach dem Verdunsten auf ein geringeres Volum noch eine bedeutende Menge von unreinem, mit Isocholesterin gemengten Cholesterin aus. Es blieb schliesslich eine ziemlich dicke Mutterlauge, aus welcher direkt kein Cholesterin mehr zu gewinnen war. Beim Eindampfen liess dieselbe etwa 20 Grm. Rückstand; dieser Rückstand bestand vorzugsweise aus dem amorphen Alkohol. Er wurde mit Benzoësäure-Anhydrid zusammengeschmolzen. Aus dem so dargestellten Gemenge der Benzoësäure-Aether liessen sich noch einige Gramme des Cholesterin- und des

---

¹⁾ Zur Vergleichung führen wir an, dass Benzoësäure-Cholesterin-Aether bei der Zerlegung 78,2 p.C. seines Gewichts an Cholesterin liefert.

Isocholesterin-Aethers abscheiden¹⁾; der Rest bestand aus dem amorphen Benzoësäure-Aether.

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich, dass in dem neu untersuchten Wollfett (b) der amorphe Aether in ziemlich bedeutender Menge sich vorfand. Es ist wohl zu vermuthen, dass das Gleiche auch in dem früher untersuchten Wollfett der Fall war, dass der amorphe Alkohol aber hier wegen des bei der Untersuchung eingeschlagenen Ganges (und wegen unvollständiger Untersuchung des in Weingeist leicht löslichen Wollfett-Theils) der Beobachtung entging.²⁾

Ueber die Säuren des Wollfetts sind, wie in der früheren Mittheilung erwähnt ist, schon von Anderen einige Angaben gemacht worden; Reich und Ulbricht haben nachgewiesen, dass unter ihnen Stearinsäure und Oelsäure sich finden; eine vollständige Untersuchung derselben aber liegt bis jetzt nicht vor. Auch wir konnten eine solche bei den von uns untersuchten Wollfett-Sorten nicht ausführen, da die daraus gewonnene Quantität an festen Fettsäuren dazu nicht hinreichte. Die Zusammensetzung des Gemenges der letzteren erwies sich ferner als so complicirt, dass eine Zerlegung in die einzelnen Fettsäuren nicht nur sehr viel Material, sondern auch einen sehr bedeutenden Arbeitsaufwand beansprucht haben

---

¹⁾ Es zeigte sich hier wieder, dass zur Abscheidung des Cholesterins aus einem Gemenge, aus welchem es durch direkte Krystallisation nicht zu gewinnen ist, die Verwandlung desselben in den Benzoësäure-Aether ein sehr geeignetes Mittel ist; diese Verbindung lässt sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit und wegen ihrer grossen Krystallisationsfähigkeit leicht rein erhalten.

²⁾ Es ist möglich, dass ausser Cholesterin, Isocholesterin und dem amorphen Alkohol noch andere alkoholartige Körper in geringer Menge im Wollfett sich finden, denn bei den Methoden, welche zur Trennung der drei vorgenannten Substanzen angewendet werden mussten, ist es kaum möglich, Beimischungen aufzufinden, welche in geringer Menge vorhanden sind.

würde. Wir beschränken uns daher auf die folgenden Mittheilungen:

Die aus den Kaliseifen mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen Säuren wurden zunächst in die Bleisalze verwandelt und letztere mit Aether extrahirt; eine bedeutende Menge Bleisalz ging dabei in Lösung. Die daraus abgeschiedene, stark braun gefärbte Säure verhielt sich wie unreine Oelsäure. Eine Reindarstellung derselben wurde nicht ausgeführt. Auch liegt es auf der Hand, dass es kaum ein ungünstigeres Material für die Reindarstellung von Oelsäure geben kann, als das Wollfett. Denn bei der feinen Vertheilung, in der sich dasselbe in der Wolle befindet, kann leicht eine partielle Veränderung der darin enthaltenen Olein-Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft erfolgen.

Die vom ölsäuren Blei befreiten Bleisalze wurden durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die so abgeschiedenen Fettsäuren erstarrten nach dem Schmelzen zu einer ganz unkrystallinischen Masse. Sie lösten sich ziemlich schwer in heissem Weingeist und schieden sich beim Erkalten in anscheinend unkrystallinischen Flocken und Körnern aus. Proben derselben wurden abfiltrirt, ausgepresst, durch Wiederholung der Operation noch mehr von den leichter löslichen Säuren befreit und dann der Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe gab folgende Zahlen:

	Fettsäuren	
	aus Wollfett a	aus Wollfett b
C	77,85	77,38 p. C.
H	12,98	12,94 „

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass in beiden Wollfett-Sorten Fettsäuren von höherem Kohlenstoffgehalt, als ihn die Arachinsäure zeigt, vorkommen. Diese Thatsache ist nicht ohne Interesse, da, mit Ausnahme der von Carius entdeckten Hyänasäure so hochatomige Fettsäuren im Körper von Säugethieren in grösserer Menge wenigstens bis jetzt nicht aufgefunden worden sind.

Die ganze Säure-Masse wurde nun durch fraktionirte Fällung mit Bleiacetat in 6 Portionen zerlegt. Wegen der Schwerlöslichkeit der Säuren in Alkohol konnte die Fraktionirung anfangs nur in der Weise ausgeführt werden, dass die heisse alkoholische Lösung der Säuren mit Bleiacetat versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Wasserbadtrichter heiss abfiltrirt und mit heissem Wein-geist ausgewaschen wurde. Die drei letzten Bleinieder-schläge entstanden jedoch erst beim Erkalten und wurden daher auch erst nach dem Erkalten abfiltrirt.

Die Bleiniederschläge wurden mit verdünnter Salz-säure zerlegt. Die so gewonnene erste Säure-Portion schmolz bei 75—76°, die zweite und dritte bei 66—67°; der Schmelzpunkt der drei letzten lag zwischen 53 und 60°. Keine der so erhaltenen Säure-Portionen konnte als rein angesehen werden. Die erste, am höchsten schmelzende Portion wurde durch weitere Fraktionirung in 4 Theile zerlegt. Dieselben zeigten folgende Schmelz- und Er-starrungspunkte:

	Schmelzpunkt.	Erstarrungspunkt.	Art des Erstarrens.
1.	78,5—79	77—77,5	feinkrystallinisch.
2.	76—77	74	desgl.
3.	76—77	74	desgl.
4.	72—74	—	amorph.

Zu einer weiteren Fraktionirung reichte das Material nicht aus. Proben der zweiten, bei 76—79° schmelzen-den Portion wurden der Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe gab folgende Zahlen:

- a. 0,3235 Grm. Substanz gaben 0,6441 Grm. CO₂ und 0,2612 Grm. H₂O.
 b. 0,2220 Grm. Substanz gaben 0,6432 Grm. CO₂ und 0,2598 Grm. H₂O.

	1.	2.	Mittel.
C	78,60	79,01	78,81 p.C.
H	12,89	13,01	13,00 „

Diese Zahlen stimmen annähernd überein mit der Zu-sammensetzung der Hyänasäure = C₂₅H₅₀O₂, welche 78,52 p.C. C und 13,09 p.C. H verlangt, liegen abe auch nicht weit ab von der Zusammensetzung der Cerotin-

säure. Der Schmelzpunkt der Hyänasäure wird von Carius zu 77—78° angegeben, stimmt also ziemlich überein mit dem Schmelzpunkt der untersuchten Säure. Auch die sonstigen Eigenschaften derselben gleichen denen der Hyänasäure; sie löste sich sehr wenig in kaltem, ziemlich schwer in heissem Alkohol und schied sich aus dieser Lösung in Körnern aus, welche unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln zusammengesetzt erschienen.

Eine sichere Entscheidung darüber, welche Säure hier vorliegt, ist nicht zu geben, da die Fraktionirung nicht so weit getrieben werden konnte, dass ganz reine Substanzen resultirten. Möglich ist, dass neben Hyänasäure auch die in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung jener sehr nahe stehende Cerotinsäure vorhanden war. Die Entscheidung darüber wird noch erschwert durch den Umstand, dass der Schmelzpunkt der letzteren nicht genau bekannt ist. Brodie hat für Cerotinsäure aus Bienenwachs einen Schmelzpunkt von 78° angegeben¹⁾ und diese Angabe ist in die meisten Lehrbücher übergegangen; doch erscheint für reine Cerotinsäure dieser Schmelzpunkt zu niedrig, da ja schon die C-ärmere Hyänasäure bei 77—78° schmilzt; auch giebt Brodie an einer andern Stelle seiner Abhandlung an, dass die durch Schmelzen von Cerotylalkohol mit Kalihydrat dargestellte Cerotinsäure bei 81°, „also nur etwa 1° höher, als Cerotinsäure aus Bienenwachs“ schmelze²⁾.

Diejenigen bei der ersten Fraktionirung erhaltenen Fettsäuren, welche zwischen 53 und 60° schmolzen, können nach ihrem Schmelzpunkt und ihrem sonstigen Verhalten Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure gewesen sein; sie lösten sich viel leichter in Weingeist, als die zuerst gefällten Säuren.

Es bleibt uns noch übrig, Angaben über den Gehalt des im Weingeist schwer löslichen Wollfett-Theils an Al-

---

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 67, 187.

²⁾ A. a. O. S. 203.

kohlen zu machen, um entscheiden zu können, ob dieser Theil nur aus zusammengesetzten Aethern bestand oder auch freie Fettsäuren einschloss. Wir haben diesen Gehalt bei den neu untersuchten Wollfett-Sorten möglichst genau bestimmt. Beim Wollfett b wurden folgende Zahlen erhalten:

- a. 11,86 Grm. des in Weingeist schwer löslichen Wollfett-Theils lieferten 6,416 Grm. Wollfett-Alkohole = 54,1 p.C. vom Gewicht der angewendeten Substanz.
- b. 9,15 Grm. derselben Substanz gaben 4,766 Grm. Wollfett-Alkohole = 52,1 p.C.

Das Mittel aus beiden Bestimmungen ist 53,1 p.C. Diese Zahl spricht für die Annahme, dass der schwer lösliche Theil vom Wollfett b nur aus zusammengesetzten Aethern bestand und keine freien Fettsäuren einschloss. Denn es würden z. B. 100 Theile eines im Aequivalentverhältniss zusammengesetzten Gemenges von Stearinsäure- und Oelsäure-Cholesterin-Aether und der entsprechenden Isocholesterin-Verbindungen bei der Zerlegung 58,8 Theile Cholesterin und Isocholesterin geben, 100 Theile der analogen Oelsäure- und Hyänsäure-Verbindungen 52,5 Theile Cholesterin und Isocholesterin. Die Gegenwart von Verbindungen des amorphen Alkohols in dem Gemenge wird die procentische Menge an Alkoholen, welche man bei der Zerlegung erhält, nicht viel ändern, da der genannte Alkohol (wie aus der Zusammensetzung seines Benzoösäure-Aethers zu schliessen ist) fast eben so viel Säure zu binden vermag, als Cholesterin.

Auch lässt sich mit obiger Annahme die Elementarzusammensetzung des schwer löslichen Theils vom Wollfett b in Einklang bringen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	1.	2.	Mittel.
C	81,47	81,17	81,32 p.C.
H	12,47	12,55	12,51 „

Es ist das ein C- und H-Gehalt, wie ihn ein Gemenge der Verbindungen des Cholesterins, Isocholesterins und

des amorphen C-ärmeren Alkohols mit festen Fettsäuren und mit Oelsäure ungefähr besitzen muss.

Anders war es bei dem schwer löslichen Theil von Wollfett c. 11,583 Grm. desselben gaben 5,46 Grm. Wollfett-Alkohole = 47,1 p.C. Diese Alkohol-Menge genügt nicht ganz zur Sättigung der vorhandenen Säuren; hier mussten also freie Säuren vorhanden sein, und in der That besass auch der weingeistige Auszug aus diesem Wollfett stark saure Reaction.

Wie in der früheren Abhandlung mitgetheilt worden ist, wurden auch bei der Zerlegung des schwer löslichen Theils vom Wollfett a Alkohole und Säuren in solchem Verhältniss erhalten, dass man das Vorhandensein freier Fettsäuren vermuthen musste; auch die Elementarzusammensetzung deutete darauf hin¹⁾. Diese Annahme konnte jedoch nicht als zweifellos hingestellt werden, weil noch zu erklären blieb, warum diese freien Säuren nicht bei der Behandlung mit Weingeist extrahirt worden waren.

Dies erklärt sich leicht, seitdem nachgewiesen worden ist, dass im Wollfett hochatomige Fettsäuren vorkommen, welche in Weingeist schwer löslich sind. Denn durch die Behandlung mit Weingeist wurde ja das Wollfett nicht in einen in Weingeist löslichen und einen darin unlöslichen Theil, sondern vielmehr einen in diesem Lösungsmittel leicht löslichen und einen darin schwer löslichen Theil gespalten²⁾ (die weingeistigen Auszüge wurden erst nach dem Erkalten von der zurückbleibenden Fettmasse abgegossen). Nimmt man an, dass es vorzugsweise oder ausschliesslich die C-reichsten Fettsäuren waren welche in freiem Zustande sich fanden, so ist es nicht auffallend, dass dieselben zum grössten Theil ungelöst zurückblieben; um so mehr, als dieselben durch die gleich-

---

¹⁾ Welche jedoch nicht genau angegeben werden konnte, weil die vorliegenden Analysen sich auf rohes, durch ölsaures Kalium verunreinigtes Fett bezogen.

²⁾ Wenn auch in der früheren Abhandlung der in Weingeist schwer lösliche Wollfett-Theil der Kürze halber an einigen Stellen als unlöslicher Theil bezeichnet wurde.

zeitig vorhandenen zusammengesetzten Aether, welche selbst in kochendem Weingeist wenig löslich sind, vor der Einwirkung des Weingeistes mehr oder weniger geschützt wurden¹⁾. Ein Theil der vorhandenen freien Fettsäuren ist ohne Zweifel in Lösung gegangen und würde vermuthlich aufgefunden worden sein, wenn der in Weingeist lösliche Theil aus Wollfett a vollständiger untersucht worden wäre²⁾.

Es ist jedoch noch zu bemerken, dass der Gehalt des Wollfetts a an freien Säuren jedenfalls nicht ganz so gross war, als es nach den in der früheren Abhandlung angegebenen Zahlen scheint. Dort ist angegeben worden, dass aus dem schwer löslichen Theil dieses Wollfetts auf 1 Theil Wollfett-Alkohole ungefähr 2 Theile Säuren erhalten wurden. Bei näherer Untersuchung dieser Säuren zeigte sich jedoch, dass dieselben noch eine nicht ganz unbedeutende Menge von Wollfett-Alkoholen einschlossen (aus 150 Grm. konnten noch etwa 10 Grm. Alkohole abgeschieden werden). Dieser Gehalt erklärt sich ohne Zweifel daraus, dass bei der früheren Darstellung das Durchschüt-

---

¹⁾ Man könnte sich denken, dass das Gleiche auch für das freie Cholesterin gelten müsse, welches ja auch in kaltem Weingeist schwer löslich ist. Indessen ist es bekannt, dass sich Cholesterin in weingeistigen Lösungen anderer Stoffe zuweilen leichter löst, als in reinem Weingeist. So war es auch in diesem Falle. Aus den weingeistigen Auszügen des Wollfetts krystallisirte es direct nicht oder doch nur in höchst geringer Menge aus, obwohl es in bedeutender Menge darin enthalten war; es krystallisirte aber sofort, nachdem die beigemengten ölsauren Salze durch Wasser grösstentheils entfernt worden waren.

²⁾ Der Mangel an Material machte es mir unmöglich, vor Veröffentlichung der früheren Arbeit einige diesen Punkt betreffende Versuche auszuführen, sowie auch das Verhältniss zwischen Alkoholen und Säuren im Wollfett a genauer zu bestimmen. Das Material an Wollfett-Alkoholen, mit welchem ich jene Arbeit ausführte, war schon im Jahre 1870 durch Zerlegung von ungefähr 500 Grm. Wollfett dargestellt worden; erst im Winter 1872/73 fand ich Musse, die Arbeit fortzusetzen. Zu dieser Zeit befand sich in meinen Händen nur noch der grösste Theil der aus dem schwer löslichen Wollfett-Theile erhaltenen Alkohole und Säuren, aber gar nichts mehr von unzersetztem Wollfett.

Der Verf.

teln der Seifen-Lösung mit Aether nicht lange genug fortgesetzt worden ist.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht also hervor, dass die Hauptmasse des Wollfettes aus zusammengesetzten Aethern besteht, dass daneben aber sowohl ein Theil der Alkohole (wenigstens des Cholesterius) als auch zuweilen ein Theil der Säuren in freiem Zustande vorkommt¹⁾.

Einen Gehalt an freien Säuren hat man bekanntlich auch in anderen Fett-Sorten aufgefunden. So findet sich z. B. die Cerotinsäure im Bienenwachs in freiem Zustande; das Palmöl enthält häufig freie Palmitinsäure. Auch im Fett der Samen von Getreide-Arten und Leguminosen ist kürzlich von J. König²⁾ das Vorkommen freier Fettsäuren nachgewiesen worden.

Zürich, agrikultur-chem. Laboratorium des Polytechnikums, im März 1874.

Ueber die Dissociation der wasserhaltigen Salze;

von

G. Wiedemann.

Schon im Jahre 1844 theilt Eilhard Mitscherlich in der 4. Auflage seines Lehrbuchs der Chemie S. 565 folgende Beobachtung mit: „Bringt man Krystalle von

¹⁾ Im Wollschweiss finden sich bekanntlich Kali-Seifen, dieselben scheinen ihre Entstehung einem Gehalt an kohlen-saurem Kalium zu verdanken, der im Secret der Schweissdrüsen des Schaafs sich findet. Man hat früher angenommen, dass durch dasselbe ein Theil des Wollfettes zerlegt werde. Die Entstehung der Seifen erklärt sich viel leichter durch das Vorkommen freier Fettsäuren im Wollfett, auf welche das kohlen-saure Kalium einwirken kann. Doch erscheint es auch nicht undenkbar, dass mit Hülfe der Seifen ein kleiner Theil des Wollfettes emulsionirt wird und dass dann nicht nur die freien Säuren desselben vollständig neutralisirt, sondern auch die in demselben enthaltenen zusammengesetzten Aether theilweise durch das kohlen-saure Kalium zerlegt werden.

²⁾ Landw. Versuchsstat. 17, 15.