

Psyllostearylalkohol, ein neuer Fettalkohol im Thierreiche.
Vorläufige Mittheilung.

Von

Ernst Edv. Sundwik.

(Der Redaction zugegangen am 25. September 1892.)

Während meines Sommeraufenthalts auf dem Lande in Finnland hatte ich schon seit mehreren Jahren jeden Sommer Gelegenheit wahrzunehmen, wie fast alle Erlenbäume (die hier allgemein wachsenden Grauerlen, *Alnus incana*), besonders an den Zweigspitzen, mit einem weissen Pulver bedeckt waren. Dieser Staub war um so auffälliger, als man beim Durchgehen ganz weiss gefärbt wurde. Eine oberflächliche Untersuchung ergab bald, dass dies nicht etwa vom Baume, sondern von einer auf den Erlen nistenden Blattlaus, *Psylla Alni*, producirt wurde, auch der Staub zufälliger Weise sich auf den jungen Zweigspitzen von nahe wachsenden Birken befand, doch nur ausnahmsweise. Um sich vor ungünstiger Witterung zu schützen, hat das Insect als Larve, welche durch Knospenbildung erzeugt wird und keine Flügel besitzt, auf der Rückenseite eine Menge Drüsen, welche den Stoff secerniren. Sie sind dann einem Stachelschwein nicht unähnlich, da der Stoff wie eine Borste über jeder Drüse, die ihn erzeugt, stehen bleibt. Kommt ein intensiverer Regen, so verschwinden die Insecten gleich. Die Einsammlung muss also in 2 bis 4 Tagen vollendet sein und habe ich zuletzt bis über 100,000 mit grosser Mühe mir schaffen können.

Die erhaltene Menge des weissen Stoffes war aber dennoch sehr klein. Und doch konnte man auf den Blättern manchmal bis 2 Millimeter breite Halbkugeln und Tropfen von geschmolzenem Stoffe wahrnehmen, ein Beweis dafür, dass die secernirten Mengen keine geringen waren. In der zoologischen Litteratur findet man den Stoff als Fett oder Wachs bezeichnet, meistens wird er aber ganz übersehen, seine Natur wenigstens in chemischer Hinsicht nur selten angegeben.

Um den Stoff untersuchen zu können, wurden je einige Tausend Insecten locker in einer Düte aus Papier gesondert aufgesammelt, die Düte zusammengefaltet und aufgehängt zum Trocknen auf luftigem Platze. Erst in letztem Jahre habe ich hinreichend bekommen können, um eine vollständigere Untersuchung zu ermöglichen. Obgleich Alles noch nicht im Klaren ist, will ich doch die Resultate meiner Untersuchungen publiciren, um sie später zu vervollständigen.

Gleich nach der ersten Einsammlung (1887) machte ich die Wahrnehmung, dass der Stoff auch in heissem Aether unlöslich ist, gleich wie in kaltem Chloroform, dagegen sehr leicht in heissem Chloroform sich löst. Die getrockneten Insecten werden also im gewöhnlichen Extractionsapparate mit heissem Aether ausgezogen, wodurch viel Fett gelöst wurde. Nach Verdunsten des zurückbleibenden Aethers wurden die Insecten mit heissem Chloroform ausgezogen. Beim Abkühlen der Chloroformlösung schied sich die Substanz fast rein ab. Doch wurde der Rückstand noch nach dem Filtriren, Auspressen und Trocknen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zum dritten und vierten Male in gleicher Weise extrahirt. Die nun zuletzt abgepresste und getrocknete Substanz bestand aus einer verfilzten, sehr schön seidenglänzenden Masse, die ihrerseits aus ausserordentlich feinen, biegsamen und mikroskopischen Nadeln bestand. Die Masse löste sich beim Trocknen sehr leicht von selbst vom Filter.

Schon nach der dritten Extraction war der Schmelzpunkt constant und blieb auch so, wie man auch mit der

Substanz vorging. Dagegen schien sie mit Wasser zu krystallisiren, wenn man sie aus wasserhaltigem Alkohol-Chloroform krystallisiren liess. Die so erhaltenen Krystalle waren grösser, wurden unter der Luftpumpe über Schwefelsäure matt und zerfielen theilweise zu Staub. Ich habe darum stets beim Analysiren die Masse erst geschmolzen, um sicher zu sein, dass kein Wasser mitfolge.

Hier folgen erst einige Reactionen.

Schmelzpunkt: constant 95—96° C. (uncorrig.). Der Stoff gesteht zu einer wachsähnlichen, durchscheinenden Masse.

Löslichkeitsverhältnisse: Der Stoff löst sich leicht in heissem Chloroform, Essigsäureanhydrid, schwer in heissem absol. Alkohol, nicht in kaltem oder heissem Spiritus, ebenso wenig in heissem Aether. Aus obigen Lösungsmitteln scheidet sich der Stoff beim Erkalten fast vollständig aus.

Cholesterinreactionen gibt der Stoff nicht.

Kalilauge, wässerige oder alkoholische, wirkt nicht, auch bei mehrstündigem Kochen. Mit einem Ueberschuss von gepulvertem Kali und einigen Tropfen absolutem Alkohol mehrstündig geschmolzen, bis zuletzt das Gefäss völlig durchbohrt wurde, ging nichts in die wässerige Lösung. Der Schmelzpunkt des Stoffes blieb nach Reinigen auch unverändert.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, konnte aus dem Stoffe kein Ester isolirt werden. Vielleicht ist dies durch die geringen angewandten Mengen zu erklären. Der Versuch soll darum noch einmal wiederholt werden.

Es ist also deutlich genug erwiesen, dass der Stoff nicht eine Wachsart ist, kein zusammengesetzter Stoff, kein Ester, sondern entweder ein indifferenten Körper (z. B. ein Kohlenwasserstoff), oder ein Alkohol, gleich Cholesterin und dessen Homologen und Isomeren. — Nun wurde ein Versuch mit 45,5% Bromwasserstoffsäure gemacht, womit die Substanz nach und nach bis 210—220° C. erhitzt wurde. Jetzt unterlag sie einer Spaltung. Man erhielt eine in Alkohol, Aether und den für Fette gewöhnlichen Lösungsmitteln ziem-

lich leicht lösliche Substanz, die bromhaltig und leicht zu reinigen war. Diese Substanz schmolz bei etwas niedrigerer Temperatur als der ursprüngliche Stoff, um 85—87° C. Doch war der Stoff, womit der Schmelzpunkt bestimmt wurde, vielleicht noch nicht völlig rein.

Beide Stoffe wurden analysirt und folgen hier die erhaltenen Resultate der Analysen.

1. Analyse des (supponirten) Alkohols:

1. 0,249 gr. Subst. gaben 0,7562 CO₂ und 0,3111 H₂O;
2. 0,1973 » » » 0,600 CO₂ » 0,2443 H₂O;
3. 0,1346 » » » 0,4088 CO₂ » 0,1657 H₂O.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel C₃₃H₆₆O, wie es folgende Zusammenstellung zeigt:

C ₃₃	fordert	82,84%	, gefunden	82,81, 82,92, 82,84;	Mittel	82,86%
H ₆₆	»	13,80%	, »	13,88, 13,76, 13,60;	»	13,75%
O	»	3,35%	, »	(3,31), (3,32), (3,56);	»	(3,49)%.

Diese Formel, C₃₃H₆₆O, würde verdoppelt der Zusammensetzung $\frac{C_{33}H_{66}O}{C_{33}H_{67}} > O$ genau entsprechen, eine Formel, die doch unmöglich ist, da eine Saponification in keiner Weise bewirkt werden konnte.

Obgleich obige Formel zwei mit einander doppelt verbundene Kohlenstoffatome haben muss und keine Spaltung beim Schmelzen mit Kali eingetreten ist, so muss sie doch als die richtige gelten. Auch die Brombestimmung des erhaltenen Bromids spricht nicht gegen eine solche Annahme.

2. Brombestimmung des mit Bromwasserstoffsäure erhaltenen Products:

0,238 gr. des Bromids wurden in Alkohol gelöst, etwas Wasser zugefügt und auf das Wasserbad gestellt mit aufwärts gerichtetem Kühler. Natriumamalgam wurde eingetragen und Alles dann längere Zeit schwach erhitzt.

Dann wurde der Flüssigkeit der Alkohol durch Verdunstung entzogen, filtrirt, die zurückgebliebenen Reste ausgewaschen und im Filtrate durch Titirung das Brom bestimmt.

0,238 gr. Bromid erforderten 4,3 cbcm. $\frac{1}{10}$ -Normal-Ag-Lösung, entsprechend 0,0344 Brom oder 14,50 %.

$C_{33}H_{67}Br$	erfordert	14,73 %;
$C_{33}H_{66}Br$	»	14,76 %;
$C_{33}H_{65}Br$	»	14,78 %.

Ist auch hier ein kleiner Verlust an Brom entstanden, so zeigt das Resultat doch, dass man es hier mit einem einwerthigen Alkohol, dessen Formel $C_{33}H_{65} \cdot OH$ am wahrscheinlichsten ist, zu thun hat, denn eine Spaltung in zwei Radicalen hätte fürwahr sehr grosse Unterschiede zu Tage kommen lassen.

Dazu kam noch eine Beobachtung. Nach der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure habe ich einmal versucht, das Reactionsproduct mit Kalihydrat zu behandeln. Alles Brom wurde als Bromwasserstoffsäure dem Product entzogen, aber absolut Nichts ging in die Lösung (als Fettsäure). Beim Ansäuern mit Schwefelsäure blieb die Lösung klar und beim Destilliren der sauren Flüssigkeit ging nichts Saures über.

Eine Alkohol ähnlicher Zusammensetzung mit 33 Kohlenstoffatomen ist noch nicht, so weit mir bekannt ist, gefunden worden. Die nächst niedrigeren Homologen sind in den Wachsarten aufgefunden, aber da in Verbindung mit Fettsäuren, zum Theil mit hohem Kohlenstoffgehalte. Vor einiger Zeit hat Liebermann (Berl. Ch. Gesellsch., 1885, S. 1985) eine Untersuchung über die Fett- resp. Wachsarten publicirt, welche er als ein Product einem diesen Blattläusen nahestehenden Insect, der gewöhnlichen Cochenillelaus, entzogen hat. Dies ist ein wahrer Wachsart mit dem Schmelzpunkte $106^{\circ} C.$, welches bei der Saponification zwei Körper gibt: Coccerylalkohol, zweiwerthig, mit der Zusammensetzung $C_{30}H_{60}(OH)_2$, und Coccerylsäure, $C_{31}H_{62}O_2$. Diese können hier nicht in Frage kommen. Wenn auch schwer, lässt sich das Wachs hier völlig mit Kali saponificiren und die partielle Saponification geht relativ sehr leicht von Statten. Auch andere kürzlich aufgefundenene Alkohole scheinen mir keine Vergleichung mit diesem zuzulassen. Weitere Unter-

suchungen sollen über die Natur des Körpers neue Aufschlüsse geben.

Ich habe dem Körper den Namen **Psylostearylalkohol** gegeben, theils um die Abstammung, theils um dessen Zugehörigkeit zur Reihe der Fettalkohole hervortreten zu lassen.

Helsingfors, physiologisch-chemisches Laboratorium,
den 1. September 1892.
