

Zur Kenntniss des Knochenmarks.

Von

Dr. phil. P. Mohr.

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie des Prof. Dr. W. F. Loebisch an der K. K. Universität Innsbruck.)

(Der Redaction zugegangen am 13. Februar 1890.)

C. Eylerts veröffentlichte in Wittstein's Vierteljahrsschrift¹⁾ eine Abhandlung über die Zusammensetzung des Rindermarkfettes. Er fand in demselben eine neue Fettsäure von der Formel $C_{21}H_{42}O_2$, von dem Schmelzpunkt $72,5^\circ C.$, die er mit dem Namen Medullinsäure belegte. Nach seinen Angaben bestehen die Fettsäuren des Rindermarkfettes aus:

46% Palmitinsäure,
10% Medullinsäure;
44% Oelsäure.

Da Eylerts Salze der Medullinsäure nicht darstellte, auch sonstige Derivate derselben nicht beschrieben hat, wollte ich an die nähere Untersuchung der Säure herantreten.

Um die Fettsäuren rein zu erhalten, schlug ich folgenden Weg ein: Das aus den Knochen herausgeschälte frische Mark wurde auf dem Wasserbade zerlassen, das flüssige Fett durch ein leinenes Tuch colirt und die zurückgebliebenen Grieben ausgepresst. Das ausgelassene Fett schmolz bei $45-46^\circ C.$ und erstarrte bei circa $33^\circ C.$

¹⁾ Wittstein's Vierteljahrsschrift f. pract. Pharmacie, Bd. IX. 1860, S. 330.

Von diesem Fett wurden nach dem Erkalten je 50 gr. mit je 20 gr. Kalihydrat, die zuerst in möglichst wenig Wasser gelöst wurden, mit 100 ccm. Alkohol in einem Kolben am Rückflusskühler bis zur vollständigen Verseifung gekocht, die klare Seifenlösung wurde in einer Porzellanschale mit 1 Liter kochenden Wassers versetzt und bis zur Entfernung des Alkohols erhitzt. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure wurden nun die Fettsäuren ausgefällt und hierauf mehrere Male zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure mit Wasser umgeschmolzen.

Das Gemisch der Fettsäuren wurde nun in Alkohol gelöst und zur Trennung von der Oelsäure, analog der von David¹⁾ angegebenen Trennung der Oelsäure von der Stearinsäure, durch Essigsäure gefällt. Durch rasches Filtriren und Absaugen gelingt es auf diese Weise, die Oelsäure von den anderen Fettsäuren zu trennen. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Fettsäuren wurden mehrere Male mit Wasser umgeschmolzen, um sie von der anhaftenden Essigsäure zu befreien. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte das von der Oelsäure getrennte Fettsäuregemisch einen Schmelzpunkt von 54—56° C. unc. Dieses Fettsäuregemisch, welches nach Eylerts nur noch aus Palmitinsäure und Medullinsäure bestehen sollte, habe ich in Alkohol gelöst und ich versuchte nun eine Trennung der beiden Fettsäuren durch Ausfällung mittelst Salzsäure. Von dieser setzte ich so lange zu, bis ein eben bleibender Niederschlag entstand. Derselbe wurde rasch abfiltrirt, durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wurden weisse, seidenglänzende Blättchen erhalten, die bei 69—70° schmolzen. Da auch nach öfterem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt constant blieb, schritt ich zur Elementaranalyse. Dieselbe wurde im offenen Glasrohr mit Kupferoxyd ausgeführt.

¹⁾ Fresenius. Zeitschrift f. analyt. Chemie, Bd. 18, S. 622.

0,2795 gr. trockene Substanz gab 0,7757 gr. Kohlensäure und 0,3183 gr. Wasser.

	In 100 Theilen gefunden:	Für Stearinsäure berechnet:	Für Medullinsäure berechnet:
C	75,69	76,05	77,30
H	12,65	12,67	12,88

Das Baryumsalz der fraglichen Fettsäure wurde dargestellt durch Fällung mit essigsaurem Baryt aus der schwach ammoniakalischen, siedenden, alkoholischen Lösung der isolirten Fettsäure, wobei es als flockiger Niederschlag herausfiel.

Durch Waschen mit Wasser und nachherigem Kochen in Alkohol wurde das Salz gereinigt.

Zur Bestimmung seines Gehaltes an Baryum wurde das bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknete Baryumsalz mit conc. Schwefelsäure abgeglüht.

0,2274 gr. Baryumsalz gaben 0,0747 gr. schwefelsauren Baryt = 0,0439 gr. Ba.

	In 100 Theilen gefunden:	Für stearinsaures Baryumoxyd berechnet:	Für medullinsaures Baryumoxyd berechnet:
Ba	19,30	19,48	17,40

Der Aethylester der auf diese Weise isolirten Fettsäure, erhalten durch Erhitzen der letzteren mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° C., zeigte den Schmelzpunkt bei 33°. Zu seiner Isolirung wurde der Röhreninhalt mit Kalkhydrat auf dem Wasserbade digerirt, getrocknet und hierauf mit Aether extrahirt. Der in Aether lösliche Antheil schied sich in Krystallen vom angegebenen Schmelzpunkt aus. Demnach bestanden dieselben aus Stearinsäure-Aethylester.

Da alle gefundenen Daten auf das Vorhandensein von Stearinsäure hinweisen, deren Vorkommen im Knochenmarkfett des Rindes Eylerts gänzlich in Abrede stellt, entschloss ich mich, auch die Medullinsäure nach der von ihm angegebenen Methode aufzusuchen. Durch fractionirte Fällung der in Alkohol gelösten Fettsäuren mit essigsaurer Magnesia und nachherigem Zerlegen des Magnesiumsalzes durch Kochen mit Salzsäure erhielt ich auch diesmal eine bei 68—69° C. schmel-

zende Fettsäure, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt der Stearinsäure zeigte.

Um das Mengenverhältniss der im Knochenmarkfett vorkommenden Fettsäuren kennen zu lernen, verfuhr ich folgendermassen: Abgewogene Mengen der festen Fettsäuren wurden mit fein geschlämmtem Bleioxyd auf dem Wasserbad zu einem Bleipflaster angerührt. Die erhaltenen fettsauren Bleisalze wurden zur Abscheidung des ölsauren Bleies im Soxhlet mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff das Blei herausgefällt und dann abfiltrirt. Von dem Filtrat, welches nun die freie Oelsäure enthielt, wurde der Aether abdestillirt und die zurückgebliebene Oelsäure nach dem Trocknen im Luftbad gewogen. Die zurückgebliebenen, in Aether unlöslichen Bleisalze der Stearin- und Palmitinsäure wurden möglichst zerkleinert, mit Alkohol gekocht und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Filtriren gelangt man dann zu einer alkoholischen Lösung der beiden Fettsäuren, von welchen der Alkohol durch Abdestilliren getrennt werden kann. Auch die so erhaltenen freien Säuren wurden gewogen.

Da es jedoch vorkommt, dass auf diese Weise keine vollständige Zerlegung der Bleisalze erfolgt, so habe ich überdies den auf dem Filter gebliebenen Rückstand von Bleisalzen mit Schwefelsäure zerlegt, die frei gewordenen Fettsäuremengen durch Alkohol extrahirt und zu den früher erhaltenen hinzugefügt.

1. 0,8964 gr. wasserfreie Fettsäuren gaben:

0,5635 gr. Oelsäure,

0,286 gr. Stearin- und Palmitinsäure.

Letzteres Gemisch schmolz bei $55,1^{\circ}$ C. und besteht nach den Tabellen von Heintz¹⁾ aus 70 Theilen Palmitinsäure und 30 Theilen Stearinsäure.

100 Theile des Fettsäuregemisches enthalten demnach:

62,86 Oelsäure,

22,33 Palmitinsäure,

9,57 Stearinsäure.

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 92, S. 295.

In einem 2. Versuch ergaben:

4,618 gr. wasserfreie Fettsäuren.

2,94 gr. Oelsäure = 63,66% Oelsäure.

Das bei den Analysen erhaltene Deficit an Fettsäuren möchte ich zum grössten Theile auf beim Trocknen der freien Fettsäuren durch Verdampfung eintretende Verluste zurückführen.

Um etwaige flüchtige Fettsäuren abzuscheiden, wurde frisch ausgelassenes Rindermarkfett mit Kalilauge verseift, die Seife mit Schwefelsäure im Ueberschuss zerlegt und mit Wasserdampf die etwa vorhandenen Fettsäuren abdestillirt. Das Destillat zeigte keine saure Reaction, was auf ein Nichtvorhandensein flüchtiger Fettsäuren schliessen lässt.

Bei Vornahme des gleichen Versuches mit durch Liegen an der Luft ranzig gewordenen Fettsäuren erhielt ich allerdings eine geringe Menge eines sauer reagirenden Destillates.

Nach den obigen Versuchen enthält demnach das Knochenmarkfett keine Medullinsäure und somit keine Säure eigener Art, sondern besteht, wie die meisten thierischen Fette, aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure.

Der Umstand, dass es mir gelang, aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure die letztere durch Versetzen mit Oelsäure abzuscheiden, lässt die Vermuthung zu, dass in einer Lösung von 2 festen Fettsäuren von verschiedenem Kohlenstoffgehalt durch Salzsäure die Säure von höherem Kohlenstoffgehalt zuerst abgeschieden wird. Gewissheit über dieses Verhalten werden weitere Versuche bringen.