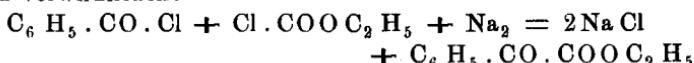


Oxaläther; während bei der Mischung mit benzoesaurem Kalk wiederum Oxaläther, Benzoeäther und freie Benzoësäure im Destillate auftraten. Die Menge der letzteren war, obwohl bedeutend geringer als in dem früheren Versuche, so doch recht erheblich. Es ist mir nicht gelungen, die Frage nach ihrem Ursprunge aufzuklären. — Ich denke, sobald es meine knapp gemessene Musse gestatten wird, einen andern Weg zur Darstelluug der Ketonsäuren zu betreten. In der That wäre dieses Ziel erreicht, wenn es gelänge, die folgende Gleichung zu verwirklichen:



Die Synthese des Benzoësäureäthers aus Brombenzol, Chlorkohlen-säureäther und Natriumamalgam, welche Hr. Wurtz*) mit so glücklichem Erfolge bewirkt hat, lassen diesen Versuch vielleicht nicht ganz ohne Aussicht erscheinen. — Ein anderer Weg wäre der, die gesuchten Säuren von Verbindungen abzuleiten, welche bereits eine ähnliche Constitution besitzen, also z. B. von den Ketonen selbst. Könnte man im Acetophenon: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ die CH_3 Gruppe ohne Zerfall des Moleküls in Carboxyl überführen, so würde die aromatische Brenztraubensäure entstehen, in ähnlicher Weise wie man vom Toluol durch das Benzylchlorid: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}_2$ zum Benzaldehyd**), und somit zur Benzoësäure gelangt.

294. Ernst Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.
(Eingegangen am 20. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Durch die Untersuchungen von F. Hartmann***) und von mir†) ist nachgewiesen worden, dass im Wollfett Cholesterin enthalten ist.

Zur Abscheidung desselben erhitzte ich das Wollfett etwa 20 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäss mit alkoholischer Kalilauge auf 100°, gab die so entstandene, in der Wärme klare, Lösung in eine Schale, liess den Alkohol verdunsten, rührte den Rückstand mit Wasser an und schüttelte in einem Glasylinder mit Aether. Die wässrige Schicht, welche sich nach mehrständigem Stehen von der ätherischen klar geschieden hatte, enthielt die Säuren des Wollfetts als Kali-Seifen; die mit den Säuren in Verbindung gewesenen Alko-

*) Ann. Chim. Phys. (4) T. 27, p. 371.

**) Cahours, Bull. de la soc. chim. 1863, p. 135. u. a. a. O.

***) F. Hartmann, über den Fettschweiss der Schafwolle, Inaug.-Diss. Göttingen 1868. Hartmann wies nach, dass das Wollfett kein Glycerin enthält. Durch Zerlegen des Wollfetts mit alkohol. Kalilauge erhielt er eine Substanz, welche die Reaktionen des Cholesterins gab.

†) Zeitschr. f. Chemie, 1870, S. 453.

hole waren in der ätherischen Schicht zu suchen. Letztere hinterliess beim Verdunsten eine schwach gelb gefärbte fettartige Substanz. Dieselbe löste sich leicht in heissem Weingeist; beim Erkalten der Lösung schieden sich krystallinische Blättchen und weisse, amorphe Flocken in grosser Menge aus.

Diese Substanz schien ein Gemenge von Cholesterin mit einem anderen unkristallinischen Körper zu sein. Es gelang mir daraus durch fraktionirte Krystallisation aus Aether-Weingeist reines Cholesterin abzuscheiden.

Die Quantität des so erhaltenen Cholesterins war jedoch gering im Vergleich zu der angewendeten Wolfett-Menge. Meine Versuche gaben daher keine Entscheidung darüber, ob das Cholesterin nur eine in geringer Menge vorhandene Beimischung des Wolfetts ist und in demselben nur in freiem Zustande sich findet oder ob es in Verbindung mit den Fettsäuren — in Form von zusammengesetzten Aethern — einen Hauptbestandtheil des Wolfetts ausmacht. Dass letzteres in der That der Fall ist, zeigte die Fortsetzung der Untersuchung, deren Resultate ich im Folgenden mittheile:

Durch Behandlung mit heissem Weingeist lässt sich das Wolfett in zwei Theile zerlegen, einen in dem genannten Lösungsmittel leicht löslichen und einen darin fast unlöslichen. Letzterer bildet die Hauptmasse des Wolfetts. Von dem Wolfett, welches ich zu meiner Untersuchung benutzte, lösten sich nur 10—15 pCt. bei wiederholtem Auskochen mit Weingeist.

Der in Weingeist lösliche Theil lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge (welche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt wurde) viel Cholesterin, daneben wenig von der aus weingeistiger Lösung in weissen Flocken sich ausscheidenden Substanz. Das so dargestellte Cholesterin konnte leicht völlig rein erhalten werden, wie die Analyse einer durch Schmelzen entwässerten Probe des selben zeigt:

Gefunden.	Berechnet für C ²⁶ H ⁴⁴ O.
C 83,83	83,87
H 11,99	11,83
O 4,18	4,30

die entwässerten Krystalle schmolzen genau bei 145° (welches nach Strecker und Hoppe-Seyler der Schmelzpunkt des entwässerten Cholesterins ist).

Vorausgesetzt, dass alles Wolfett eben so zusammengesetzt ist, wie die von mir untersuchte Partie, so würde der in Weingeist lösliche Theil desselben ein bequemes Material zur Darstellung gröserer Mengen von Cholesterin sein.

Das Cholesterin ist ohne Zweifel in diesem Theile des Wolfetts

zum allergrössten Theile in freiem Zustande vorhanden. Denn nach den Angaben von Berthelot sind die Verbindungen des Cholesterins mit den Fettsäuren, mit Ausnahme des Essigsäure-Cholesterin-Aethers, sehr wenig löslich in Weingeist. Auch gelang es mir, aus dem in Weingeist löslichen Theil des Wollfetts direkt Cholesterin-Krystalle zu erhalten, indem ich denselben in Aether-Weingeist löste und die Lösung langsam verdunsten liess. Die Menge der so dargestellten Krystalle war allerdings nur gering, da offenbar die beigemengten Substanzen das Cholesterin am Krystallisiren hinderten. Eine dieser Beimengungen ist ölsaures Kali, welches im Fettschweiss der Schafwolle enthalten ist und in das durch Extraction der rohen Wolle mit Aether dargestellte Fett in geringer Menge eingeht*).

Der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts dagegen lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben den Kalium-Verbindungen der Fettsäuren eine Masse, aus welcher sich durch Krystallisation aus Aether-Weingeist kein Cholesterin mehr gewinnen liess. Der grösste Theil der gelösten Substanz schied sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in weissen flockigen oder gallertartigen Massen aus, gemengt allerdings mit einzelnen krystallinischen Blättchen, welche das Ansehen des Cholesterins besassen. Eben so wenig, wie die Abscheidung von Cholesterin gelang auf diesem Wege die Reindarstellung der flockigen Substanz. Auch nach wiederholter Reinigung gab dieselbe stets noch die Reaktionen des Cholesterins. Ich musste daher vermuthen, dass dieser Substanz noch Cholesterin in beträchtlicher Menge beigeinacht sei.

Eine Trennung der beiden Substanzen gelang auf folgendem Wege: Ich führte dieselben in die Verbindungen mit Benzoesäure über, indem ich sie mit der 4fachen Menge Benzoesäure im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 200° erhitze. Die so gebildeten Benzoesäure-Aether sind selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich und können daher von dem unverbunden gebliebenen Theile des Cholesterins u. s. w. leicht getrennt werden. Ich erhielt dieselben so als ein schwach bräunlich gefärbtes, krystallinisches Pulver.

Dieses Krystall-Pulver wurde in Aether gelöst und die Lösung der langsamem Verdunstung überlassen. Es schieden sich zwei verschiedene Arten von Krystallen aus. Die einen sind kleine, dicke, rektanguläre Tafeln; die andern bilden ein weisses, lockeres, aus feinen Nadeln zusammengesetztes Pulver. Letzteres liess sich von den tafelförmigen Krystallen abschlämmen. Jede der so getrennten Substanzen wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Die in Tafeln (bei rascher Ausscheidung in glänzenden rektan-

*) Vgl. Journ. f. prakt. Chem. CVII, S. 194. — Da das Vorkommen von Essigsäure im Fettschweiss der Schafwolle nachgewiesen ist, so ist möglich, dass auch Essigsäure-Cholesterin-Aether in dem löslichen Theil des Wollfetts sich findet.

gulären Blättchen) krystallisirende Substanz erwies sich als Benzoesäure-Cholesterin-Aether. Sie besass die gleiche Krystallform und den gleichen Schmelzpunkt, wie der aus reinem Cholesterin dargestellte Aether und lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben benzoesaurem Kalium reines, in den gewöhnlichen Formen krystallisirendes Cholesterin. Etwa die Hälfte des Aether-Gemenges schien aus dem Cholesterin-Aether zu bestehen.

Es ist dadurch bewiesen, dass auch der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts beträchtliche Mengen von Cholesterin enthält; daselbe kann darin nur in Form von zusammengesetzten Aethern enthalten sein.

Der zweite, in feinen Nadeln krystallisirende, Benzoesäure-Aether lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge benzoesaures Kalium und einen Alkohol, welcher aus Aether oder Aceton in Nadeln krystallisiert, aus der Lösung in Weingeist in Flocken oder gallertartigen Massen von eigenthümlichem Aussehen sich ausscheidet. Derselbe war, wie die damit angestellten Reaktionen ergaben, frei von Cholesterin.

Weitere Mittheilungen über die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Substanz, sowie über die im Wollfett enthaltenen Säuren behalte ich mir vor.

Zürich, landw. Laboratorium des Polytechnikums.

295. E. Mulder: Vorlesungsversuche mit dem Thermo-analysator.
(Eingegangen am 13. Decbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Früher*) haben wir volumetrische Vorlesungsversuche gegeben, und Electricität war das Mittel, um auf einfache Weise in Proberöhren Körper, wie Kohlenstoff und Schwefel, zu entzünden; Metalle, wie Eisen, zu glühen, die Zersetzung von Salzsäuregas, Phosphorwasserstoff u. s. w. zu bewirken. Auch wurde eine einfache Einrichtung getroffen, um volumetrisch Kohlensäure mit Kohlenstoff zu reduciren zu Kohlenoxyd. Bei diesen Versuchen war Electricität die Quelle zur Wärme. Es ist jedoch einleuchtend, dass Wärme — auf einfacher Weise zu bekommen — zweckmässiger sein würde für solche volumetrische Experimente.

Der Thermo-analysator**) nun hat zum Zweck, mit Wärme die verschiedensten volumetrischen Versuche zu machen. *A* (siehe die Abbildung) ist eine Quecksilberwanne, *b* eine metallene Röhre,

*) Z. f. Ch. XIV, 1, 2 und 312. Ausführlich sind die betreffenden Experimente mitgetheilt in die „Scheikundige Aantecheningen“ door E. Mulder. II. 193.

**) Scheikundige Aantecheningen II, 217; Z. Ch. XIV, 4.