

Ueber das Fett der Dermoidcysten.

Von

Dr. Richard v. Zeynek.

(Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie in Wien.)

(Der Redaction zugegangen am 22. Januar 1897.)

Durch die Beobachtung des Herrn Hofrathes Prof. E. Ludwig über das regelmässige Vorkommen eines Körpers, welcher nach seiner Elementarzusammensetzung und gewissen Reactionen den Gliedern der Cholesteringruppe ähnlich ist, in den Dermoidcysten des Ovariums veranlasst, habe ich die nähere Untersuchung der erwähnten Substanz sowie des Dermoidfettes überhaupt übernommen, da mir das im Wiener Laboratorium für medicinische Chemie seit einer Reihe von Jahren gesammelte Fett aus Ovarial-Dermoidcysten zur Verfügung gestellt wurde. Ich theile nunmehr die bis jetzt gewonnenen Resultate mit, um mir die ungestörte Fortsetzung dieser Arbeit zu sichern. An erster Stelle erlaube ich mir, meinem verehrten Lehrer für Seine vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit den besten Dank auszusprechen.

Fett aus Dermoidcysten des Ovariums wurde im Jahre 1880 von Sotnitschewsky¹⁾, im Jahre 1895 von Lieblein²⁾ untersucht. Von ersterem Autor wurde auf die nahen Beziehungen dieses Fettes zum Hauttalg hingewiesen, als charakteristische Bestandtheile des Dermoidcystenfettes wurden neben den gewöhnlichen Bestandtheilen der thierischen Fette Cholesterin und mit grösster Wahrscheinlichkeit Cetylalkohol

¹⁾ Dr. Sotnitschewsky, Chemische Untersuchung einer Dermoidcyste. Zeitschrift f. physiol. Chemie, IV, 345.

²⁾ Dr. V. Lieblein, Chemische Untersuchung einer Dermoidcyste. Zeitschrift f. physiol. Chemie, XXI, 285.

nachgewiesen. Lieblein bestätigte im Wesentlichen die Angaben Sotnitschewsky's. Seit einer Reihe von Jahren wird im Institute des Herrn Hofrathes Prof. E. Ludwig das Fett von Dermoidcysten gesammelt, und der Bereitwilligkeit der Vorstände der chirurgischen und gynaekologischen Kliniken des Wiener allgemeinen Krankenhauses verdanken wir eine ansehnliche Menge dieses Fettes. Herr Dr. E. Niessner, z. Z. Primarius in Troppau, hat sich längere Zeit hindurch mit der Aufarbeitung desselben beschäftigt; durch die Veränderung seines Aufenthaltsortes wurde er verhindert, diese Arbeit fortzusetzen.

Zur Gewinnung des Fettes wurde der Cysteninhalte in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Fett geschmolzen war, dann im erwärmten Trockenschranke durch ein trockenes Filter filtrirt. Der Filterrückstand wurde im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Aether extrahirt, nach dem Abdestilliren des Aethers letztere Fettportion mit der durch Filtration erhaltenen vereinigt.

Das auf diese Weise gewonnene Fett ist meist blassgelb, bisweilen dunkelgelb, von Butterconsistenz, und scheidet bei längerem Aufbewahren eine ölige Flüssigkeit ab, während der feste Antheil krystallinisch sich abscheidet. Für verschiedene Proben des noch homogenen Fettes wurde der Schmelzpunkt bei 34—39°, der Erstarrungspunkt bei 20—25° gefunden.

Zur Ausführung der Elementaranalyse und für die Bestimmung der wichtigsten Constanten wurde eine Probe des aus einer grösseren Dermoidcyste des Ovariums gewonnenen Fettes im Wasserstoffstrom bei 140° C. getrocknet. Dabei verflüchtigten sich mit dem Wasser wenige Tropfen einer öligen Flüssigkeit von ziemlich intensivem, angenehmem Geruche. Das zurückbleibende Fett färbte sich nur wenig dunkler.

Die Elementaranalyse dieser Probe ergab folgende Werthe:

- I. 0,1830 gr. Fett, 0,1910 gr. Wasser, 0,5305 gr. Kohlensäure;
 II. 0,2507 gr. Fett, 0,2683 gr. Wasser, 0,7261 gr. Kohlensäure: in Procenten:

	I.	II.
C	79,06	79,00
H	11,59	11,89
(O	9,35	9,11)

Eine ebenso getrocknete Fettprobe aus einer anderen Cyste ergab bei der Elementaranalyse:

0,3197 gr. Fett, 0,3518 gr. Wasser, 0,9226 gr. Kohlensäure: in Procenten

C	78,71
H	12,23
O	9,06

Für die erste Probe wurde die Reichert-Meißl'sche Zahl zu 2,9, die Köttstorfer'sche Zahl im Mittel zu 158, die Hübl'sche Jodzahl zu 71,2 bestimmt. Eine andere Probe Dermoidecystenfett gab die Hübl'sche Jodzahl von 74,9.

Die Verseifung des Fettes wurde in der Mehrzahl der Fälle mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade ausgeführt. Nach zweistündiger Einwirkung schien die Verseifung stets vollendet zu sein. Einigemal wurde sie mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (ohne Zusatz von Aether) vorgenommen, indem das Fett mit dieser Lösung erhitzt wurde: das so erhaltene Product war viel weniger gefärbt, doch schien die Verseifung bei Verarbeitung grösserer Mengen auf letztere Weise nicht vollständig zu erfolgen. Die auf die eine wie auf die andere Weise erhaltenen Producte wurden auf dem Wasserbade unter Umrühren vom Weingeist befreit, mit Wasser aufgenommen, die mit viel Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherauszüge vom Aether befreit und der Rückstand nochmals mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Verjagen des Alkohols und Verdünnen mit einem grossen Wasserquantum mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers vereinigten aetherischen Auszüge stellen hellgelbe bis honiggelbe, syrupöse bis halbfeste Massen dar, deren Menge ca. 20—30% vom Gesamtgewicht des Fettes beträgt. Die weitere Verarbeitung derselben ist später beschrieben.

Wiederholt bildeten sich beim Ausschütteln der Seifenlösung mit Aether Magma-schichten, an der Grenze zwischen Wasser und Aether, welche weder auf Zusatz einer Kochsalz-lösung, noch auf Weingeistzusatz vollständig verschwanden. In diesen Fällen wurde das Magma auf einem Faltenfilter

filtrirt und der auf dem Filter gebliebene Rückstand, falls er erheblich war, nochmals verseift. Auch Fällung mit Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung und Extraction der abgepressten Niederschläge mit Aether führte zum Ziele.

Zur Untersuchung der in den gebildeten Seifen enthaltenen Säuren wurden die wässrigen, mit Aether extrahirten Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, hierauf mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung vom Aether befreit, der Rückstand zunächst im Wasserdampfstrom destillirt. Es wurden ca. 900 gr. von dem Säuregemische partienweise durch je 6 Stunden zur Abscheidung der flüchtigen Fettsäuren auf diese Weise behandelt. Im Destillate konnten nur geringe Mengen von Ameisensäure und Buttersäure mit den bekannten Methoden nachgewiesen werden.

Der Destillationsrückstand wurde in einer geräumigen Porcellanschale auf dem Wasserbade mit Bleioxyd verseift, das Bleipflaster in kleine Stücke zerschnitten und andauernd bis zur vollständigen Extraction des ölsauren Bleies mit Aether extrahirt. Der Aetherextract wurde mit Salzsäure zerlegt, die aetherische Schichte filtrirt, vom Aether befreit, mit wässrigem Ammoniak verseift: die erhaltene wässrige Seifenlösung mit Chlorbaryum gefällt, der entstandene Niederschlag mit Wasser gut gewaschen, abgepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt: der krystallinische Niederschlag, mit kochendem Wasser gut (durch 8 Stunden) gewaschen, zur Barytbestimmung verwendet.

0,9311 gr. des auf die beschriebene Weise gereinigten Körpers gaben 0,3031 gr. Baryumsulfat, entspr. 19,15% Baryum
(berechnet 19,62% Baryum).

Nach dreistündigem Waschen mit kochendem Wasser hatte das Baryumsalz 20,96% Baryum enthalten. Der aus Alkohol umkrystallisirte Niederschlag hatte 21,82% Baryum gegeben. Diese Differenzen sind nach den Arbeiten von Hazura¹⁾ verständlich.

¹⁾ K. Hazura, z. Th. im Verein mit Anderen, Monatshefte für Chemie, 9.

Schliesslich wurde durch eine concentrirte wässrige Weinsäurelösung das gereinigte ölsaure Baryum zerlegt. Es wurde eine ölige, blassgelb gefärbte Flüssigkeit von schwach saurer Reaction und schwachem Geruch erhalten, die bei 8° C. zum grössten Theil erstarrte. Da die Anwesenheit von anderen Gliedern der Oelsäurereihe nicht wahrscheinlich erschien, wurde eine weitere Untersuchung unterlassen.

Die in warmem Aether unlöslichen Bleiseifen wurden auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure zerlegt und bleifrei gewaschen. 620 gr. Fettsäuregemisch lieferte 144 gr. feste Fettsäuren, in einem anderen Falle gaben 421 gr. 92 gr. feste Fettsäuren, letztere vom Schmelzpunkt = 48°.

Die erhaltenen fast farblosen Fettsäurekuchen wurden in warmem Weingeist gelöst; nach 24 Stunden wurde vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt, der letztere wiederum mit warmem Weingeist in gleicher Weise behandelt. Schliesslich blieb bei Zimmertemperatur eine geringe Menge eines Niederschlags, der sich auch nach Zugabe beträchtlicher Weingeistmengen nicht bemerkenswerth verringerte. Derselbe wurde filtrirt, abgepresst und getrocknet. Im Ganzen wurden aus ca. 1 kg. Fett etwa 20 gr. dieser Fraction als wenig gefärbtes Pulver erhalten.

Nach dem Schmelzen und folgenden Erstarren bleibt ein lichtbrauner harter und ziemlich spröder Fettsäurekuchen. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 75° C. Partielle Fällung der warmen alkoholischen Lösung mit essigsauerm Magnesium gab nach der Zerlegung der Fractionen keine Aenderung des Schmelzpunktes.

Bei der Elementaranalyse gaben

- I. 0,2475 gr. Substanz 0,6971 gr. Kohlensäure, 0,2837 gr. Wasser.
 II. 0,2334 gr. Substanz 0,6577 gr. Kohlensäure, 0,2675 gr. Wasser: in Procenten

	I.	II.	
	C 76,82%	76,57%	
	H 12,74%	12,73%	
, gerechnet für	Stearinsäure.	Arachinsäure.	Behensäure
	C 76,06%	76,92%	77,65%
	H 12,68%	12,82%	12,94%

Eine Probe der Säure wurde in Weingeist durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak unter Erwärmen gelöst und mit alkoholischer Silbernitratlösung gefällt. Der erhaltene, wenig gefärbte Niederschlag wurde mit Alkohol und Wasser hinreichend gewaschen, hierauf mit Alkohol, schliesslich mit Aether zur leichteren Trocknung übergossen. Eine Silberbestimmung gab 25,38% Silber.

0,1308 gr. gaben 0,0332 gr. Silber.

Berechnet für stearinsaures Silber: 27,6% Silber,

„ „ arachinsaures „ : 25,74% „

„ „ behensaures „ : 24,1% „

In einer später verarbeiteten Portion von Fettsäuren aus Dermoidcystenfett wurde nach der Entfernung der Oelsäure versucht, die Arachinsäure durch Destillation im luftverdünnten Raume rein darzustellen. Dies ist nicht gelungen. Das Gemisch der festen Fettsäuren wurde mit Weingeist von den niederen, in Weingeist leicht löslichen Antheilen befreit, der erhaltene Niederschlag bei ca. 100 mm Druck bis auf 295° in einem Destillirkölbchen erhitzt. Bei dieser Temperatur trat heftiges Stossen der Flüssigkeit mit Dampfentwicklung ein. Nach dem Erkalten wurde der braun gefärbte Rückstand mit Weingeist mehrmals gekocht, die erhaltenen Lösungen wurden heiss filtrirt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Niederschläge schmolzen bei 75° C.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass im Dermoidcystenfett geringe Mengen von Arachinsäure enthalten sind, dass diese Säure gleichzeitig die kohlenstoffreichste Fettsäure dieses Fettes repräsentirt.

Aus den weingeistigen Lösungen des Fettsäuregemisches wurde durch partielle Fällung mit einer weingeistigen Magnesiumacetatlösung eine Reihe von Fractionen erhalten; diese wurden mit verdünnter Salzsäure in der Wärme zerlegt und die Fractionirung so lange fortgesetzt unter jedesmaliger Bestimmung des Schmelzpunktes, bis der Schmelzpunkt mehrerer fractionirter Fällungen constant blieb. Aus der Lösung, welche auf Zusatz von essigsaurem Magnesium keine Fällung mehr gab, wurden die Fettsäuren abgeschieden, in Weingeist gelöst

und mit essigsäurem Baryum, schliesslich unter Neutralisation mit Ammoniak, weiter fractionirt gefällt.

So wurden schliesslich isolirt:

Stearinsäure, Schmelzpunkt 69°.

Elementaranalyse: 0,1847 gr. Säure gab 0,5142 gr. Kohlensäure, 0,2088 gr. Wasser:

C ber. 76,06% gef. 75,93%

H „ 12,68% „ 12,56%

Palmitinsäure, Schmelzpunkt 62°.

Elementaranalyse: 0,1808 gr. Säure, 0,4957 gr. Kohlensäure, 0,2016 gr. Wasser:

C ber. 75% gef. 74,77%

H „ 12,5% „ 12,39%

Silbersalz: 0,3019 gr. gaben 0,0896 gr. Silber: in Procenten gef. 29,69%, ger. 29,69%.

Myristinsäure, Schmelzpunkt 54°.

Elementaranalyse: I. 0,2132 gr. Säure, 0,5736 gr. Kohlensäure, 0,2374 gr. Wasser:

II. 0,2310 gr. Säure, 0,6209 gr. Kohlensäure, 0,2583 gr. Wasser in Procenten:

C gef. I. 73,37% II. 73,31% ger. 73,68%

H „ 12,37% 12,42% „ 12,3%

Silbersalz: Die weingeistige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit einer weingeistigen Silbernitratlösung gefällt. Der weisse Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet. Nach dem Trocknen ist der Niederschlag kaum lichtempfindlich. 0,1632 gr. Silbersalz gab 0,0526 gr. metall. Silber: in Procenten gef. 32,29%, ber. 32,14%.

Die drei letztbeschriebenen Fettsäuren wurden fast farblos erhalten, ihr Aussehen ist das der aus anderem Materiale dargestellten Producte. Ueber die Mengenverhältnisse, in welchen sie im Dermoidcystenfett vorkommen, können nach der complicirten Methode der Reindarstellung keine Zahlen angeführt werden. Nach den Schmelzpunkten der ersten, noch aus Gemischen bestehenden Fractionen ergibt sich als Hauptbestandtheil Palmitinsäure.

Die wässrige Lösung, aus welcher die Fettsäuren durch Ansäuern mit Schwefelsäure entfernt worden waren, wurde zur Darstellung von Glycerin verwendet: dasselbe konnte in grösseren Mengen nachgewiesen werden und stellte, nachdem

es schliesslich im luftverdünnten Raum destillirt worden war, eine hellgelbe Flüssigkeit von den bekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glycerins dar. —

Die aetherische Lösung, welche beim Ausschütteln der wässrigen Seifenlösung mit Aether erhalten worden war, gab nach dem Abdestilliren des Aethers einen Rückstand, dessen Hauptmenge bei Zimmertemperatur flüssig blieb¹⁾. Dieser wurde in absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst, es setzte sich bei Zimmertemperatur ein krystallinischer Niederschlag ab, der vor der Saugpumpe filtrirt wurde: aus dem Filtrate schied sich bei etwa — 2° C. noch ein geringer Niederschlag ab, der wieder filtrirt wurde. Das nun erhaltene Filtrat wurde vom Weingeist durch Destillation befreit, es blieb ein dünnflüssiger, ölig, honig- bis dunkelbernsteingelber Rückstand von eigenartigem, an Blumen erinnerndem Geruche. In einigen Fällen gelang es, direct durch Abpressen bei niederer Temperatur aus dem nach Entfernung des Aethers erhaltenen Rückstande den flüssigen Antheil zu isoliren. 1136 gr. Fett lieferten beispielsweise 370 gr. Rückstand der aetherischen Lösung, von diesen waren 250 gr. flüssig.

Der feste Antheil wurde wiederholt aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Dabei gelang es einige Male, jedoch nicht häufig (3mal in 50—60 Fällen), Cholesterin in geringen Mengen zu isoliren, das nach dem Umkrystallisiren aus Aceton durch die Krystallform, den Schmelzpunkt, die Elementaranalyse, Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, sowie durch die Specialreactionen identificirt wurde. Beim Umkrystallisiren dieses festen Antheils waren in allen Fällen krystallinische Körper zu erhalten, welche keine Cholesterinreactionen gaben. Die Elementaranalyse einer derartigen Fraction gab folgende Zahlen:

0.3140 gr. Substanz, 0.9246 gr. Kohlensäure, 0.3914 gr. Wasser;
in Procenten:

C 80.3 %

H 13.85 %

¹⁾ Die kleinen Dermoidcysten des Halses etc. unterschieden sich von den grösseren Ovarialdermoiden dadurch, dass in dem Fette der ersteren wenig oder nichts von dieser Flüssigkeit, dagegen stets Cholesterin in reichlicher Menge enthalten war.

Dieser Körper, noch zweimal aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, gab dann:

0,2076 gr. Substanz, 0,6078 gr. Kohlensäure, 0,2563 gr. Wasser.
in Procenten:

C 79,85 %

H 13,72 %

für Cetylalkohol berechnen sich C 79,34 %

H 14,05 %.

Der Schmelzpunkt des letzteren Products liegt bei 69—71°. Sotnitschewsky's als Cetylalkohol angesprochener Körper hatte ca. 80 % C., 13,5 % H gegeben, sein Schmelzpunkt war bei 63° C.

Trotz wiederholten Umkrystallisirens gelang es nicht, ein Product zu erhalten, das bei der Elementaranalyse besser stimmende Zahlen gegeben hätte. Es ist immerhin möglich, dass die Trennung des Cetylalkohols von einem beigemengten Körper mit höherem Kohlenstoffgehalt nicht vollständig gelungen ist.

Der flüssige Antheil der Aetherausschüttlung nimmt bei Zimmertemperatur allmählich aus der Luft Sauerstoff auf und wird dabei dickflüssig und harzartig, er zieht ferner leicht Wasser an. Die Elementaranalyse einer Probe, die gleich nach der Darstellung im reinen Wasserstoffstrom bei 120° getrocknet worden war, ergab:

I. 0,3920 gr. Substanz, 1,1993 gr. Kohlensäure, 0,4430 gr. Wasser.

II. 0,3647 gr. .. 1,1147 0,4091

in Procenten:

I.	II.
C 83,44 %	83,36 %
H 12,56 %	12,46 %.

Auf dem Platinblech erhitzt, erfolgt vollständige Verbrennung mit stark leuchtender Flamme. Eine Probe der Substanz, mit Kaliumstückchen im Spitzröhrchen erhitzt, lieferte bei der Berlinerblauprobe kein Berlinerblau. Zum Nachweis von Schwefel wurde eine Portion in der Silberschale mit Soda und Natronsalpeter vorsichtig geschmolzen; in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze entstand auf Zusatz von Chlorbaryum kein Niederschlag. Zum Nachweis von Halogenen wurde eine Portion nach Carius behandelt, mit nega-

tivem Resultat. Ebenso ergab sich keine Phosphorsäurereaction nach dem anhaltenden Kochen einer Probe mit Salpetersäure. Die fehlenden 4% in den mitgetheilten Analysen beziehen sich also auf einen Gehalt an Sauerstoff.

Dieser flüssige Antheil der Aetherausschüttlung ist kein chemisches Individuum. Die Trennung seiner einzelnen Bestandtheile von einander wurde auf mehrfache Weise versucht, ohne dass es bisher gelungen wäre, die erhaltenen Körper als Individuen zu charakterisiren. Da bei dem kostbaren Materiale Trennungsmethoden mit grösserem Materialverluste ausgeschlossen waren, wurde schliesslich die fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum gewählt.

Die Destillationen im luftverdünnten Raum wurden bei einem Druck von 30—50 mm Quecksilber vorgenommen. Sie sind im folgenden sämmtlich auf einen Druck von 30 mm der Uebersichtlichkeit wegen reducirt, wobei für die Druckdifferenz von 30—50 mm eine Temperaturdifferenz von 15° , für die Druckdifferenz 30—40 mm die Differenz von 7° abgerechnet wurde. Da das Thermometer nicht sprungweise, sondern fast continuirlich stieg, wurde die Vorlage entsprechend der Destillatmenge gewechselt und die Temperatur notirt, innerhalb welcher rasch grössere Flüssigkeitsmengen überdestillirten. Die erhaltenen Siedewerthe waren bei diesem Vorgehen für Producte verschiedener Darstellungen fast vollkommen gleich: die kleinen Differenzen sind wohl auf Druckschwankungen oder ungenaue Correctur der Temperatur zu beziehen. Die Destillationen wurden im Metallbad vorgenommen, dessen Temperatur etwa $10—15^{\circ}$ höher war als die Temperatur des Kölbcheninhalts. Zum Zwecke gleichmässigen Siedens war eine Platinspirale, die zum Boden des Kölbchens reichte, in die Flüssigkeit gelegt, eine dickwandige, 5 Liter fassende Flasche war zwischen der Pumpe und der Vorlage eingeschaltet.

Die erhaltenen ersten Fractionen wurden, wenn sich in ihnen ein Niederschlag abgeschieden hatte, filtrirt, die klaren Flüssigkeiten nochmals der Destillation unterworfen; die bei gleichen Temperaturen übergegangenen Fractionen wurden vereinigt und nun nochmals destillirt. Es wurden auf diese Weise

folgende Hauptfractionen, die innerhalb engerer Temperaturgrenzen übergangen, erhalten.

- I. Bei 140—158° eine geringe Menge wasserklarer, farbloser Flüssigkeit vom Geruch eines ätherischen Oeles.
- II. Bei 180—184° eine geringe Menge, dünnflüssig, blassgelb.
- III. Bei 220—225° eine grössere Menge.
- IV. Bei 240—247°.
- V. Bei 258—265° eine grössere Menge, als scheinbar reinste Fraction, die rasch unter gleichmässigem ruhigen Sieden destillirt.
- VI. 280—288°.
- VII. 295—305°.

Eine geringe Menge ging noch bei 310—320° wenig gefärbt über: hier wurde die Destillation unterbrochen, weil bei höheren Temperaturen eine dunkelgefärbte Flüssigkeit erhalten wurde und leicht Rauchentwicklung eintritt. Die Fractionen II—VI sind blassgelb, VII etwa bernsteingelb gefärbt, sämmtlich bei Zimmertemperatur dünnflüssig und klar. Der Destillirrückstand, welcher etwa 10% beträgt, stellt eine zähe, durchsichtig braune Masse dar.

Die Destillate nehmen sämmtlich aus der feuchten Atmosphäre Wasser und Sauerstoff auf, längere Zeit an der Luft in offenen Gefässen stehen gelassen, werden sie dickflüssig und verharzen.

Beim Abkühlen werden sie zuerst dickflüssig und erstarren dann zu salbenartigen Massen. Fraction I blieb bei -8° flüssig, Fraction II erstarrte bei etwa -7° , III bei etwa $+8^{\circ}$, IV und V bei $+11^{\circ}$, VI bei -2° , VII bei etwa -7° ; die bei 310 bis 320° übergegangene geringe Flüssigkeitsmenge erstarrte bei $+2^{\circ}$.

Die Destillate sind leicht löslich in Benzol, Aether, Petroleumäther, Chloroform, Aceton, Aethylalkohol, weniger leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig.

Auffallend ist die cholesterinähnliche Reaction, welche sämmtliche Fractionen mit Chloroform und Schwefelsäure, die höheren auch mit Chloroform, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure geben. Bei Fraction V und den folgenden gibt die Liebermann'sche Cholestolprobe zwar keine Blaufärbung, wird die Reaction vorsichtig unter Vermeidung jeder Erwärmung angestellt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort nach dem Zu-

tropfen der Schwefelsäure röthlichgelb, später olivengrün, nach einiger Zeit intensiv smaragdgrün. Es ist vortheilhaft, bei dieser Reaction statt der concentrirten Schwefelsäure eine Mischung derselben mit Essigsäureanhydrid zu verwenden. Nach dem Verlauf einiger Stunden verschwindet die Grünfärbung, die Flüssigkeit wird schmutzig violett und setzt dunkelbraune Flocken ab: dies tritt in kurzer Zeit ein, wenn eine grössere Menge von Schwefelsäure zugesetzt wurde.

Bei den Fractionen II, III und IV gelang es nicht, die Grünfärbung zu erhalten. Wird die Reaction vorsichtig angestellt, so erhält man nach dem Zutropfen einer Essigsäureanhydrid-Schwefelsäuremischung eine lichtrothe Färbung, die nach etwa einer Stunde schmutzig violett wird unter starker grüner Fluorescenz der Flüssigkeit. Nach einigen Stunden entfärbt sich die Flüssigkeit und es setzt sich in ihr ein dunkler, harziger Niederschlag ab. —

Zu einer näheren Untersuchung wurden vorderhand Fractionen III und V verwendet.

Fraction III. Die eine Stunde bei 120° im reinen Wasserstoffstrom getrocknete Substanz gab bei der Elementaranalyse:

0.1612 gr. Substanz, 0.4698 gr. Kohlensäure, 0.1793 gr. Wasser:
in Procenten:

C 79,49 %

H 12,36 %.

Das mit dem Pyknometer bei 17,2° C. ermittelte specifische Gewicht betrug, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen 0.8958. In Benzollösung nach der Raoult'schen Methode untersucht, ergab sich das Molekulargewicht im Mittel von zwei Bestimmungen zu 280. Die Ebene des polarisirten Lichtes wird nicht abgelenkt¹⁾.

Bei einem zur Orientirung angestellten Versuch, die Grösse der Bromaufnahme in Schwefelkohlenstofflösung zu bestimmen, wurden auf 1 Molekül Substanz (ber. nach dem Resultat der Molekulargewichtsbestimmung) etwa 2 Mol. Brom verbraucht. kurze Zeit nach dem Zutropfen der Brom-Schwefelkohlenstoff-

¹⁾ Die zu den Vacuumdestillationen verwendete ursprüngliche Substanz zeigte eine geringe Linksdrehung (— 1.3° in einem Falle).

lösung findet reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt, die fast farblose Flüssigkeit färbt sich orange gelb, sodass das Ende der Reaction schwer zu erkennen ist.

Bei der Jodaddition nach der Hübl'schen Methode wurde die Jodzahl zu 90,4 gefunden, etwa entsprechend 1 Mol. Jod für 1 Mol. Substanz.

Eine Probe der Fraction III wurde in einem Kölbchen in Petroleumaether, der über Natriumstücken getrocknet war, gelöst: in die Lösung wurde Natriummetall eingetragen, das Kölbchen durch vorgelegte concentrirte Schwefelsäure vor dem Eindringen feuchter Luft geschützt. Kurze Zeit nach dem Eintragen des Natriums beginnt bei Zimmertemperatur eine geringe Gasentwicklung, die Natriumstücke werden blank und silberglänzend, und in der Flüssigkeit scheiden sich hellbräunliche Flocken ab. Nach 48 Stunden wurde das Kölbchen erwärmt, dabei geht der grösste Theil des Niederschlags in Lösung, diese wurde filtrirt, der Petroleumaether abdestillirt. Es blieb eine gelbe, seifenartige Masse von eigenthümlichem, angenehmem Geruche zurück.

0.1138 gr. derselben gaben 0,0288 gr. schwefelsaures Natrium; in Procenten: 8.21 % Natrium.

Phosphortrichlorid, mit Fraction III versetzt, bewirkt eine lebhafte Erwärmung und beträchtliche Gasentwicklung. Nachdem die erste Reaction vorüber war, blieb die Mischung zwei Tage über Aetzkalk im Vacuum. Hierauf wurde mit Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit wässriger Sodalösung anhaltend geschüttelt, nach Ablassen der wässrigen Schichte mit Wasser hinreichend gewaschen, die Aetherschichte filtrirt und vom Aether befreit. Es blieb ein öliger Körper von mastixartigem Geruch zurück.

0.6410 gr. dieser Substanz gaben 0.2510 gr. Chlorsilber, 0,0118 gr. metall. Silber; in Procenten: 10.3 % Chlor.

In der abgetrennten klaren Sodalösung schieden sich nach dem Verdünnen derselben mit Wasser weisse Flöckchen in geringer Menge ab, die auch chlorhaltig waren.

Versuche, durch Einwirkung von Benzoesäure krystallisirbare Derivate zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Benzoesäure-

anhydrid wie Benzoylchlorid reagiren mit der Fraction III; letzteres auch bei Zimmertemperatur. Es resultirten stets braune, syrupöse Flüssigkeiten, welche bei niederer Temperatur, ca. -9° C., eine zähe Beschaffenheit annahmen. Das erhaltene Product ist in kaltem Alkohol wenig löslich, in siedendem recht gut löslich: es wurde auf diese Weise gereinigt, und dann aus ihm durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge Benzoessäure isolirt.

Fraction V. Die Elementaranalyse gab für die 1 Stunde bei 120° in reinem Wasserstoff getrocknete Substanz folgende Werthe:

0,2230 gr. Substanz. 0,6788 gr. Kohlensäure, 0,2286 gr. Wasser;
in Procenten:

C 83,01 %

H 11,38 %

Das specifische Gewicht beträgt bei $19,5^{\circ}$ C. für Wasser von derselben Temperatur gerechnet: 0,8829. Das Molekulargewicht, nach Raoult bestimmt, beträgt 336 im Mittel aus zwei Bestimmungen. Die Substanz dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nicht.

Versuche, die Natriumverbindung, wie bei Fraction III beschrieben, darzustellen, gaben Körper mit geringerem Natriumgehalt, als erwartet; dagegen wurde durch Einwirkung von Kalium leicht eine Kaliumverbindung vom berechneten Kaliumgehalt erhalten. Diese ist in Petroleumaether löslich, homogen salbenartig, gelb gefärbt.

0,2547 gr. Substanz gab 0,0619 gr. Kaliumsulfat; in Procenten:
10,91 % Kalium.

Bei einer nach Hübl untersuchten Probe wurde die Jodzahl zu 157,1 erhalten, berechnet auf das nach Raoult gefundene Molekulargewicht entspricht dies annähernd einer Aufnahme von 2 Mol. Jod auf 1 Mol. der Substanz. Gegen Brom-Schwefelkohlenstofflösung verhält sich Fraction V wie Fraction III; 1 Mol. verbrauchte aber ca. 3 Mol. Brom.

Das Chlorid stellt eine ähnliche Substanz dar wie bei Fraction III, aber von anderem, blüthenartigem Geruche. 0,5853 gr. Substanz gaben 0,2058 gr. Chlorsilber, 0,0085 gr.

Silber, entspr. 9,17% Chlor. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum wird das Chlorid zersetzt, Chlorwasserstoff wird abgespalten; es resultiren hellgelbe, sehr auffallend petroleumartig blau fluorescirende Flüssigkeiten, die vorderhand nicht eingehender untersucht wurden. Das Chlorid wurde wie bei Fraction III beschrieben dargestellt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Fractionen entstanden braune, schmierige Producte.

Wird eine Probe von Fraction V mit überschüssigem Benzoylchlorid erwärmt, so findet reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff statt. Nach Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids resultirt schliesslich ein braunes, öliges, auch in kochendem Weingeist schwer lösliches Product, das nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es wurde aus demselben Benzoesäure (durch längeres Kochen mit alkoholischer Lauge, durch Natriumaethylat, auch beim Erwärmen mit Aetzkali unter geringem Wasserzusatz) abgespalten.

Analoge Resultate wurden mit anderen Fractionen, soweit dieselben bisher untersucht wurden, erhalten. Es dürfte hiemit die Alkoholnatur und cholesterinähnliche Beschaffenheit dieser Körper festgestellt sein. Ob eine oder die andere von den Fractionen ein chemisches Individuum ist, kann dermalen nicht behauptet werden; da diese Mittheilungen als vorläufige zu betrachten sind, wird auch noch kein Versuch gemacht, aus den Analysenresultaten Formeln zu construiren, vielmehr sollen zuvor die begonnenen Versuche nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.