

## Mittheilungen.

### 13. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In unserer IV. Mittheilung<sup>1)</sup> hatten wir bereits die Untersuchung des vom Wachs nach der Beseitigung des Amylalkohols getrennten Weichfettes erwähnt. Die Schwierigkeit, die in der Natur dieser Untersuchung liegt, und geschäftliche Inanspruchnahme machten es unmöglich, unsere Untersuchungen abzuschliessen, und nöthigen uns, im Nachstehenden einige Beobachtungen und Erfahrungen mitzuthemen, um uns dieses Gebiet zu reserviren.

Das nach Abscheidung des Wachses erhaltene, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Weichfett, welches die charakteristische Hauptgruppe des Wollfettes bildet und 85—90 pCt. desselben ausmacht, wurde in der beim Wachs angegebenen Weise mit alkoholischem Kali verseift. Die Verseifung mit alkoholischem Normalkali auf dem Wasserbade ist nach höchstens 3 Stunden eine vollständige. Die Trennung der Alkohole von den Seifen wurde wie beim Wollfettwachs bewerkstelligt.

#### I. Säuren des Weichfettes.

Im Gegensatz zum Wollfettwachs, wo der Säure-Bestandtheil über 65 pCt. beträgt, ist dieser Bestandtheil im Weichfett in viel geringerer Quantität vertreten. Er beträgt nach unseren vorläufigen Ermittlungen nur 40—45 pCt. des Weichfettes. Während für das Wollfettwachs die Lanocerinsäure (Schmp. 104<sup>o</sup>) und Lanopalminsäure (Schmp. 88<sup>o</sup>) charakteristisch sind, und die Säuremasse überwiegend aus hochschmelzenden (von 72—104<sup>o</sup>) Säuren besteht und nur wenige Procente flüssiger Säuren enthält, enthält das Weichfett weder Lanocerinsäure noch Lanopalminsäure und charakterisirt sich durch einen hohen Gehalt an der von uns bereits bei den Säuren des Wollfettwachses erwähnten öligen Säure (ca. 40 pCt. des sauren Theils). Dagegen erhält man auch hier wie beim Wachs erhebliche Mengen Myristin- und Carnauba-Säure. Nähere Mittheilungen über die einzelnen Componenten dieses sauren Theils des Weichfettes behalten wir uns vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1474.

## II. Alkohole des Weichfetts.

Nach Ausziehen des verseiften Weichfetts mit Petroläther und Verjagen des Petroläthers erhielten wir eine fast aschefreie, neutrale, hellgelbe, bernsteinartig durchsichtige, feste, mit der Zeit spröde werdende Masse, die in keiner Weise an die Muttersubstanz erinnert. Während letztere in heissem Alkohol nur theilweise löslich, in kaltem fast unlöslich ist, löst sich diese Masse sehr leicht, ohne in der Kälte etwas abzuscheiden, obschon darin Körper enthalten sind, die in kaltem Alkohol theils schwer löslich (Carnaubylalkohol), theils unlöslich sind (Cerylalkohol). Die rohe Alkoholmasse beträgt ca. 55—60 pCt. vom Weichfett.

Sehr charakteristisch für das Weichfett ist sein bedeutender Gehalt an dem sogenannten, weiter unten zu beschreibenden Isocholesterin, das unter den Wollfett-Wachsalkoholen gänzlich fehlt. Dagegen scheint das seiner grossblättrigen Krystallform nach leicht zu erkennende und durch seine geringe Löslichkeit in 75—80 proc. Weingeist leicht zu isolirende Cholesterin, das wir aus den Wollwachsalkoholen in erheblichen Mengen isoliren konnten, im Weichfett gänzlich zu fehlen. Wenigstens ist es uns bis jetzt nicht gelungen, trotz der Liebermann'schen Cholestolreaction<sup>1)</sup> der Rohmasse, welche zum Fahren nach diesem Körper auffordert, die Anwesenheit desselben auch nur mikroskopisch nachzuweisen.

Nach zahlreichen Versuchen, durch die wir zunächst die Hauptbestandtheile zu ermitteln und zu erkennen suchten, hat sich zur Trennung der einzelnen Alkohole hier der Methylalkohol resp. ein Gemisch von Methyl- und Aethyl-Alkohol vorzüglich bewährt. Die rohe Alkoholmasse wird mit dem 5—10-fachen Volum Methylalkohol auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis sie unter theilweiser Auflösung in ein weisses Pulver zerfällt und keine gelben Knötchen mehr aufweist. Nach etwa 10-stündigem Stehen in der Kälte wird filtrirt und mit Methylalkohol gewaschen. Hierdurch wird eine vorläufige Trennung der hochschmelzenden, in kaltem Methylalkohol unlöslichen Alkohole (Fraction 1) von einem Gemenge eigenartiger, dickflüssiger und niedrig schmelzender, nicht saurer Körper (Fraction 2) herbeigeführt, welche — in kaltem Methylalkohol leicht löslich — im Filtrate gelöst

<sup>1)</sup> Das Koprosterin, ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes, bei 96° schmelzendes Umwandlungsproduct des Cholesterins, welches Bondzynski & Humnicki aus Faeces dargestellt haben (Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 4, 5), giebt ebenfalls die Liebermann'sche Cholestolreaction in sehr starkem Maasse, indem es sich grün färbt, die von uns bereits erwähnten Absorptionsstreifen zeigt und in Folge dessen auch bis dahin für wirkliches Cholesterin gehalten wurde. Wir verdanken eine kleine Menge dieses interessanten Körpers dem Laboratorium des Hrn. Dr. med. Max Löwenthal.

bleiben. Eine kleinere Menge der ersterwähnten Körper lässt sich aus dem Filtrate durch vorsichtigen Wasserzusatz abscheiden.

Die beiden Fractionen sind zu etwa gleichen Mengen in der Alkoholmasse enthalten.

#### Fraction 1.

##### Isocholesterin (?).

Die Anwesenheit der Fraction 2 bewirkt eine derartige Löslichkeit des für sich schwer oder unlöslichen Theils der Fraction 1 in absolutem Alkohol, dass die ziemlich concentrirte, warme, alkoholische Lösung der Rohmasse nach dem Erkalten kaum eine Ausscheidung giebt. Ein Zusatz von Methylalkohol hebt diese Wirkung auf, sodass Fraction 1 — in etwa dem 10-fachen Aethylalkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen Methylalkohol versetzt — sich leicht in einen unlöslichen Theil (Gruppe I) und einen löslichen Theil (Gruppe II) zerlegen lässt. Der der Menge nach bedeutend kleinere, unlösliche Theil enthält unter anderem die Alkohole des Wollfettwaxes, wie Cerylalkohol und Carnaarylalkohol, von denen der erstere seiner Form, Löslichkeit etc. und seinem Schmelzpunkt nach und der zweite auch an seiner charakteristischen Wasseraufnahme, sowie an der Carnaubasäure, die er bei der Oxydation lieferte, erkannt wurden. Der im klaren Filtrat gelöst gebliebene, weit grössere Theil der Fraction 1 enthält, neben kleinen Mengen dieser Alkohole und der Fraction 2, der Hauptmenge nach einen Körper, dessen Eigenschaften und Reactionen auf das von Schulze<sup>1)</sup> beschriebene Isocholesterin hindeuten, dessen Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung aber mit demselben nicht übereinstimmen.

Dieser Körper wurde aus der vorerwähnten, äthyl-methyl-alkoholischen Lösung der Gruppe II mit 5—7 pCt. Wasser gefällt und nach längerem Stehen in der Kälte abfiltrirt. In diesem Zustande ist der Körper nur noch mit kleinen Mengen Carnaarylalkohol verunreinigt. Er wird am besten so gereinigt, dass man ihn in etwa dem 10-fachen Gewicht absoluten Alkohols löst, erkalten lässt, nöthigenfalls filtrirt, mit dem gleichen Volum Methylalkohol und hierauf mit 5—7 pCt. Wasser versetzt. Die durchgerührte Lösung wird dabei stark milchig und scheidet nach einigen Stunden ein weisses Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop aus kurzen, starken Prismen oder Krystallkörnern besteht. Nach 2- bis 3-maliger Wiederholung dieser Operation gelangt man zu einem Körper mit ausgesprochenen individuellen Eigenschaften:

Der Körper ist vollständig neutral und unlöslich in Wasser. Er löst sich leicht in warmem Alkohol und scheidet sich nach dem Er-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 7, 163.

kalten nicht aus. In Methylalkohol löst er sich schwer und erst nach längerem Kochen und scheidet sich nach dem Erkalten fast vollständig wieder aus. In allen anderen, üblichen Lösungsmitteln löst er sich leicht, ohne sich daraus abzuscheiden. An der Luft bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet, schmilzt er klar bei  $120-121^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten zu einer klar durchsichtigen, glasigen Masse. Bei  $80^{\circ}$  bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliert er 2.7 pCt. seines Gewichts, wobei der Schmelzpunkt sich auf  $137-138^{\circ}$  erhöht. Es ist dies genau der von Schulze<sup>1)</sup> am Isocholesterin beobachtete Schmelzpunkt. Die Schmelze erstarrt nicht unverändert, sondern zu einer glasartigen Substanz. In Chloroform gelöst und mit Bromwasser geschüttelt, absorbirt der Körper Brom. Auch die übrigen, am Isocholesterin beobachteten Reactionen giebt der Körper in charakteristischer Weise. Beim Eindampfen desselben mit concentrirter Salpetersäure auf dem Uhrglas bleibt ein gelber Rückstand, der beim Anfeuchten mit etwas Ammoniak sich rothgelb färbt. In Chloroformlösung mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bleibt die Lösung unverändert, ist also frei von Cholesterin. Kocht man den Körper mit Essigsäureanhydrid, so bleibt die Lösung nach dem Erkalten völlig klar, was seine Reinheit auch von den übrigen Alkoholen des Wollfettes, welche sich aus dieser Lösung in weissen Flocken ausscheiden würden, darthut. Versetzt man diese Lösung unter Kühlung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so färbt sie sich zunächst gelb mit schön grüner Fluorescenz, wird dann rothgelb und zeigt ein charakteristisches starkes Absorptionsband zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E, im Grün, begleitet von einer feineren Linie an der Rotseite von D. Nach etwa 4 Stunden verschwindet letztere, während nun ein etwas schwächeres Absorptionsband, als das zwischen D und E auf d erscheint, das sich bis gegen die Hälfte des Raumes C—d erstreckt. Nach etwa 24 Stunden färbt sich die Lösung violett, wobei der letzterwähnte Absorptionsstreifen am deutlichsten auftritt. Diese Spectralerscheinungen, namentlich aber der Streifen D—E eignen sich vorzüglich, um diesen Körper, auch neben grösseren Mengen der die Liebermann'sche Cholestolreaction gebenden Cholesterine, nachzuweisen, resp. als Kriterium der vollständigen Trennung dieser Körper von einander zu benutzen, da die Cholestol-Absorptionsbänder, die sich auf B und zwischen d und D, im Roth, befinden, das grüne Feld D—E, wo das erwähnte Band stets deutlich auftritt, nicht berühren. Auch in Eisessig löst sich die Verbindung klar und ohne sich anzuscheiden, was ebenfalls unter den nicht sauren Bestandtheilen des Wollfettes nur den Cholesterinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 149.

eigen ist. Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bleibt sie unverändert, ein Zeichen der Reinheit von der in Holzgeist löslichen Fraction 2, die sich dabei intensiv grün färbt.

Bei der Oxydation dieses Körpers mit Chromsäure in der Weise, wie wir sie bei den Alkoholen des Wollfettwachses mit Erfolg ausgeführt haben<sup>1)</sup>, liefert er keine Säure, sondern einen neutralen, bernsteinartig durchsichtigen und spröden Körper, dessen Natur und Zusammensetzung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben muss.

Die Elementaranalysen des bei 80° gut getrockneten Körpers, in welchem wir das Isocholesterin vor uns zu haben glaubten, lieferten constante Zahlen, die jedoch mit den Zahlen eines Cholesterins nicht übereinstimmen, sich vielmehr von den letzteren um ca. 2 pCt. Kohlenstoff unterscheiden und gut mit einem Cholesterinhydrat,  $C_{26}H_{44}O \cdot H_2O$ , bei dem aus je 2 Molekülen ein Molekül Wasser ausgetreten ist,  $[(C_{26}H_{45}O)_2O]$  stimmen.

$(C_{26}H_{45}O)_2O$ . Ber. C 81.88, H 11.81.  $C_{26}H_{44}O$ . Ber. C 83.87, H 11.82.  
Gef. C 81.41, 81.71, 81.64, H 12.01, 11.68, 11.69<sup>2)</sup>.

Die lufttrockne Substanz verliert, wie oben erwähnt, bei 80° 2.7 pCt. Wasser. Die Formel  $C_{26}H_{46}O_2 - \frac{1}{2} H_2O$  fordert 2.3 pCt. Wasserverlust.

Da wir unter den Verseifungsproducten des Wollfetts ausser dieser Verbindung keinen Körper angetroffen haben, der nur im Entferntesten an das Isocholesterin erinnert, und angesichts der Differenzen, die sich zwischen unseren bisherigen Beobachtungen und den früheren Angaben über diesen interessanten Körper ergeben, beabsichtigen wir, dem Studium desselben ein besonderes Interesse zu widmen.

#### Fraction 2.

Nach der möglichst vollständigen Isolirung der höher schmelzenden Alkohole mittels Fällung derselben durch Wasser aus dem Holzgeistfiltrat der Fraction 1 und Beseitigung des Lösungsmittels stellt der Rückstand eine hellgelbe, dickflüssige, durchsichtige und honigähnliche Masse dar, die nicht fettartig ist und ihren sämmtlichen Eigenschaften nach durchaus nicht an unverseiftes Weichfett erinnert. Auf die nähere Natur und Zusammensetzung dieser Fraction kommen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2896 und 2899.

<sup>2)</sup> Analyse 2 ist mit einer Substanz verschiedener Darstellung und Analyse 3 ist mit der Analysesubstanz 2, nachdem sie noch einmal umkrystallisirt wurde, vorgenommen worden. Sie veränderte dabei weder den Schmelzpunkt noch ihre sonstigen Eigenschaften.

wir in einer späteren Mittheilung zurück. Zur Aufklärung der von A. Lidoff (Pharm. Zeitschrift für Russland 1897, No. 36) gemachten Beobachtungen »über den Stickstoffgehalt des Wollfetts«, der gerade in diesem Theil des Wollfetts weder durch Glühen mit Kalium noch mit Natronkalk Stickstoff hat nachweisen können und nur im Stickstoffrohr nach Dumas ein weiter nicht beschriebenes Gas erhielt, das er für Stickstoff hält, sei Folgendes bemerkt:

Bei der schweren Verbrennlichkeit dieser Fraction 2 gelingt es nicht leicht, eine vollständige Verbrennung im Dumas'schen Rohr unter gewöhnlichen Verhältnissen herbeizuführen; es entweichen dabei erhebliche Mengen brennbarer Gase, die nach unseren vorläufigen Beobachtungen lediglich aus Kohlenwasserstoffen bestehen. So lieferten beispielsweise 0.1899 g Substanz 6.3 ccm Gas bei 17° und 767 mm Druck und 0.5222 g Substanz sogar 21.2 ccm Gas bei 15° und 775 mm Druck. Bei beiden Versuchen verbrannte das Gas mit mehr oder minder leuchtender Flamme.

#### Die Säuren des Wollfettwaxes

betreffend, haben wir Folgendes nachzutragen:

Bei Trennung der Wachsalkohole von den Seifen erhielten wir aus dem Petrolätherauszug nach dem Stehen in der Kälte eine kleine Menge eines krystallinischen Niederschlages, der ca. 2 pCt. des Waxes ausmacht. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol und wurde daraus mit Chlorcalciumlösung und Verdünnen mit Wasser gefällt, nach dem völligen Erkalten filtrirt, gewaschen und in trockenem Zustande mit Aceton extrahirt. Aus dem Acetonextract scheidet sich ein Körper in kleinen weissen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 78° schmelzen und als Cerylalkohol erkannt wurden. Er macht die Hälfte des Niederschlages aus.

Das extrahirte Calciumsalz wurde mit alkoholischer Salzsäure zersetzt, der Kuchen über Wasser ausgeschmolzen und durch Behandlung mit alkoholischem Kali der etwaige Aethylester der Fettsäure in das Kaliumsalz der letzteren übergeführt. Aus der alkoholischen Lösung des Salzes wurde durch Verdünnen mit viel Wasser und Zusatz von verdünnter Salzsäure in der Kälte die freie Säure niedergeschlagen und abermals über Wasser ausgeschmolzen. Der feste spröde Kuchen lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver, dessen Eigenschaften und constanter Schmelzpunkt (78—79°) lebhaft an die Cerotinsäure erinnern. Die Säure ist leicht löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol und scheidet sich aus diesen Mitteln nach längerem Stehen in der Kälte als weisses Krystallpulver zum grössten Theil wieder aus.

Beim Erhitzen in Röhrcchen fällt sie bei  $78^{\circ}$  zusammen, schmilzt klar, ohne sich zu sersetzen, bei  $79^{\circ}$  und erstarrt krystallinisch bei  $78-76^{\circ}$ . Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, ohne daraus zu krystallisiren. Die Elementaranalysen stimmen gut zur Formel  $C_{27}H_{54}O_2$ .

$C_{27}H_{54}O_2$ . Ber. C 79.02, H 13.17.  
Gef. » 79.11, 79.02, » 13.46, 13.22.

Auch die Säurezahl stimmt zu dieser Formel:

0.4100 g Substanz absorbirte 0.05544 g KOH.

1000 Theile der Säure neutralisiren demnach: 135.2 Theile KOH.

Obige Formel fordert: 136.5 Theile KOH.

Trotzdem möchten wir vor der Hand die Identität dieser Säure mit der Cerotinsäure des Bienenwaxes nicht aussprechen, da wir einige Differenzen in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln beobachtet haben. Besonders weicht das Magnesiumsalz von dem der Cerotinsäure im Schmelzpunkt erheblich ab. Beim Erhitzen des nach Vorschrift erhaltenen Magnesiumsalzes im Röhrcchen fällt es bei  $165-173^{\circ}$  zusammen und schmilzt bei  $174-176^{\circ}$  zu klaren Tropfen. Cerotinsaures Magnesium soll bei  $140-145^{\circ}$  schmelzen. Weitere Vergleiche der beiden Körper sollen demnächst noch vorgenommen werden.

Da wir unter den Säurebestandtheilen des Wollfettwaxes ausser der Lanocerinsäure sonst keine in Benzol schwer lösliche Säure mit den obigen Eigenschaften angetroffen haben und unter den Säuren des Weichfettes überhaupt keine solche auftritt, so scheint die Cerotinsäure — wenigstens in dem von uns untersuchten Wollfett — ein nur sehr untergeordneter Bestandtheil zu sein. Die bisherige allgemeine Annahme, dass die Cerotinsäure einen wesentlichen Theil des Wollfettes ausmache, kann also nur auf einem Irrthum beruhen, zu dem wohl die bis dahin unbekannte Lanocerinsäure, resp. die aus dem Wollfett noch nicht isolirte Carnaubasäure, die beide der Cerotinsäure ähnlich sind, leicht verleiten konnten. Dasselbe gilt auch für die Anwesenheit der Stearin- resp. Palmitin-Säure, die wir weder in Wollfettwachs noch im Weichfett bis jetzt angetroffen haben.

Chemisches Laboratorium der Lanolinfabrik von Benno Jaffé  
& Darmstaedter, Martinikenfelde-Berlin, im Januar 1898.