

Ueber einige Pflanzenfette¹⁾.

Von

Dr. H. Jacobson.

(Der Redaction zugegangen am 19. Juni 1888.)

Die zu den Untersuchungen benutzten Fette aus Bohnen-, Erbsen-, Wicken- und Lupinensamen waren in der chemischen Fabrik von Trommsdorf, Erfurt, dargestellt, indem die gepulverten Samen zuerst mit starkem Alkohol extrahirt wurden. Der beim Abdestilliren des Alkohols bleibende Rückstand wurde mit Aether behandelt und so nur der in Aether lösliche Theil der Samen gewonnen.

Die rohen Fette verhielten sich in ihren physikalischen Eigenschaften fast gleich. Sie bildeten zähflüssige, fast schwarz gefärbte Massen von starkem aromatischen Geruch, leicht löslich in Aether, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. Um fremde zufällige Beimengungen, namentlich um etwa als phosphorsaure Salze vorhandene Phosphorsäure zu entfernen, wurde das Bohnenfett vor der Untersuchung noch einer Reinigung unterworfen, indem es in Aether gelöst, der nach einigem Stehen sich bildende Bodensatz abfiltrirt und der Aether abdestillirt wurde. Diese Operation erwies sich jedoch als unnöthig und unterblieb bei Untersuchung der andern Fette.

Die Fette wurden zuerst der Verseifung mit starker Natronlauge (25%) unterworfen, welcher Process ziemlich leicht und unter starkem Aufschäumen vor sich ging. Nach

¹⁾ Inaug.-Dissert., Königsberg 1887. .

dem Erkalten wurde die auf der tiefschwarz gefärbten Mutterlauge schwimmende Seifenschicht abgehoben und zur vollständigen Entfernung des Glycerins in siedendem Wasser gelöst, durch Zugabe von Kochsalz gefällt und dann getrocknet, zuerst an der Luft, später bei 40—45°. Die trockene Seife war dunkelgrün gefärbt, ziemlich fest und besass einen angenehmen aromatischen Geruch.

Da Versuche lehrten, dass die Natronseife nicht unbedeutende Mengen einer Substanz an Aether, Ligroin oder Chloroform abgab, wurde sie einer Extraction mit Aether in Mohr'schen Extractionsapparaten unterworfen.

Nachdem die Extraction vollendet, wurde die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt.

Die freien Fettsäuren bildeten grüne, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich weiche Massen. Ein Versuch, die flüssige Säure, welche nach der Consistenz der Massen in grosser Menge vorhanden sein musste, durch wiederholtes Maceriren mit kleinen Mengen Alkohol und nachheriges starkes Auspressen zu entfernen, musste aufgegeben werden, weil dabei auch der grösste Theil der festen Fettsäuren mit in Lösung ging. Es wurden daher die Fettsäuren durch Behandeln mit einer Lösung von essigsäurem Blei in die Bleisalze übergeführt, getrocknet und eine Extraction mit Aether versucht. Aether löste zwar einen grossen Theil der Bleisalze, doch war es unmöglich, grössere Mengen der so dargestellten Bleisalze zu extrahiren, da dieselben beim Behandeln mit Aether stark aufquellen und schmierige, ganz undurchlässige Massen bilden. Die freien Fettsäuren wurden nun mehrere Stunden mit einem grossen Ueberschuss von Bleioxyd unter Zusatz von etwas Wasser digerirt, wodurch ein Gemenge von Bleiseifen und Bleioxyd erhalten wurde, welches nach dem Erkalten eine ganz harte Masse bildete, welche sich vermöge ihrer Porosität vorzüglich zur Extraction eignete. Durch mehrtägige Behandlung der zerkleinerten Masse mit Aether wurde ein grosser Theil der Bleisalze in Lösung gebracht. Aus dem Rückstande wurden durch Kochen mit Salzsäure die festen Fettsäuren erhalten.

Durch die bisherige Behandlungsweise waren die Rohfette in vier Theile zerlegt, welche nun einzeln untersucht wurden, nämlich in:

1. Seifenmutterlauge,
2. Aetherextract aus der Natronseife,
3. Aetherextract aus der Bleiseife,
4. feste Fettsäuren.

Fett aus Sau-Bohnen.

59 gr. der gepulverten Samen lieferten bei der Extraction mit Aether 0,695 gr. = 1,17% Fett.

1030 gr. Rohfett mit einem Wassergehalt von 37,93% = 640 gr. trockenen Fettes werden der Verseifung unterworfen.

1. Seifenmutterlauge.

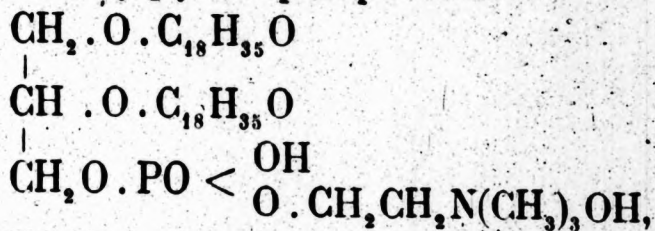
Die Seifenmutterlauge, welche durch Aufnahme eines Theiles des nicht näher untersuchten Farbstoffes schwarz gefärbt war, musste in erster Linie das Glycerin enthalten. Der Nachweis wurde durch Erhitzen eines kleinen Theiles derselben mit saurem schwefelsaurem Kali, wodurch das Glycerin in das durch seinen stechenden Geruch charakterisirte Acrolein und Wasser zerfällt, geführt.

Bei dem Ansäuern der Mutterlauge trat deutlich der Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auf, und zwar deutete der Geruch auf Valeriansäure. Es wurde daher zu der Mutterlauge Schwefelsäure im Ueberschuss gegeben, ein hierbei in geringer Menge entstehender brauner flockiger Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat der Destillation unterworfen. Das Destillat besass zwar sehr starken Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, reagierte jedoch kaum sauer und auf Zugabe von kohlensaurem Natron konnte keine Kohlensäureentwicklung wahrgenommen werden, weshalb von einer näheren Untersuchung dieser Fettsäuren Abstand genommen werden musste¹⁾.

¹⁾ Herrn Prof. Ritthausen gelang es, ein Silbersalz dieser flüchtigen Fettsäuren darzustellen, dessen Zusammensetzung auf ein Gemisch von Valeriansäure und Buttersäure schliessen liess.

Nun wurde die Anwesenheit des Lecithins nachzuweisen versucht.

Das Lecithin, nach Diakonow¹⁾ eine Verbindung des Cholins mit Distearylglycerinphosphorsäure:



zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Basen in Stearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, Cholin $\text{CH}_2\text{OHCHN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ und Glycerinphosphorsäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$. An Stelle der Stearinsäurereste können im Lecithin auch Palmitinsäure- oder Oelsäurereste treten, und beim Zerfall desselben entstehen dann dementsprechend Palmitinsäure oder Oelsäure.

Enthielt nun das Rohfett Lecithin, so war dieses beim Verseifungsprocess in obiger Weise zerlegt worden, und musste sowohl die Phosphorsäure, als auch das in Wasser sehr leicht lösliche Cholin in die Mutterlauge übergegangen sein.

Einige Wahrscheinlichkeit erhielt die Anwesenheit des Lecithins durch den starken Geruch der Mutterlauge nach Trimethylamin. Das Cholin, nach Baeyer²⁾ als Trimethyloxäthylammoniumhydrat aufzufassen, zerfällt nämlich leicht in Trimethylamin und Glykokoll, und ersteres ist von verschiedenen Chemikern³⁾ in den Destillationsproducten von Harn, Blut, Leberthran, Heringslake als Zersetzungsproduct des Cholins resp. Lecithins erkannt worden.

Ein Theil der Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft und im Porzellantiegel verascht. Die Asche erwies sich bei ihrer Untersuchung als stark phosphorsäurehaltig.

Um eventuell vorhandenes Cholin zu gewinnen, wurde die mit Schwefelsäure neutralisirte Mutterlauge auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, der Rückstand mit starkem Alkohol ausgekocht und filtrirt. Im Filtrate

1) Tüb. med.-chem. Unters., Heft 2, 1867; und 3, 1868.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 140, S. 306.

3) Dessaignes, Ann., Bd. 100, S. 218; Hoffmann, Ann., Bd. 83, S. 116.

waren etwaiges schwefelsaures Cholin und Glycerin gelöst, während schwefelsaures Natron etc. zurückblieb. In der schwarz gefärbten Lösung erzeugte Platinchlorid einen hellgelben, körnigen schweren Niederschlag.

Dieser wurde abfiltrirt, mit starkem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst und durch fractionirte Krystallisation gereinigt. Das gereinigte Salz wurde nun sowohl durch seine Eigenschaften, als auch durch die chemische Analyse als die Platinchloriddoppelverbindung des Cholins erkannt.

Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, krystallisirt aus der kalt gesättigten wässerigen Lösung beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in prachtvollen, orangerothern, rhombischen Tafeln¹⁾, aus der heiss gesättigten Lösung in orangefarbenen Prismen²⁾ und verbreitet beim Verbrennen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch von Trimethylamin.

Analysen.

- I. 0,1553 gr. Subst. lieferten 0,0496 gr. Pt.
 II. 0,2244 gr. Subst. lieferten 0,0714 gr. Pt.
 III. 0,1541 gr. Subst. lieferten 0,049 gr. Pt.
 IV. 0,2008 gr. Subst. wurden mit Na_2CO_3 zusammengeschmolzen, die Schmelze gelöst, das metallische Pt abfiltrirt und im Filtrat das Cl bestimmt. Es wurden erhalten: 0,0638 gr. Pt und 0,2712 gr. AgCl.
 V. 0,2032 gr. Subst. gaben 0,0651 gr. Pt und 0,2739 gr. AgCl.
 VI. 0,219 gr. Subst. gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,009518 gr. N.
 VII. 0,5134 gr. Subst. gaben 0,021969 gr. N.
 VIII. 0,4925 gr. Subst. gaben 0,02121 gr. N.

Berechnet für $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4.\text{OH})\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$:

	Pt	Cl	N
	31,63	34,55	4,55
I.	31,93	—	—
II.	31,81	—	—
III.	31,79	—	—
IV.	31,77	33,41	—
V.	32,03	33,34	—
VI.	—	—	4,35
VII.	—	—	4,28
VIII.	—	—	4,37

1) Cf. Rinne, Ber., Bd. 18., S. 2520. — Beilstein, Bd. 1, S. 942.

2) Cf. Beilstein, Bd. 1, S. 942.

Was die Quantität des gewonnenen salzsauren Cholinplatinchlorids anbelangt, so wurden aus den Seifenmutterlaugen von 620 gr. Rohfett ca. 15 gr. unreines Platinsalz erhalten, ungefähr der dritte Theil der auf Grund der später anzuführenden Phosphorbestimmung berechneten Menge. (Es wurden 0,74% P im Fett gefunden.)

Die quantitative Bestimmung des Lecithins geschah nach der bisher gebräuchlichen Methode der Phosphorbestimmung, wobei jedoch Beobachtungen gemacht wurden, welche dieses Verfahren als ein nicht unter allen Umständen sicheres erscheinen lassen.

Es wurden zwei Phosphorbestimmungen ausgeführt; die erste vom durch Aether gereinigten, die andere vom unge reinigten Fett, indem die organische Substanz durch Zusammenschmelzen mit Soda und Salpeter zerstört und aus der Lösung der Schmelze die Phosphorsäure gefällt wurde.

I. 1,8603 gr. trockenen Fettes gaben 0,15715 gr. $Mg_2P_2O_7$.

II. 1,4004 gr. Subst. gaben 0,1241 gr. $Mg_2P_2O_7$.

	I.	II.
P	2,36	2,57.

Hieraus berechnet sich der Lecithingehalt auf:

	I.	II.
	61,46	66,92.

Nach diesen Analysen befanden sich unter den Verunreinigungen des Rohfettes keine in Aether unlöslichen phosphorhaltigen Producte. Dann aber mussten diese hohen Zahlen auffällig erscheinen, da sie alle bisher gefundenen Werthe für den Phosphorgehalt in Pflanzenfetten so bedeutend überstiegen. Töpler¹⁾ fand z. B. in folgenden Fetten die nebenstehenden Mengen Phosphor, woraus der Gehalt an Lecithin von der Formel $C_{44}H_{90}NPO$ berechnet ist.

Fett aus:	P in % des Fettes:	Lecithin in % des Fettes:
Lupinen	0,29	7,55
Erbsen	1,17	30,46

1) Mittheilungen von Poppelsdorf, 3. Heft; S. 119. — E. Pflüger, Archiv f. Physiol., Bd. 15, S. 278.

Fett aus:	P in % des Fettes:	Lecithin in % des Fettes:
Pferdebohnenf	0,72	18,75
Wicken	0,50	13,02
Winterlinsen	0,39	10,15
Engl. Weizen	0,25	6,51
Helena-Weizen	0,28	7,29
Roggen	0,31	8,07
Gerste	0,28	7,29
Hafer	0,44	11,49

Zur Controlle stellte ich das zur Phosphorbestimmung angewandte Fett selbst dar durch Extraction desselben aus den gepulverten Samen durch Aether.

0,7015 gr. Fett lieferten 0,0187 gr. $Mg_2P_2O_7 = 0,744\%$ P = 19,27% Lecithin.

Töpler fand 0,72% P = 18,75% Lecithin.

Da bei diesem Verfahren jede Fehlerquelle ausgeschlossen ist und ferner das von mir gefundene Resultat mit dem von Töpler gut übereinstimmt, ist diese Zahl als die massgebende anzusehen, und man ist zu der Annahme gezwungen, dass bei der Gewinnung des Rohfettes durch die erste Extraction desselben aus den Samen mittelst Alkohol Phosphor anderen Ursprungs als aus Lecithin in eine in Aether lösliche Form übergeführt wird und beim Aufnehmen des Alkoholextractes mit Aether in diesen mit übergeht. Welcher Art diese andere Phosphorquelle ist, ist freilich unbekannt.

Nachdem aus dem Abdampfrückstand der Mutterlauge das schwefelsaure Cholin extrahirt war, blieb neben schwefelsaurem Natrium eine dickflüssige schwarze Masse zurück, die leicht löslich in Wasser, in Alkohol aber schwer oder unlöslich war. Nachdem das schwefelsaure Natrium durch mehrmaliges Auskrystallisiren aus concentrirter wässeriger Lösung möglichst entfernt war, wurde die Lösung mit essigsaurem und basisch essigsaurem Blei behandelt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt, das Blei ausgefällt und abfiltrirt. Das Filtrat zeigte sich stark phosphorsäurehaltig und enthielt die Phosphorsäure wahrscheinlich als die durch essigsaures Blei fällbare Glycerinphosphorsäure. Die Lösung der nicht durch

essigsäures Blei fällbaren Substanz enthielt nur Spuren von Phosphorsäure.

Von einer weiteren Untersuchung dieser Mutterlaugenbestandtheile wurde abgesehen.

2. Aetherextract aus der Natronseife.

Durch anhaltendes Behandeln der Natronseife mit Aether im continuirlichen Extractionsapparate wurde eine tief schwarz gefärbte Lösung erhalten, aus welcher bei grosser Concentration nadelförmige, rosettenförmig aneinander gelagerte Krystalle anschossen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hatte der Rückstand eine zähe klebrige Beschaffenheit und war ausser in Aether auch leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol, dagegen sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Da der Farbstoff und der wachsartige Theil der Substanz in kaltem Alkohol leichter löslich waren als der krystallisirende Theil, so wurde eine Reinigung des letzteren durch Umkrystallisiren aus Alkohol versucht. Das Umkrystallisiren, später aus einer Mischung von 1 Theil Aether und 3—4 Theilen Alkohol, wurde so lange fortgesetzt, bis die Substanz völlig farblos war, einen constanten Schmelzpunkt zeigte und ihre elementare Zusammensetzung nicht mehr änderte.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigte die Substanz wesentliche Uebereinstimmung sowohl mit dem Cholesterin des Thierkörpers, als auch mit den bis jetzt untersuchten Cholesterinen pflanzlichen Ursprungs, namentlich auch mit Hesse's¹⁾ «Phytosterin» aus Erbsen und dem von Reinke und Rodewald²⁾ aus *Aethalium septicum* isolirten «Paracholesterin». Sie ist leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol und krystallisirt aus den beiden ersten Lösungsmitteln in seideglänzenden wasserfreien Nadeln, aus Alkohol in seideglänzenden wasserhaltigen Blättchen.

In den für das Cholesterin charakteristischen Reactionen mit Salpetersäure und Ammoniak, eisenchloridhaltiger Salz-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 192, S. 175.

2) Ebenda, Bd. 207, S. 229.

säure und mit Chloroform und Schwefelsäure stimmt die aus Bohnenfett erhaltene Substanz vollkommen mit dem thierischen Cholesterin sowohl, als auch mit dem Phytosterin und Quebrachol, welche sich nach Hesse¹⁾ genau wie thierisches Cholesterin verhalten, überein.

Isocholesterin zeigt nach Schulze²⁾ nicht die Reactionen mit Chloroform und Schwefelsäure und mit Eisenchlorid. Die chloroformische Lösung des Paracholesterins von Reinke und Rodewald³⁾ wird nach dem Schütteln mit conc. Schwefelsäure anfangs gelblichbraun, welche Farbe nach längerem Stehen in Blau und dann in Violett übergeht, während die Schwefelsäure gelblichbraun, später tiefbraun gefärbt ist und grün fluorescirt, und unterscheidet sich hierin von dem thierischen Cholesterin, dessen Lösung in Chloroform mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 eine nach der Trennung der Flüssigkeiten sofort blutroth gefärbte Lösung giebt, während die darunter stehende Schwefelsäure gelblichbraun gefärbt ist und grüne Fluorescenz zeigt. Nach längerem Stehen geht die Farbe dieser Chloroformlösung in Violett und endlich in Blau über, während die Schwefelsäure sich allmählig dunkler färbt und die Fluorescenz stärker wird. Bei Anwendung einer Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,76 war die Chloroformlösung des Bohnencholesterins, übereinstimmend mit Hesse's Beobachtungen am thierischen Cholesterin und Phytosterin, anfangs farblos, wurde aber nach einiger Zeit prächtig purpurroth, welche Farbe längere Zeit anhielt. Die Säure war anfangs farblos und nicht fluorescirend, später schwach gelblich und ohne oder mit nur sehr geringer Fluorescenz.

Das Cholesterin aus Bohnen schmilzt bei 131,5—132,5° (uncorrig.) zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten strahlig-krystallinisch. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zieht es sich in öligen Streifen an den Wandungen empor und verbreitet erstickenden Geruch.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 211, S. 273 u. 284.

2) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 7, S. 173.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 207, S. 231.

Das Cholesterin aus Bohnenfett dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, gleich den anderen Cholesterinen. Bei der Prüfung der in Chloroform gelösten Substanz im Polarisationsapparate von Schmidt und Haensch wurden folgende Resultate gewonnen:

	I.	II.
p	1,3594	2,4460
d	1,47239	1,45996
t	21,5°	22,5°
l	200 mm.	200 mm.
α	- 3,75°	- 6,6°
$[\alpha]_D$	-32,39°	-31,95°

Hesse¹⁾ fand für Phytosterin aus Erbsen:

$$[\alpha]_D = -34,2^\circ,$$

für normales Cholesterin:

$$[\alpha]_D = -(36,61 + 0,249 p).$$

Paschkis²⁾ fand für Phytosterin aus Colchicumsamen:

$$[\alpha]_D = -32,7^\circ.$$

Reinke und Rodewald fanden für Paracholesterin aus *Aethalium septicum*:

$$[\alpha]_D = -28,88^\circ \text{ und } = -27,24^\circ.$$

Aus Alkohol krystallisirt das Cholesterin aus Bohnen in wasserhaltigen Blättchen, giebt jedoch das Krystallwasser leicht ab, zum grossen Theil schon beim Trocknen über Schwefelsäure. Die mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthielt nur noch 2,33% Wasser, während die berechnete Menge 4,61% beträgt. Um das Krystallwasser zu bestimmen, wurde die Substanz mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen und dann bei 100—102° getrocknet.

I. 2,2193 gr. Subst. verloren 0,1065 gr. H₂O.

II. 3,3622 gr. Subst. verloren 0,1632 gr. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
		I.	II.
C ₂₆ H ₄₄ O + H ₂ O:			
H ₂ O	4,61	4,79	4,85.

Das bei 100° getrocknete Cholesterin zieht ziemlich rasch wieder etwas Wasser an.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 192, S. 177.

2) Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 8, S. 356.

Die nach dem Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkt ausgeführte Elementaranalyse I ergab etwas zu wenig C und zu viel H. Die Substanz wurde nun mit Kali ausgekocht und nochmals analysirt, II, jedoch mit demselben Resultat.

I. 0,2163 gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,6609 gr. CO₂ und 0,2412 gr. H₂O.

II. 0,1703 gr. Substanz lieferten 0,5213 gr. CO₂ und 0,1907 gr. H₂O.

	Berechnet für C ₂₆ H ₄₄ O:	Gefunden:	
		I.	II.
C	83,87	83,32	83,48
H	11,83	12,39	12,44

Analysen des Phytosterins und Paracholesterins gaben folgende Resultate:

	Phytosterin aus ¹		Paracholesterin aus		
	Erbsen:	Colchicumsamen:	Aethalium sept.:		
C	84,2	84,0	83,95	84,20	83,53
H	12,1	12,1	11,88	11,16	12,49
H ₂ O	4,2	4,91	4,86	3,93	5,0

Das Cholesterin aus Bohnenfett stimmt also in seiner elementaren Zusammensetzung mit thierischem Cholesterin einerseits und dem Phytosterin und Paracholesterin andererseits ziemlich überein.

Hesse leitet aus dem Umstande, dass sein aus Erbsen gewonnenes Cholesterin ein geringeres Drehungsvermögen besitzt als das normale Cholesterin, die Verschiedenheit beider Körper ab und legt dem normalen Cholesterin als dem danach nächst niederen Homologen seines Phytosterins, für welches er die Formel C₂₆H₄₄O durch die von ihm gewonnenen analytischen Resultate als erwiesen erachtet, die Formel C₂₅H₄₂O bei, welche schon von Berthelot¹⁾ aufgestellt und später auch von Latschinoff²⁾ gebraucht wurde.

Eine Unterscheidung des normalen Cholesterins von den nächsten Homologen desselben, wenn solche überhaupt existiren, durch die Elementaranalyse ist nicht möglich, da

¹⁾ Gmelin, Handb. d. org. Chem., Bd. 4, S. 2093.

²⁾ Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. 10, S. 82.

die Differenzen in der procentischen Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenzen liegen würden. Was die Differenz in den Drehungsvermögen anlangt, so sind Reinke und Rodewald der Ansicht, dass diese nicht Grund genug ist, um die bislang angenommene Isomerie der verschiedenen Cholesterine als widerlegt anzusehen. Sie halten daher auch ihr Paracholesterin nur für isomer mit dem normalen Cholesterin und nicht der Formel nach verschieden von demselben.

Schulze¹⁾ zeigte, dass unter Umständen isomere Cholesterine durch die Eigenschaften der Benzoësäureester unterschieden und von einander getrennt werden können. So schied er das im Wollfett vorkommende Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin, indem er den aus Aether in feinen Nadelchen krystallisirenden Benzoësäureisocholesterylester von dem in dicken quadratischen Tafeln sich abscheidenden Benzoësäurecholesterylester abschlemmte. Der Schmelzpunkt der Cholesterinverbindung lag bei 150—151°, während der der Isocholesterinverbindung bei 190—191° gefunden wurde.

Aus dem Umstande nun, dass der Benzoësäureparacholesterylester aus Aether in dünnen, glänzenden, rechteckigen Tafeln, die bedeutend länger als breit, krystallisirt und bei 127—128° schmilzt, schliessen Reinke und Rodewald, dass das Paracholesterin nicht identisch, sondern nur isomer mit dem normalen Cholesterin ist.

Das Phytosterin wurde nicht auf die Eigenschaften seines Benzoësäureesters untersucht.

Das Cholesterin aus Bohnen nähert sich in seinen Eigenschaften dem Paracholesterin und Phytosterin; namentlich stimmt es mit letzterem genau im Schmelzpunkte überein. Um nun seine Beziehungen zum Paracholesterin näher kennen zu lernen, wurde der Benzoësäureester nach dem von Schulze angegebenen Verfahren dargestellt. Ein Theil Cholesterin wurde mit der vierfachen Menge Benzoësäure im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 30 Stunden lang auf 180—200° erhitzt. Nach beendigtem Erhitzen wurde die strahlig-krystallinisch

1) Journ. f. prakt. Chem., N. F., Bd. 7, S. 163.

erstarrte Masse, die sich leicht pulvern liess, zur Entfernung der überschüssigen Benzoësäure mit einer conc. Lösung von kohlsaurem Natron zerrieben, dann in einem Glaszylinder mit Aether durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, um den unverbunden gebliebenen Theil des Cholesterins zu entfernen. Der gebildete Benzoësäureester blieb als bräunlich gefärbte Masse zurück. Durch Waschen mit kleinen Mengen Aether wurde der färbende Bestandtheil entfernt und nun der Ester durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Der Benzoësäureester des Cholesterins aus Bohnen scheidet sich aus der kalt gesättigten ätherischen Lösung in dünnen, glänzenden, rechteckigen Blättchen aus, die bedeutend länger als breit sind. Er ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Chloroform.

Der Schmelzpunkt wurde bei $145-145,5^{\circ}$ (uncorrigirt) gefunden.

0,1809 gr. lufttrockener Substanz gaben bei der Verbrennung 0,549 gr. CO_2 und 0,169 gr. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{C}_{26}\text{H}_{43}$ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} > \text{O}$:	
C	83,19	82,75
H	10,09	10,39

In der Krystallform unterscheidet sich also der Benzoësäureester des Bohnencholesterins nicht von der des Benzoësäureparacholesterylesters und auch nicht von der des Benzoësäurecholesterylesters, welcher nach Berthelot aus Aether in glänzenden rechteckigen Blättchen krystallisirt und in dieser Krystallform auch von Schulze bei rascher Ausscheidung aus Aether erhalten worden ist. Die dicken quadratischen Tafeln, wie sie Schulze beobachtete, konnten hier allerdings auch bei langsamer Verdunstung des Aethers nicht erhalten werden.

Der Schmelzpunkt der Benzoësäureverbindung des Bohnencholesterins ($145-145,5^{\circ}$) weicht erheblich von dem der

entsprechenden Paracholesterinverbindung ($127-128^{\circ}$) ab, weniger von dem der Cholesterinverbindung ($150-151^{\circ}$).

Der Benzoësäureester giebt ebenfalls die Reactionen mit Chloroform und Schwefelsäure und mit Eisenchlorid, jedoch nicht die Reaction mit conc. Schwefelsäure. Durch conc. Schwefelsäure wird der Ester nicht verändert, während Cholesterin augenblicklich schön orangegelb gefärbt wird.

Ein Wasserstoffatom des Cholesterins kann durch Acetyl ersetzt werden. Die Acetylverbindung des Cholesterins aus Bohnenfett wurde durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid dargestellt, wobei die Bildung der Verbindung leicht vor sich geht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich in schönen langen Nadeln aus. Nach dem Trocknen über Kali wurde der Schmelzpunkt bestimmt und bei $125-126^{\circ}$ (uncorrig.) gefunden. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, aus welchem sich die Substanz ebenfalls in schönen Nadeln ausscheidet, blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Das Acetylcholesterin ist leicht löslich in Aether und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, und krystallisirt wasserfrei.

Die Beobachtung von Löbisch¹⁾, welcher den Schmelzpunkt der Acetylverbindung aus thierischem Cholesterin bei 92° fand, konnte ich nicht bestätigen. Zwei von mir durch Kochen von Cholesterin aus Gallensteinen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Präparate, welche sowohl aus Essigsäureanhydrid, als auch aus Alkohol in denselben Formen krystallisirten, wie die Acetylverbindung des Bohnencholesterins, schmolzen bei $111-112^{\circ}$.

Der Essigsäureisocholesterinäther schmilzt nach Schulze unter 100° .

Wenn nun auch die Krystallform keine Unterscheidung zwischen normalem und Bohnencholesterin zulässt, so macht es auch hier die Differenz der Schmelzpunkte der Acetylverbindungen wahrscheinlich, dass beide Substanzen nicht identisch, sondern nur isomer sind. Vom Acetylisocholesterin,

1) Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. 5, S. 513.

welches sich aus Alkohol in unkrystallinischen Massen abscheidet, unterscheidet sich die Acetylverbindung des Bohnencholesterins sowohl in Krystallform, als auch im Schmelzpunkt.

3. Aetherextract aus der Bleiseife.

Eine eingehende Untersuchung der durch Aether der Bleiseife in grosser Menge entzogenen Substanz unterblieb. In Aether löslich sind nur die Bleisalze der Oelsäure und Erucasäure. Nun deutete aber das ganze Verhalten der aus dem Bleisalz freigemachten Säure, besonders die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Beschaffenheit derselben (Erucasäure schmilzt bei 34° , Oelsäure bei 14°) auf Oelsäure. Da ferner die flüssige Säure des Wiesenheufettes und Haferstrohfettes von König¹⁾ als Oelsäure erkannt, Erucasäure aber in Pflanzenfetten erst in wenigen Fällen nachgewiesen ist, kann wohl auch die flüssige Säure des Bohnenfettes als Oelsäure betrachtet werden.

Die ungefähre Quantität der Oelsäure wurde durch Gewichts-differenz der gesammten Fettsäuren und der festen Fettsäuren bestimmt.

Das angewandte Fett (trocken) wog	640 gr.
Extract aus der Natronseife	66 gr.
Also waren Fette	574 gr.
Diesen (als Neutralfette betrachtet) entsprechen Fettsäuren	550 gr.
Feste Fettsäuren wurden bei der partiellen Fällung erhalten	63 gr.
Mithin Oelsäure	487 gr.

Hiernach berechnet sich der Gehalt der Rohfettes:

an Oelsäure auf	76%
an festen Festsäuren auf	9.8%

Ferner ist hiernach der Gehalt der Fettsäuren:

an Oelsäure	88.5%
an festen Fettsäuren	11.5%

Diese Zahlen geben allerdings nur eine ungefähre Vorstellung von den Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandtheile, da beim Operiren mit grossen Mengen Substanzverluste unvermeidlich sind.

1) Landw. Versuchsstat., Bd. 17, S. 10.

4. Feste Fettsäuren.

Die nach der Extraction des ölsauren Bleies aus den zurückgebliebenen fettsauren Bleisalzen gewonnenen festen Fettsäuren wurden mehrmals auf Salzsäure und Wasser umgeschmolzen und bildeten nun eine dunkelbraune, ziemlich feste Masse, welche einen Schmelzpunkt von $50,5^{\circ}$ und einen Erstarrungspunkt von 47° zeigte.

Diese wurden nun in so viel Alkohol gelöst, dass sich in der Kälte nichts ausschied, durch Filtration die unlöslichen Bestandtheile entfernt und nun nach den Vorschriften von Heintz¹⁾ die fractionirte Fällung ausgeführt, indem zuerst eine alkoholische Lösung von essigsaurer Magnesia, dann eine Lösung von essigsaurem Baryt und schliesslich eine solche von essigsaurem Blei als Fällungsmittel benutzt wurde.

Es wurde folgende Serie von Fällungen erhalten:

Serie A.

I. Fällung.	Schmelzpunkt	$52,5^{\circ}$,	Erstarrungspunkt	$50,5^{\circ}$
II.	»	54° ,	»	52°
III.	»	$59,5^{\circ}$,	»	56°
IV.	»	$60,0^{\circ}$,	»	57°
V.	»	$60-61^{\circ}$,	»	$57,5^{\circ}$
VI.	»	$60,25^{\circ}$,	»	$56,5^{\circ}$
VII.	»	55° ,	»	53°

Mit den ersten Säureportionen wurde aus der stark dunkel gefärbten Lösung der grösste Theil des Farbstoffes niedergeschlagen, weshalb dieselben ein fast schwarzes Aussehen hatten.

Dass die ersten beiden Fällungen einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigten als die folgenden, während doch naturgemäss die Säuren von grösserem Molekulargewicht und höherem Schmelzpunkt sich zuerst als Magnesiumsalze ausscheiden, war ein Beweis, dass die Säure mit höchstem Schmelzpunkt nur in geringer Menge vorhanden war, denn sie war in der ersten Fällung offenbar schon gemengt mit einer niedriger schmelzenden Säure.

1) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 66, S. 5.

Bei den späteren Fällungen blieb der Schmelzpunkt ziemlich constant, was auf die Einheitlichkeit der Säureportionen schliessen liess.

Die erste und zweite Fällung wurden nun wiederum fractionirt gefällt und gaben je zwei Fällungen.

Fraction I gab folgende Serie B:

- | | | | | |
|-------------|--------------|-------|--------------------|-------|
| I. Fällung. | Schmelzpunkt | 52,5° | , Erstarrungspunkt | 50,5° |
| II. | | 58° | | 53,5° |

Fraction II der Serie A gab die Serie C:

- | | | | | |
|-------------|--------------|-------|--------------------|-------|
| I. Fällung. | Schmelzpunkt | 53° | , Erstarrungspunkt | 51° |
| II. | | 58,5° | | 53,5° |

Da durch fractionirte Fällung der Schmelzpunkt der zuerst ausfallenden Säure nicht zu erhöhen war, wurden die ersten Fällungen der Serien B und C, welche nahezu denselben Schmelzpunkt zeigten, vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt stieg nun sehr schnell, ging über den der Stearinsäure hinaus und blieb endlich bei 73,5° constant.

Der Erstarrungspunkt lag bei 72°.

In der Elementaranalyse gaben:

0,1361 gr. der bei 100° getrockneten Substanz 0,3904 gr. CO₂ und 0,1622 gr. H₂O.

C 78,25

H 13,24

Leider war beim Umkrystallisiren die Substanz so zusammengeschmolzen, dass eine Prüfung auf ihre Homogenität durch fractionirte Fällung nicht ausgeführt werden konnte. Nach der Elementaranalyse würde diese Säure mit der von Stürcke¹⁾ im Carnaubawachs gefundenen Säure von der Formel C₂₄H₄₈O₂ übereinstimmen, welche bei 72,5° schmilzt, bei 71,8° erstarrt, 78,26% C und 13,04% H enthält.

Mit dieser Säure hat die Säure aus Bohnenfett auch die Eigenschaften gemein, dass sie, aus geschmolzenem Zustand wieder erstarrt, nicht krystallinische Struktur zeigt und sich aus Alkohol als fein krystallinisches Pulver ausscheidet,

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 223, S. 307.

jedoch lassen die ausgeführten Untersuchungen einen sicheren Schluss auf die Natur dieser Säure noch nicht zu.

Alle Versuche, Stearinsäure nachzuweisen, führten zu keinem Resultat und solche kann nur in sehr geringen Mengen vorkommen sein. Der Nachweis event. vorhandener Stearinsäure scheiterte stets an der Unausführbarkeit der wiederholten fractionirten Fällung und dem grossen Substanzverlust beim häufigen Umkrystallisiren.

Die Fractionen III, IV, V und VI der Serie A wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Schon nach zweimaligem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt auf 62° gestiegen und blieb constant.

Diese Säure vom Schmelzpunkt 62° krystallisirte schön aus Alkohol, erstarrte schön krystallinisch und erwies sich bei der Elementaranalyse als Palmitinsäure.

I. 0,2074 gr. Subst. lieferten 0,5691 gr. CO_2 und 0,2362 gr. H_2O .

II. 0,2586 gr. Subst. lieferten 0,7087 gr. CO_2 und 0,2972 gr. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$:	I.	II.
C	75,00	74,84	74,74
H	12,50	12,65	12,57

Niedriger als Palmitinsäure schmelzende Säuren konnten nicht aufgefunden werden. Selbst die letzte Fraction der Serie A, deren Schmelzpunkt (55°) wahrscheinlich durch etwas Oelsäure so herabgedrückt war, zeigte schon nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Palmitinsäure.

Von den festen Fettsäuren macht die Palmitinsäure bei Weitem den grössten Theil aus, während die höher schmelzende Säure quantitativ sehr zurücktritt.

Was die Art des Vorkommens der Fettsäuren im Bohnenfett anbetrifft, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass dieselben ausser als Glyceride und Bestandtheil des Lecithins zum Theil auch als zusammengesetzte Aether des Cholesterins darin vorhanden sind.

Die Ausführung der Untersuchung des Wicken-, Erbsen- und Lupinenfettes geschah in derselben Weise wie beim Bohnenfett.

Fett aus Wicken.

Wickensamen enthalten 3% Fett. 500 gr. Fett mit einem Wassergehalt von 22,8% = 386 gr. trockenen Fettes wurden der Verseifung mit Natronlauge unterworfen. Aether entzog der Seife 25 gr. Substanz = 6,47% des angewandten wasserfreien Fettes.

1. Seifenmutterlauge.

Flüchtige Fettsäuren schienen auch hier nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein, weshalb nicht weiter darauf untersucht wurde.

Da in der Seifenmutterlauge Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte, musste das Wickenfett Lecithin enthalten haben, und es gelang auch, eine geringe Menge salzsauren Cholinplatinchlorids darzustellen. Da das Wickenfett schon 10 Jahre aufbewahrt worden war, als ich es zur Untersuchung benutzte, war wahrscheinlich der grösste Theil des Lecithins resp. Cholins zersetzt worden, denn nach dem Phosphorgehalt müsste es nicht unbedeutende Mengen davon enthalten.

0,16925 gr. der gereinigten Substanz lieferten 0,0531 gr. Pt und 0,2374 gr. AgCl.

	Berechnet für (C ₅ H ₁₄ NOCl) ₂ PtCl ₄ :	Gefunden:
Pt	31,63	31,37
Cl	34,55	34,69

Bei der Phosphorbestimmung gaben:

2,3341 gr. trockenes Fett 0,0671 gr. Mg₂P₂O₇.

P 0,80% = 20,83% Lecithin.

Töpler fand P 0,50 » = 13,02 » »

2. Aetherextract aus der Natronseife.

Die der Natronseife durch Aether entziehbare Masse bestand auch hier aus einem wachsartigen und einem krystallisirenden Theil. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren schieden sich aus Alkohol schöne perlmutterglänzende Blättchen aus, während die wachsartige Substanz gelöst blieb.

Die Blättchen stimmten in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, in Krystallform und in den Reactionen vollständig mit dem aus Bohnenfett erhaltenen Cholesterin überein.

Bei der Prüfung der specifischen Drehung der in Chloroform gelösten wasserfreien Substanz wurden in 3 Beobachtungsreihen folgende Werthe erhalten:

	I.	II.	III.
p	1,34126	3,09087	1,18612
d	1,4729	1,4585	1,47128
t	20,5°	20,5°	20,5°
l	200 mm.	200 mm.	200 mm.
α	— 3,65°	— 8,5°	— 3,25°
$[\alpha]_D$	— 31,94°	— 32,60°	— 32,27°

I. 0,28 gr. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,013 gr. H₂O.

II. 0,2464 gr. Subst. verloren 0,0118 gr. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₂₆ H ₄₄ O + H ₂ O:	I.	II.
H ₂ O	4,61	4,64	4,76

2,1942 gr. bei 100° getrockneter Substanz, in einem Tiegel an der Luft stehen gelassen, nahmen auf:

in 1½ Tagen 0,0536 gr. = 2,44% H₂O,

in 3 Tagen 0,0544 gr. = 2,48% H₂O.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

I. 0,1769 gr. Subst. lieferten 0,5407 gr. CO₂ und 0,1985 gr. H₂O.

II. 0,2208 gr. Subst. lieferten 0,676 gr. CO₂ und 0,2416 gr. H₂O.

III. 0,1615 gr. Subst. lieferten 0,494 gr. CO₂ und 0,1777 gr. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₂₆ H ₄₄ O:	I.	II.	III.
C	83,87	83,44	83,49	83,42
H	11,83	12,46	12,15	12,22

Das Cholesterin aus Wicken schmilzt bei 134—135° (uncorrigirt).

Der Benzoësäureester gleicht in Krystallform und Verhalten gegen Lösungsmittel vollkommen dem betreffenden Ester aus Bohnencholesterin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147°.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0,1749 gr. Substanz 0,5317 gr. CO₂ und 0,166 gr. H₂O.

Berechnet für

C₂₆H₄₃
C₇H₅O > O:

Gefunden:

C	83,19	82,91
H	10,09	10,54

Die Acetylverbindung des Wickencholesterins krystallisirt sowohl aus Essigsäureanhydrid, als auch aus Alkohol in prismatischen Nadeln, welche bei 119—120° schmelzen.

4. Feste Fettsäuren.

Die nach der Extraction des ölsäuren Bleies aus den zurückgebliebenen Bleisalzen freigemachten Fettsäuren bildeten eine sehr weiche, schmierige Masse. Diese wurde in Alkohol gelöst, Unlösliches abfiltrirt und zur partiellen Fällung geschritten; aber weder durch essigsaure Magnesia, noch durch essigsauren Baryt oder essigsaures Blei konnten feste Niederschläge erhalten werden. Stets fand Abscheidung einer öligen, übelriechenden Masse statt, die beim Filtriren durch das Filter ging, und es war daher eine Untersuchung der festen Fettsäuren leider unmöglich. Ich vermute, dass das Fett bei dem langen Aufbewahren tiefgehende Veränderungen erlitten hatte.

Wahrscheinlich kommen auch im Wickenfett die Fettsäuren zum Theil als zusammengesetzte Aether des Cholesterins vor.

Fett aus Erbsen.

Erbsen enthalten 1,79% Fett.

Zur Untersuchung wurden 1550 gr. Fett mit 44,53% Wasser = 860 gr. trockenen Fettes angewandt.

1. Seifenmutterlauge.

Auch hier gelang es, aus den Seifenmutterlauge eine geringe Menge eines Platindoppelsalzes darzustellen, das durch seine Eigenschaften und durch die Analyse als salzsaures Cholinplatinchlorid erkannt wurde.

0,1244 gr. Substanz lieferten 0,0399 gr. Pt.

Berechnet für

(C₅H₁₄NOCl)₂ PtCl₄:

Gefunden:

Pt	31,63	32,07
----	-------	-------

Die Phosphorbestimmung im Erbsenfett gab folgendes Resultat:

1,8567 gr. trockenes Fett gaben 0,1283 gr. $Mg_2P_2O_7$.

P 1,93% = 50,25% Lecithin.

Töpler fand P 1,17 » = 30,46 »

Flüchtige Fettsäuren schienen hier zwar in etwas grösserer Menge vorhanden zu sein, als im Bohnen- und Wickenfett, jedoch nicht in zu näherer Untersuchung hinreichender Menge.

2. Aetherextract aus der Natronseife.

Die aus der Natronseife extrahirte Masse wog ca. 70 gr. und betrug also ca. 8% des angewandten trockenen Fettes. Sie bestand ebenfalls aus einem krystallirenden und einem zähflüssigen Theil und verhielt sich anfangs beim Umkrystallisiren aus Aetheralkohol wie die aus Bohnenfettseife extrahirte Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden über 20 gr. mässig reines Cholesterin erhalten. Dieses wurde behufs weiterer Reinigung wieder in Aetheralkohol gelöst und schied sich nun nicht mehr in Krystallen, sondern in gallertartigen Massen, die sich sehr schwer filtriren liessen, aus, und der aus der Lösung sich ausscheidende Theil, der am reinsten sein sollte, zeigte stets einen auffallend niedrigen und nach jedesmaligem Umkrystallisiren sich niedriger stellenden Schmelzpunkt, während die nach jedesmaligem Umkrystallisiren durch Abdestilliren der Mutterlauge gewonnenen Portionen sehr schön in den Formen des Cholesterins krystallisirten und bei derselben Temperatur schmolzen.

Hieraus ging hervor, dass neben dem Cholesterin noch ein zweiter, niedriger als dies schmelzender Körper vorhanden war, der das Cholesterin am Krystallisiren hinderte und seinen Schmelzpunkt erniedrigte.

Nach noch mehrmaligem Behandeln des letzten Products mit grossen Mengen Aetheralkohol blieb eine kleine Quantität einer aus Alkohol und Aether fein krystallinisch sich ausscheidenden und in beiden Lösungsmitteln schwer löslichen Substanz zurück, die bei 80,5—81,5° schmolz und

diesen Schmelzpunkt auch nach dem Auskochen mit Kali beibehielt.

Bei der Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gaben:

0,20225 gr. Subst. 0,6112 gr. CO₂ und 0,2524 gr. H₂O.

C 82,37

H 13,86

Um etwa noch vorhandenes Cholesterin zu entfernen, wurde die Substanz aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag unverändert bei 80,5—81,5° und auch die procentische Zusammensetzung war dieselbe geblieben.

0,1611 gr. Subst. lieferten 0,4857 gr. CO₂ und 0,201 gr. H₂O.

C 82,21

H 13,84

Die Unverseiflichkeit der Substanz liess auf die Alkoholnatur schliessen. Nach Schmelzpunkt und procentischer Zusammensetzung liegt sie dem Ceryl- und Myricylalkohol am nächsten.

	Cerylalkohol:	Myricylalkohol:	Alkohol aus Erbsen:
Schmelzpunkt	79°	85°	80,5 —81,5°
C	81,81	82,56	82,37—82,21
H	14,14	14,15	13,86—13,84

Die Elementaranalyse allein vermag bei dem hohen Molekulargewicht keine sichere Entscheidung über die Zusammensetzung zu geben, jedoch deuten Schmelzpunkt und Krystallform mit ziemlicher Sicherheit auf Cerylalkohol, da der Myricylalkohol nach Stürcke¹⁾ aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen krystallisirt.

Leider konnten wegen Substanzmangel die über die Natur des Alkohols entscheidenden Versuche, nämlich Ueberführung in die correspondirende Säure durch Erhitzen mit Natronkalk und Messung des entweichenden Wasserstoffes²⁾, nicht ausgeführt werden. Dann aber stehen nach Schwalb³⁾ die Formeln für die betreffenden Alkohole noch gar nicht

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 223, S. 294.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 223, S. 269.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 235, S. 149.

sicher fest. Er schwankt bei Cerylalkohol zwischen den Formeln $C_{27}H_{56}O$ und $C_{26}H_{54}O$ und meint, dass die aus verschiedenen Substanzen (Bienenwachs und Carnaubawachs) dargestellten Myricylalkohole verschiedene Zusammensetzung und die aus ihnen dargestellten Säuren verschiedene Schmelzpunkte haben.

Aus den Mutterlaugen des Cerylalkohols wurde durch Abdestilliren des Aetheralkohols das Cholesterin gewonnen, welches in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und in seinen Reactionen vollkommen dem Bohnencholesterin gleich.

Die optische Prüfung der chloroformischen Lösung ergab folgende Werthe:

	I.	II.
p	1,7317	4,4479
d	1,4717	1,4508
t	19,5°	21°
l	200 mm.	200 mm.
α	— 4,5°	— 11,35°
$[\alpha]_D$	— 30,529°	— 30,409°

Beim Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 100° verloren:

I. 4,628 gr. Substanz 0,2261 gr. H_2O ,

II. 2,382 gr. Substanz 0,112 gr. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{26}H_{44}O + H_2O$:	I.	II.
H_2O	4,61	4,88	4,74

Bei der Elementaranalyse der wasserfreien Substanz gaben:

0,195 gr. Substanz 0,5963 gr. CO_2 und 0,212 gr. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{26}H_{44}O$:	
C	83,87	83,40
H	11,83	12,05

Das Cholesterin aus Erbsenfett schmilzt bei 132—133° (uncorrigirt).

Der Benzoësäureester des Cholesterins aus Erbsenfett stimmt in der Krystallform vollständig mit der entsprechenden Verbindung aus Bohnen- und Wickenchole-

sterin und Paracholesterin überein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145—146° (uncorrigirt).

Die Elementaranalyse ergab die nach der Formel erwartete Zusammensetzung.

0,15025 gr. Subst. lieferten 0,45825 gr. CO₂ und 0,1421 gr. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:
	$\begin{matrix} C_{26}H_{43} \\ C_5H_7O \end{matrix} > O$	
C	83,19	83,18
H	10,09	10,51

Die Acetylverbindung des Erbsencholesterins krystallisirt sowohl aus Essigsäureanhydrid als auch aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 117—118° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

3. Feste Fettsäuren.

Um die höher schmelzenden festen Fettsäuren in möglicher Reinheit zu bekommen, namentlich um sie von dem lästigen Farbstoff zu befreien, wurde das Gemenge der Säuren mehrmals in nicht zu grossen Mengen 80procentigen Alkohols gelöst und der in der Kälte sich ausscheidende Theil jedesmal abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Hierdurch wurde ein in Alkohol schwerer und ein darin leichter löslicher, in den Mutterlaugen gelöst gebliebener Theil erhalten.

Der schwerer lösliche, ziemlich farblose Theil der Fettsäuren gab bei der fractionirten Fällung folgende Fällungen:

Serie A.

I. Fällung.	Schmelzp.	65—66°	Erstarrungsp.	64°
II. »	»	55,5°	»	52,5°
III. »	»	57,5°	»	54°
IV. »	»	60,75°	»	56,5°
V. »	»	62°	»	59°
VI. »	»	62°	»	59,5°

Fraction II und III der Serie A wurden vereint einer neuen Fällung unterworfen; dies gab die Serie B:

I. Fällung.	Schmelzp.	54,5°	Erstarrungsp.	52,5°
II. »	»	56,5°	»	54,5°
III. »	»	56,5°	»	54,5°
IV. »	»	62,0°	»	58,0°

Fraction I, II und III der Serie B gaben die neue Serie C:

I. Fällung.	Schmelzp. 56°	Erstarrungsp. 53,5°
II. „	58°	56°
III. „	56,5°	53,5°

Fraction I der Serie A, die nach dem hohen Schmelzpunkt frei von niedrig schmelzenden Säuren zu sein schien, wurde, da der geringen Menge wegen weitere fractionirte Fällung nicht ausführbar war, durch Umkrystallisiren zu reinigen versucht. Der Schmelzpunkt wurde dadurch bedeutend erhöht und lag nach den einzelnen Operationen bei 69—70°, 72°, 74—75°, 74—75°. Leider wurde auch hier die Säuremenge auf ein Minimum reducirt und eine Prüfung der Substanz auf ihre Homogenität durch partielle Fällung war unmöglich. Es konnte nur die procentische Zusammensetzung dieser bei 74—75° schmelzenden und bei 73,5° erstarrenden Säure ermittelt werden.

0,1506 gr. Subst. lieferten 0,4247 gr. CO₂ und 0,1707 gr. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:
	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ :	
C	76,92	76,91
H	12,82	12,59

Nach Elementaranalyse und Schmelzpunkt würde diese Säure aus Erbsenfett mit Arachinsäure übereinstimmen, welche die Formel C₂₀H₄₀O₂ hat und bei 75° schmilzt, doch scheidet sich diese Säure stets als gallertartige, schwer filtrirbare Masse ab, während die Arachinsäure in Blättchen krystallisirt.

Fraction IV der Serie B, mit dem Schmelzpunkt 62°, behielt diesen beim Umkrystallisiren bei, bestand also aus Palmitinsäure.

Aus Fraction III der Serie C wurde nach einigem Umkrystallisiren die bei 62° schmelzende Palmitinsäure erhalten.

0,1689 gr. Subst. lieferten 0,4639 gr. CO₂ und 0,1916 gr. H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,00	74,95
H	12,50	12,60

Fraction I und II der Serie C lieferten ganz geringe Mengen über 70° schmelzender Säure.

Hiernach scheint auch hier Stearinsäure gar nicht oder nur in Spuren vorhanden zu sein.

Fraction IV, V und VI der Serie A wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisiren bei 62° und wurde durch Wiederholung dieser Operation nicht geändert.

Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung der Palmitinsäure.

I. 0,2601 gr. Subst. lieferten 0,7133 gr. CO_2 und 0,2907 gr. H_2O .

II. 0,19025 gr. Subst. lieferten 0,5218 gr. CO_2 und 0,2142 gr. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	75,00	74,78	74,79
H	12,50	12,41	12,50

Die beim wiederholten Lösen der festen Fettsäuren in Alkohol erhaltenen Mutterlaugen wurden vereinigt und die darin gelösten Säuren ebenfalls fractionirt gefällt.

	I. Fällung.	Schmelzp.	$58,5^{\circ}$,	Erstarrungsp.	$55,5^{\circ}$
II.	»	»	$58,5^{\circ}$,	»	$55,5^{\circ}$
III.	»	»	60° ,	»	56°
IV.	»	»	58° ,	»	55°
V.	»	»	53° ,	»	—

Die Fractionen I, II, III und IV mit nahezu gleichem Schmelzpunkte wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurde wieder die bei 62° schmelzende Palmitinsäure erhalten.

Fraction V zeigte ebenfalls schon nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Palmitinsäure und behielt denselben auch bei.

Die Quantität der Fettsäuren im Erbsenfett berechnet sich folgendermassen:

Angewandtes Fett (trocken)	860 gr.
Extract aus der Natronseife	ca. 70 gr.
Also Fette	790 gr.
Diesen (als Neutralfette betrachtet) entsprechen Fettsäuren	756 gr.
Bei der partiellen Fällung wurden feste Fettsäuren erhalten	ca. 64 gr.
Also flüssige Fettsäuren	692 gr.

Hiernach berechnet sich der Gehalt des Rohfettes:

an festen Fettsäuren auf.	7,44%
an Oelsäure auf.	80,46%

Ferner beträgt hiernach der Gehalt der Fettsäuren:

an festen Fettsäuren	8,46%
an Oelsäure	91,54%

Die festen Fettsäuren bestehen fast ganz aus Palmitinsäure und enthalten nur geringe Mengen einer bei 74–75° schmelzenden Säure.

Fett aus Lupinen.

Lupinen enthalten 5% Fett.

Zur Untersuchung wurden 1250 gr. Fett mit einem Wassergehalt von 25,64%, entsprechend 930 gr. trockenen Fettes, angewandt.

1. Seifenmutterlauge.

Beim Ansäuern der Seifenmutterlauge trat der Geruch nach flüchtigen Fettsäuren viel weniger stark auf, als dies bei der Untersuchung der anderen Fette beobachtet war.

Das auch hier in geringer Menge gewonnene Platindoppelsalz entsprach in Krystallform und Zusammensetzung dem salzsauren Cholinplatinchlorid.

0,31625 gr. Substanz gaben 0,0993 gr. Pt und 0,4371 gr. AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$:	
Pt	31,63	31,39
Cl	34,55	34,31

Die Phosphorbestimmung im Lupinenfett gab folgendes Resultat:

I. 2,8029 gr. Fett gaben 0,1921 gr. $Mg_2P_2O_7$.

II. 2,0483 gr. Fett gaben 0,141 gr. $Mg_2P_2O_7$.

I. 1,91% P = 49,73% Lecithin.

II. 1,92 » » = 50,00 » »

Töpler fand 0,29 » » = 7,55 » »

2. Aetherextract aus der Natronseife.

Aus der Natronseife wurden durch Aether ca. 100 gr. der theils wachsartigen, theils krystallisirenden Substanz extrahirt, also ca. 10,5% des angewandten trockenen Fettes.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden ca. 30 gr. mässig reines Cholesterin erhalten, welches sich bei der weiteren Reinigung genau so verhielt, wie die entsprechende Substanz aus Erbsenfett; es schied sich nicht mehr in Krystallen aus und sein Schmelzpunkt sank bedeutend. Nachdem die Substanz noch zweimal in grossen Mengen Aetheralkohol gelöst worden, war der Schmelzpunkt der in sehr geringer Menge übrig bleibenden Substanz auf 80—80,5° gesunken und blieb beim Umkrystallisiren aus Aether unverändert.

Dieser aus Lupinenfett erhaltene Alkohol gleicht vollkommen dem entsprechenden Product aus Erbsenfett und zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt, die Krystallform und die Zusammensetzung des Cerylalkohols.

I. 0,1328 gr. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3983 gr. CO₂ und 0,1623 gr. H₂O.

II. 0,13525 gr. Subst. gaben 0,4058 gr. CO₂ und 0,1658 gr. H₂O.

	Berechnet für C ₂₇ H ₅₆ O:	Gefunden:	
		I.	II.
C	81,81	81,77	81,85
H	14,14	13,57	13,60

Das Lupinencholesterin gleicht im Verhalten gegen Lösungsmittel, in Krystallform und in den Reactionen vollkommen den früher beschriebenen Cholesterinen.

Beim Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 100° verloren:

I. 4,4895 gr. derselben 0,194 gr. H₂O,

II. 3,4044 gr. derselben 0,1645 gr. H₂O.

	Berechnet für C ₂₆ H ₄₄ O + H ₂ O:	Gefunden:	
		I.	II.
H ₂ O	4,61	4,32	4,83

0,1965 gr. trockener Substanz lieferten 0,6052 gr. CO₂ und 0,2113 gr. H₂O.

	Berechnet für C ₂₆ H ₄₄ O:	Gefunden:	
		I.	II.
C	83,87	84,00	
H	11,83	11,93	

Bei Prüfung der Chloroformlösung der wasserfreien Substanz wurden folgende Werthe erhalten:

	I.	II.
p	1,4739	2,9762
d	1,4735	1,46328
t	18,5°	19°
l	200 mm.	200 mm.
α	— 4,2°	— 8,3°
$[\alpha]_D$	— 33,43°	— 32,95°

Das Cholesterin aus Lupinenfett schmilzt bei 135,5° bis 136,5° (uncorrigirt).

Der Benzoësäureester des Lupinencholesterins krystallisirt wie die entsprechenden Verbindungen aus Bohnen-, Wicken- und Erbsencholesterin aus Aether in dünnen, rechteckigen Blättchen, die bei 144—145° schmelzen.

Die Acetylverbindung krystallisirt in kleinen Nadeln und schmilzt bei 124,5—125,5°.

0,2069 gr. Subst. lieferten 0,6128 gr. CO₂ und 0,2096 gr. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{26}H_{43} > O$ C_2H_3O	
C	81,15	80,77
H	11,11	11,26

3. Feste Fettsäuren.

Die festen Fettsäuren gaben bei der fractionirten Fällung folgende Fällungen:

I. Fällung.	Schmelzp.	63—64°	Erstarrungsp.	—
II.	»	53°	»	50°
III.	»	57°	»	54°
IV.	»	58,5°	»	54,5°
V.	»	59°	»	55°
VI.	»	59°	»	55°
VII.	»	58,5°	»	54,5°
VIII.	»	56°	»	52°

Der Schmelzpunkt der ersten Fällung wurde beim Umkrystallisiren bald constant und zwar bei 73°. Der Erstarrungspunkt lag bei 71,5°. Prüfung der Homogenität durch partielle Fällung war leider auch hier nicht ausführbar.

Diese Säure aus Lupinenfett hatte die Zusammensetzung der Arachinsäure.

0,1404 gr. Subst. lieferten 0,3968 gr. CO₂ und 0,1625 gr. H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₄₀ O ₂ :	Gefunden:
C	76,92	77,07
H	12,82	12,85

Da der Schmelzpunkt der zweiten Fällung beim Umkrystallisiren niedriger wurde, bestand sie offenbar aus einem Säuregemenge. Sie wurde daher nochmals fractionirt gefällt und gab folgende Fällungen:

I. Fällung.	Schmelzp. 57°,	Erstarrungsp. 55°
II. »	» 55°,	» 52°
III. »	» 60°,	» 55°

Aus der dritten Fällung wurde nach einigem Umkrystallisiren die bei 62° schmelzende Palmitinsäure erhalten, während Fraction I und II nach häufigem Umkrystallisiren ganz geringe Mengen über 70° schmelzender Säure lieferten.

Hiernach kann auch im Lupinenfett die Stearinsäure höchstens in sehr kleinen, durch die angewandte Methode nicht isolirbaren Mengen vorhanden sein.

Die Fractionen III—VII der ersten Fällungsreihe, die nahezu gleiche Schmelzpunkte hatten, wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Bald blieb der Schmelzpunkt constant und zwar bei 62°. Die Elementaranalyse bestätigte das Vorhandensein von Palmitinsäure.

0,1353 gr. Subst. lieferten 0,372 gr. CO₂ und 0,1531 gr. H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₃₂ O ₂ :	Gefunden:
C	75,00	74,98
H	12,50	12,57

Niedriger als Palmitinsäure schmelzende feste Fettsäuren wurden auch im Lupinenfett nicht aufgefunden. Selbst die letzte bei 56° schmelzende Fraction schmolz schon nach einmaligem Umkrystallisiren bei 62° und änderte diesen Schmelzpunkt beim Wiederholen der Operation nicht, bestand also aus Palmitinsäure.

Die Quantität der Fettsäuren berechnet sich folgendermassen:

Angewandtes Fett (trocken).	930 gr.
Extract aus der Natronseife	ca. 100 gr.
Also Fette	830 gr.
Diesen (als Neutralfette betrachtet) entsprechen Fettsäuren	794 gr.
Bei der partiellen Fällung wurden feste Fettsäuren erhalten	ca. 90 gr.
Also waren flüssige Fettsäuren	704 gr.

Hiernach berechnet sich der Gehalt des Rohfettes:

an festen Fettsäuren auf.	9,47%
an flüssigen Fettsäuren auf.	75,69%

Ferner beträgt hiernach der Gehalt der Fettsäuren:

an festen Fettsäuren	11,33%
an flüssigen Fettsäuren	88,67%

Hauptbestandtheil der festen Fettsäuren ist wieder die Palmitinsäure, während die bei 73° schmelzende Säure quantitativ sehr zurücktritt.

Auch die Fettsäuren des Lupinenfettes kommen wahrscheinlich zum Theil als zusammengesetzte Aether mit Cholesterin verbunden vor.

Vorstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Ritthausen im agriculturchemischen Laboratorium zu Königsberg i. Pr. ausgeführt.

Tabelle I.

	Bohnenfett.	Wickenfett.	Erbsenfett.	Lupinenfett.
Extractstoffe aus der Natronseife	11,29%	6,47%	8,0%	10,5%
Fettsäuren	85,80%	—	87,90%	85,37%
Feste Fettsäuren	9,80%	—	7,44%	9,67%
Oelsäure	76,00%	—	80,46%	75,69%
Flüchtige Fettsäuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Glycerin, Glycerinphosphor- säure, Cholin etc.	2,91%	—	4,10%	4,13%
Phosphor	0,72%	0,50%	1,17%	0,29%
Töpler	2,46%	0,80%	1,93%	1,92%
Jacobson	0,74%	—	—	—
Lecithin	18,72%	13,02%	30,46%	7,55%
Jacobson	64,06%	20,83%	50,25%	50,00%
Jacobson	19,27%	—	—	—

Tabelle III.

	Schulze.	Schulze.	Hesse.	Beneke.	Reinke und Rodewald.	Paschki.	König.	Jacobson.	Jacobson.	Jacobson.	Jacobson.
	Cholesterin aus Wollfett.	Isocholesterin Wollfett.	Phytosterin Erbsen.	Cholesterin Erbsen.	Paracholesterin Aethalium septicum.	Phytosterin Colchicumsamen.	Cholesterin Wicken.	Cholesterin Bohnen.	Cholesterin Wicken	Cholesterin Erbsen.	Cholesterin Lupinen.
Schmelzpunkt	145°	137—138°	132—133°	136—137°	134—134,5°	133°	134°	131,5—132,5°	134—135°	132—133°	135,5—136,5°
Reaction mit conc. Salpetersäure und Ammoniak.	Beim Abdampfen mit HNO ₃ entsteht ein gelber Fleck, der mit NH ₃ roth wird.	Siehe Cholesterin aus Wollfett.		—	—	—	—	Siehe Schulze, Cholesterin aus Wollfett.			
Reaction mit Chloroform und Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84.	Blutroth gefärbte Lösung, die nach längerem Stehen violett und blau wird. Schwefels. anfangs gelbbraun, später dunkler mit grüner Fluorescenz.	Giebt diese Reaction nicht.	Wie Cholesterin aus Wollfett.	—	Lösung gelblichbraun, später blau und violett. Schwefels. gelblichbraun bis bräunlichgelb, später dunkler mit grüner Fluorescenz.	—	—	Siehe Schulze, Cholesterin aus Wollfett.			
Reaction mit Chloroform und Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,76.	Lösung anfangs farblos, später purpurroth, welche Farbe längere Zeit anhält. Säure anfangs farblos, später gelblich, ohne Fluorescenz.	—	Wie Cholesterin aus Wollfett.	—	—	—	—	Siehe Schulze, Cholesterin aus Wollfett.			
Reaction mit einem Gemisch von 3 Vol. Salzs. und 1 Vol. Eisenchloridlösung.	Beim Eindampfen werden die ungelöst bleibenden Partikelchen erst violett, roth, dann blau.	Giebt diese Reaction nicht.	Wie Cholesterin aus Wollfett.	—	—	—	—	Siehe Schulze, Cholesterin aus Wollfett.			
Schmelzpunkt des Benzoesäureesters.	150—151°	190—191°	—	—	127—128°	—	—	145—145,5°	147°	145—146°	144—145°
Krystallform des Benzoesäureesters.	Dicke quadratische Tafeln oder dünne rectanguläre Blättchen.	Feine Nadeln.	—	—	Dünne glänzende rectanguläre Blättchen.	—	—	Dünne glänzende rectanguläre Blättchen.	Dünne glänzende rectanguläre Blättchen.	Dünne glänzende rectanguläre Blättchen.	Dünne glänzende rectanguläre Blättchen.
Schmelzpunkt der Acetylverbindung.	Löbisch: 92° Jacobson: 111—112°	—	—	—	—	—	—	125—126°	119—120°	117—118°	124,5—125,5°
Krystallform der Acetylverbindung.	Löbisch: Nadeln.	Scheidet sich aus Alkohol in unkrystallinischen Massen aus.	—	—	—	—	—	Nadeln.	Nadeln.	Nadeln.	Nadeln.
Specifische Drehung.	Hesse: [α] _D = -(36,61 + 0,249 p).	—	[α] _D = -34,2°	—	[α] _D = -28,88° = -27,24°	[α] _D = -32,7°	—	[α] _D = -32,39° = -31,95°	[α] _D = -31,94° = -32,60° = -32,27°	[α] _D = -30,52° = -30,40°	[α] _D = -33,43° = -32,95°

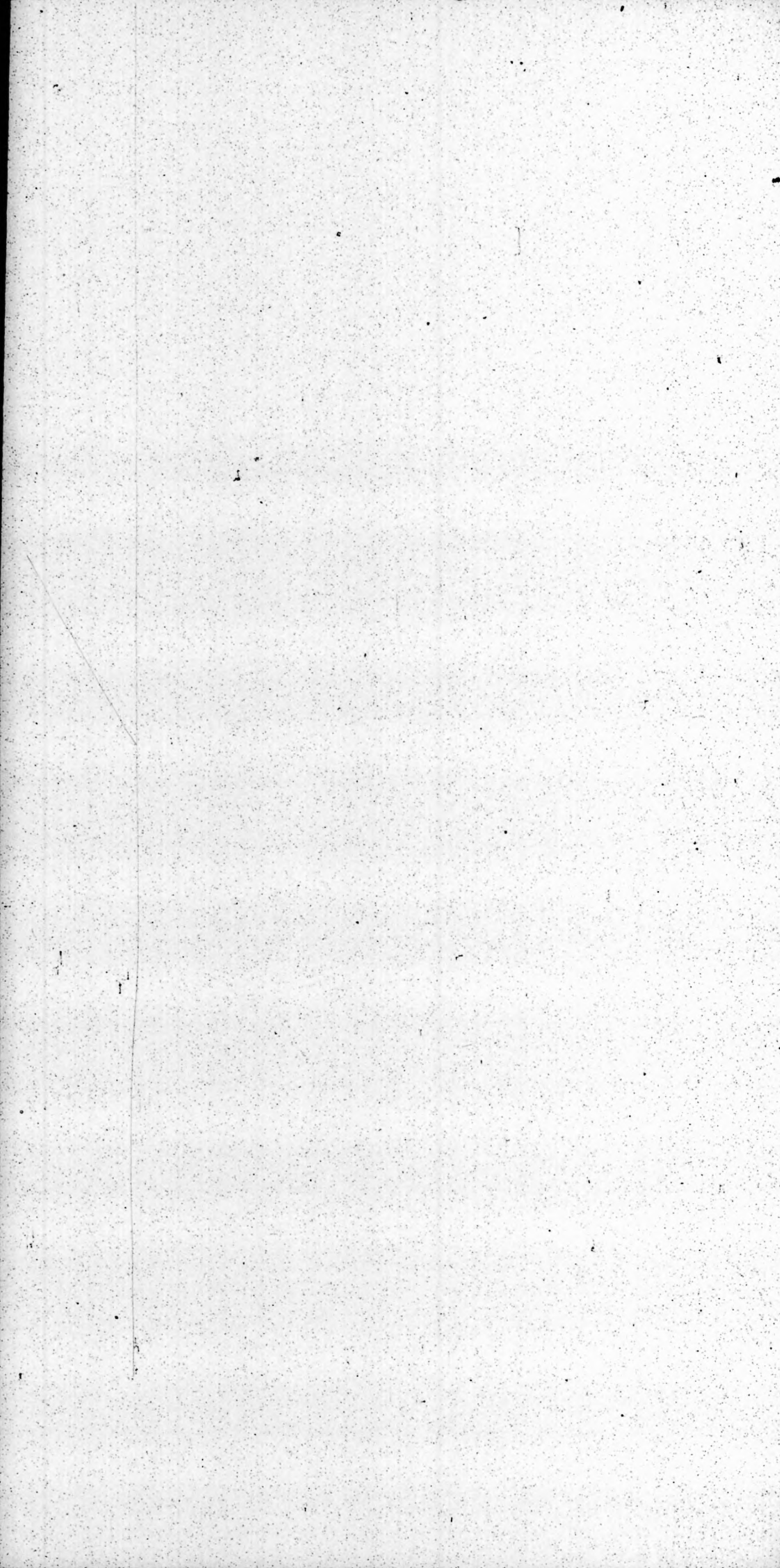


Tabelle II.

Säure.	Palmitin- säure.	Stearin- säure.	Arachin- säure.	Medullin- säure.	Behen- säure.	Carnauba- säure.	Hyäna- säure.	Cerotin- säure.	Melissin- säure.
Schmelzpunkt	62°	69,2°	75°	72,5°	73°	72,5°	77—78°	78°	90°
C	75,00	76,05	76,92	77,30	77,64	78,26	78,53	79,02	79,64
H	12,50	12,69	12,82	12,88	12,94	13,04	13,09	13,17	13,27
O	12,50	11,26	10,26	9,82	9,41	8,70	8,37	7,80	8,08

Gefunden:

Feste Fettsäuren aus Bohnenfett.	Schmelzp.	62°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	74,84	—	—	—	—	—	—	—	—	73,5°	—	—	—	—	—	—	—	—
	H	12,65	—	—	—	—	—	—	—	—	78,25	—	—	—	—	—	—	—	—
Feste Fettsäuren aus Erbsenfett.	O	12,51	—	—	—	—	—	—	—	—	8,51	—	—	—	—	—	—	—	—
	Schmelzp.	62°	—	74—75°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	74,95	—	76,91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Feste Fettsäuren aus Lupinenfett.	H	12,60	—	12,59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	O	12,45	—	10,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Schmelzp.	62°	—	73°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Feste Fettsäuren aus Lupinenfett.	C	74,98	—	77,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H	12,57	—	12,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	O	12,45	—	10,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—