

Menge des Asparagins und nicht näher untersuchte, durch Bleiessig fällbare, stickstofffreie organische Substanzen. Das Filtrat vom Alkoholniederschlag concentrirt, schied zuerst noch etwas Asparagin, sodann aber Leucin aus. Die Mutterlauge vom Leucin enthielt Zucker, oder wenigstens eine alkalische Kupferlösungen beim Erwärmen reducirende Substanz. Dem Einwande, dass das Leucin erst während der Operationen durch Zersetzung der Eiweisskörper entstehe, dürfte durch den beschriebenen Untersuchungsgang wirksam begegnet sein.

Bei einer Untersuchung der reifen Wickensamen fand ich darin unter den in die wässrige Lösung übergegangenen Bestandtheilen Legumin (dieses fehlt, wie schon von anderer Seite beobachtet wurde, in den Wickenkeimen), Albumin, Zucker und eine geringe Menge eines krystallisirbaren Körpers, der, nach den mikroskopischen Krystallisationen zu schliessen, möglicherweise Asparagin war (auch Ritt-hausen fand in den Wickensamen eine dem Asparagin ähnliche Substanz); Leucin aber konnte nicht aufgefunden werden. Letzteres entsteht demnach erst während des Keimungsprocesses aus den Reservestoffen des Samens.

Auf meine Aufforderung hat Herr Kellermann aus Althäa-wurzel und aus der Wurzel von *Scorzonera hispan.* Asparagin dargestellt und dabei geprüft, ob sich auch hier neben Asparagin Leucin vorfinde, jedoch ein negatives Resultat erhalten. Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass sich in der Skorzonera-wurzel unter Umständen sehr viel, unter Umständen aber gar kein Asparagin vorfinden kann. Das Auftreten des Asparagins scheint hier an Vegetationsstillstand, d. h. an den Ruhezustand der Pflanze geknüpft zu sein. — In demselben Hefte dieser Berichte, welches meine erste Mittheilung brachte, finde ich eine Untersuchung des Herrn Schützenberger erwähnt, nach welcher Hefe beim Verweilen unter Wasser bei $+ 35^{\circ}$ ohne geringsten Fäulnissvorgang neben anderen Körpern Leucin liefern soll. Dass beim Faulen der Hefe reichliche Mengen von Leucin gebildet werden, ist längst erwiesen.

Universitätslaboratorium in Erlangen, 11. April 1874.

169. Ernst Schulze und A. Urich: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. April.)

In einer früheren Mittheilung hat der Eine von uns nachgewiesen, dass im Wollfett neben freiem Cholesterin zusammengesetzte Aether des Cholesterins und des Isocholesterins sich finden. Die

Frage nach der Zusammensetzung des Wollfetts konnte jedoch auf Grund der früher erhaltenen Resultate noch 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 C-ärmerer Alkohol (oder eine Anzahl von solchen) vorkommen müsse; über die Beschaffenheit desselben konnten aber noch gar keine Angaben gemacht werden. Ferner schien aus dem Mengenverhältniss, in welchem Wollfett-Alkohole und Säuren bei der Zerlegung des in Weingeist schwer löslichen Wollfetttheils 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 Arbeit fortgesetzt.

Es kamen zwei neue Wollfett-Arten zur Untersuchung. Die eine, im Folgenden mit b bezeichnet, war aus der Rohwolle norddeutscher Landschaft durch Extraction mit Aether gewonnen worden, die andere (c) in der gleichen Weise aus der Rohwolle eines schweizerischen Bergschafs.

Aus dem in Weingeist leicht löslichen Theil beider Fettsorten konnte, ebenso wie bei dem früher untersuchten Wollfett, leicht reines Cholesterin abgeschieden werden, und es liess sich wieder nachweisen, dass dasselbe in diesem Wollfetttheil grösstentheils in freiem Zustande sich vorfand.

Der in Weingeist schwer lösliche Theil vom Wollfett b lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben Kaliseifen ein Gemenge von Wollfett-Alkoholen, welches ganz dem in gleicher Weise aus dem früher untersuchten Wollfett erhaltenen Produkte gleich. Neben Cholesterin fand sich darin Isocholesterin (anscheinend in gleicher Menge, wie Cholesterin). Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise vom Cholesterin getrennt (beide Substanzen wurden in Verbindungen mit Benzoësäure übergeführt, die ätherische Lösung dieser Verbindungen der langsamen Verdunstung überlassen und die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle des Benzoësäure-Isocholesterin-Aethers durch Abschlämmen von dem in Tafeln krystallisirten Benzoësäure-Cholesterin-Aether getrennt).

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

Unser Hauptaugenmerk war auf die Gewinnung des C-ärmeren Alkohols gerichtet. Aus den Resultaten der früheren Arbeit schien hervorzugehen, dass derselbe nur in geringer Menge im Wollfett vor-

vorhanden sei; denn es war nicht möglich gewesen, aus dem Gemenge der Benzoësäure-Aether ausser Benzoësäure-Cholesterin- und Benzoësäure-Isocholesterin-Aether noch ein drittes Produkt in einer für nähere Untersuchung genügenden Menge zu gewinnen. Doch wurde schon früher¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass eine in grösserer Menge vorhandene dritte Aether-Art dann der Beobachtung entgehen konnte, wenn sie in Weingeist löslich war. Denn das Gemenge der Benzoësäure-Aether wurde, bevor man die Zerlegung desselben durch Krystallisation aus ätherischer Lösung vornahm, mit Weingeist ausgekocht. Diese Behandlung erschien nöthig, um freies Cholesterin (und Isocholesterin) zu entfernen; da man nach den von Berthelot gemachten Angaben nicht darauf rechnen kann, dass Cholesterin beim Erhitzen mit Benzoësäure vollständig in Benzoësäure-Aether übergeführt wird.

Wir haben daher bei Fortsetzung der Untersuchung einen Theil der Wollfett-Alkohole (aus dem schwer löslichen Theil von Wollfett b) nicht durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäure, sondern durch längeres Zusammenschmelzen mit Benzoësäure-Anhydrid in Benzoësäure-Aether verwandelt; man kann bei dieser Methode wohl mit Sicherheit darauf rechnen, dass Nichts von den Alkoholen unverbunden bleibt. Die Reactionsmasse wurde durch geeignete Behandlung von dem überschüssigen Benzoësäure-Anhydrid und der gebildeten Benzoësäure befreit; der Rückstand musste dann alle Wollfett-Alkohole in Verbindung mit Benzoësäure enthalten.

Heisser Weingeist löste aus diesem Rückstand einen nicht unbedeutlichen Antheil (c. 20 pCt.) auf; aus der Lösung schieden sich ölartige Tropfen aus, welche auch nach völligem Erkalten weich und unkrystallinisch blieben. Sie bestanden aus einem Benzoësäure-Aether, welcher in seinen Eigenschaften von den Benzoësäure-Aethern des Cholesterins und Isocholesterins ganz abwich. Er liess sich von diesen auch durch Extraction mit kaltem Aceton ziemlich vollständig trennen.

Bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge lieferte diese Verbindung neben benzoësaurem Kalium einen Alkohol, der sich in Aether, Aceton und Weingeist schon in der Kälte leicht löste, aber aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten war. Er schmolz schon in gelinder Wärme und liess sich nicht unzersetzt destilliren. Eine Substanz von ganz gleichen Eigenschaften liess sich auch aus dem in Weingeist leicht löslichen Wollfetttheile gewinnen. Eine Probe derselben enthielt 80.14 pCt. C und 12.29 pCt. H.

Drei Alkohole konnten also aus dem Wollfett abgeschieden werden: Cholesterin, Isocholesterin und ein amorpher Alkohol. Die Eigen-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, 7, 176.

schaften des letzteren geben aber keine Garantie dafür, dass er ein chemisch einfacher Körper war; es ist möglich, dass er aus einem Gemenge mehrerer alkoholartiger Körper bestand

Unter den aus dem Wollfett abgeschiedenen Säuren schien Oelsäure in bedeutender Menge enthalten zu sein (eine Reindarstellung derselben wurde nicht ausgeführt). Die Quantität der erhaltenen festen Fettsäuren reichte nicht hin zur vollständigen Zerlegung nach der Methode der fractionirten Fällung; doch liess sich nachweisen, dass unter denselben eine sehr hochatomige Fettsäure sich findet, welche vielleicht identisch ist mit der von Carius entdeckten Hyänasäure (vollständig rein konnte dieselbe nicht erhalten werden).

Es bleibt noch übrig, Angaben über die Gesamtmenge an Alkoholen zu machen, welche aus dem in Weingeist schwer löslichen Wollfetttheil sich abscheiden liess, um entscheiden zu können, ob dieser Theil nur aus zusammengesetzten Aethern bestand, oder auch freie Fettsäuren einschloss.

100 Th. des genannten Theils vom Wollfett b lieferten im Mittel aus zwei möglichst genau ausgeführten Bestimmungen 53.1 Th. Wollfett-Alkohole. Diese Zahl spricht für die Annahme, dass der schwer lösliche Theil dieses Wollfetts nur aus zusammengesetzten Aethern bestand. Denn es würden z. B. 100 Th. eines im Aequivalent-Verhältniss zusammengesetzten Gemenges von Oelsäure-Cholesterin-Aether, Stearinsäure-Cholesterin-Aether und der entsprechenden Isocholesterin-Verbindungen bei der Zerlegung 58.8 Th. Cholesterin + Isocholesterin liefern, 100 Th. der analogen Oelsäure- und Hyänasäure-Verbindungen 52.5 Th. Cholesterin + Isocholesterin. Die Gegenwart von Verbindungen des amorphen Alkohols in dem Gemenge wird die Alkohol-Quantität, welche man bei der Zerlegung erhält, nicht viel ändern, da der genannte Alkohol, nach der Zusammensetzung seines Benzoësäure-Aethers zu schliessen, fast eben so viel Säure zu binden vermag, als Cholesterin.

Anders war es bei dem schwer löslichen Theil von Wollfett c. 100 Th. desselben gaben 47.1 Th. Wollfett-Alkohole. Diese Menge reicht nicht ganz hin zur Sättigung der vorhandenen Säuren; ein Theil der Letzteren musste also in freiem Zustande vorhanden sein, und in der That besass auch der weingeistige Auszug aus diesem Wollfett stark saure Reaction.

Wie früher erwähnt ist, wurden auch bei Zerlegung des schwer löslichen Theils vom früher untersuchten Wollfett Alkohole und Säuren in solchem Verhältniss erhalten, dass man das Vorhandensein freier Fettsäuren vermuthen musste. Doch konnte diese Annahme nicht als zweifellos hingestellt werden, weil noch zu erklären blieb, warum diese freien Säuren nicht bei der Behandlung mit Weingeist extrahirt worden waren.

Dies lässt sich wohl erklären, seitdem nachgewiesen worden ist, dass im Wollfett hochatomige, in Weingeist schwer lösliche Fettsäuren sich finden. Denn durch die Behandlung mit Weingeist wurde ja das Wollfett nicht in einen in Weingeist löslichen und einen darin unlöslichen Theil, sondern vielmehr in einen in diesem Lösungsmittel leicht löslichen und einen darin sehr schwer löslichen Theil gespalten¹⁾ (die weingeistigen Lösungen 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 vorfanden, so ist es nicht auffallend, dass dieselben grösstentheils ungelöst zurückblieben, um so mehr, als sie durch die vorhandenen zusammengesetzten Aether, welche selbst in kochendem Weingeist wenig löslich sind, vor der Einwirkung des Weingeists mehr oder weniger geschützt wurden. Ein Theil der vorhandenen freien Säuren ist ohne Zweifel in Lösung gegangen und würde vermuthlich aufgefunden worden sein, wenn der in Weingeist leicht lösliche Theil der früheren Wollfett-Sorte vollständig untersucht worden wäre.

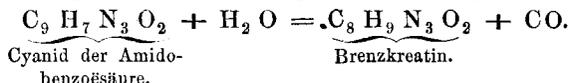
Während also die Hauptmasse des Wollfetts aus zusammengesetzten Aethern besteht, kommt daneben sowohl ein Theil der Alkohole (wenigstens des Cholesterins), als auch zuweilen ein Theil der Fettsäuren in freiem Zustande vor.

Zürich, agrilkulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

170. Peter Griess: Ueber eine neue Bildungsweise des Benz kreatins.

(Eingegangen am 13. April.)

Mit dem Namen Benz kreatin²⁾ habe ich eine basische Verbindung bezeichuet, welche entsteht, wenn man das Cyanid der Amido-benzoësäure $C_7 H_5 (NH_2) O_2$, $2 CN$ ³⁾ durch Kochen mit mässig starker Kalilauge zersetzt, nach folgender Gleichung:



Den Beweis, dass diese Benz kreatin genannte Verbindung wirklich eine dem wahren Kreatin ähnliche Constitution besitzt, glaube ich namentlich darin zu finden, dass beide Körper unter dem Einfluss von

¹⁾ Wenn auch in der früheren Mittheilung der Kürze halber an einigen Stellen der nicht sachgemässe Ausdruck „unlöslicher Theil“ gebraucht wurde.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 53, 322.

³⁾ Diese Ber. III, 703.