

stehen bei der Verseifung unter Druck 22,40 g Cholesterin und diese würden 15,13 g Jod addiren. Verseifen wir nun 100 g des Extractes E_I unter Druck, so würden wir nach den vorhergehenden Angaben erhalten $54 + 22,4 = 76,4$ g Cholesterin und diese würden 51,61 g Jod addiren können. Die Jodzahl des so erhaltenen Extractes E_{II} würde alsdann

sein müssen $\frac{51,61 \cdot 100}{76,4} = 67,50$. Durch das Experiment

ist dieselbe gefunden worden zu 67,56. Führen wir die Rechnung unter Zugrundelegung der Jodzahl 66,61 durch, so finden wir, dass aus 100 g des Extractes E_I entstehen insgesamt $55,53 + 21,64 = 77,17$ Cholesterin (oder richtiger ein Körper mit der Jodzahl 66,61); diese absorbiren 51,40 g Jod und die Jodzahl des Extractes E_{II} ergibt sich zu $\frac{51,4 \cdot 100}{77,17} = 66,74$ anstatt 67,56. Die Differenz zwischen

Rechnung und Versuch ist in letzterem Falle also 0,82 Proc. der Jodzahl. Es ist klar, dass, wenn wir die Jodzahl des in E_I befindlichen Esters aufstellen, unter der Bedingung, dass mit der Säure ein Alkohol verbunden ist, dessen Jodzahl 66,61 ist, diese Jodzahl nur um ein sehr Geringes von der des Cholesterinesters 33,1 differiren wird, so dass wir unbedenklich den Fehler vernachlässigen können. Die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung ist so auffällig, dass die Annahme eines ungesättigten Körpers, der dasselbe oder nahezu dasselbe Molekulargewicht hat wie Cerotinsäurecholesterinester, und die weitere Anwesenheit des unverbundenen Alkohols in Extract E_I gerechtfertigt erscheinen muss. Zu den Beziehungen, welche die Jodzahlen des ursprünglichen Wollfettes = 23 und diejenigen der Extracte E_I bezieh. E_{II} erkennen lassen, sei Folgendes bemerkt: Die Jodzahl des ursprünglichen Wollfettes setzt sich zusammen aus der Jodabsorption des freien Cholesterins, zweitens derjenigen des Oelsäurecholesterinesters und drittens der übrigen Fettsäurecholesterinester. Die Jodzahl des Laurinsäureesters z. B. liegt bei 45,6, die des Palmitinsäureesters bei 41,3, die des Oelsäureesters bei 79,5, die des Cerotinsäureesters bei 33,1, die des freien Cholesterins 68,28. Bei der Höhe der Jodzahl des freien Cholesterins und des Oelsäurecholesterinesters müsste, wenn grössere Mengen dieser beiden Körper im ursprünglichen Wollfett vorhanden wären, die Jodzahl desselben viel höher liegen. Es scheint demnach, dass in der Hauptsache das Cholesterin gebunden an Fettsäuren auftritt. Wie aus den vorher aufgeführten Jodzahlen einiger Fettsäureester des Cholesterins zu ersehen, fällt mit der Erhöhung des Molekulargewichts der Säure die Jodzahl bedeutend ab; da ferner Oelsäure, wie festgestellt wurde, nur in sehr geringer Menge in den Fettsäuren II vorhanden ist, so werden die im Wollfett enthaltenen Ester in der Hauptsache Verbindungen von Fettsäuren mittleren Molekulargewichts, vielleicht von der Palmitinsäure aufwärts, darstellen, während niedere Fettsäureester wie der Laurinsäureester mit der Jodzahl 45,6, Capronsäureester mit der Jodzahl 53,8 und Buttersäureester mit der Jodzahl 57,2 nur in sehr geringer Menge vorhanden sein dürften. Dafür, dass das Cholesterin im ursprünglichen Wollfett in der Hauptsache gebunden sein muss, spricht auch die nach der Verseifung des Wollfettes entstehende beträchtliche Erhöhung der Jodzahl des Extractes E_I .

Wie hier unter Benutzung der Jodzahl, habe ich früher an den Verseifungszahlen der Verseifungen am Rückfluss-

kühler und unter Druck unter Bezugnahme auf die gewichtsanalytische Bestimmung der nach beiden Verseifungsarten zu gewinnenden Acetonextracte die gleiche Uebereinstimmung, so weit es die Genauigkeit der Methoden ermöglichte, zwischen Versuch und Rechnung nachzuweisen vermocht, wobei dieselbe Annahme der Anwesenheit von Cerotinsäurecholesterinester gemacht wurde. Auch im vorliegenden Falle, mit Hilfe eines Verfahrens, dessen Exactheit jedenfalls, soweit die Jodtitration in Betracht kommt, von keiner Seite angefochten werden kann, habe ich diese Annahme von Neuem durch den Versuch bestätigt gefunden: nämlich, dass der Extract E_I , erhalten nach der Verseifung am Rückflusskühler, wesentlich freies Cholesterin und schwerverseifbare Ester desselben mit einer hochmolekularen Fettsäure enthält, während Extract E_{II} , erhalten aus E_I durch die Verseifung unter Druck, im Wesentlichen aus Cholesterin bezieh. einem diesem nahestehenden Alkohol besteht. Einem blinden Spiel des Zufalls wird man diese Uebereinstimmung wohl kaum zuschreiben dürfen, namentlich unter Berücksichtigung des Umstandes, dass bei der quantitativen Verseifung des Extractes I unter Druck die Verseifungszahl 32,45 erhalten wird, während unter Zugrundelegung der aus der Jodzahl erschlossenen Zusammensetzung des Extractes I, der danach aus 44,5 Proc. Cerotinsäurecholesterinester und 55,5 freiem Cholesterin besteht, die erhaltene Verseifungszahl sein müsste 32,61. Wenn ich mich auch vor der Hand von diesen Ergebnissen zu weitergehenden Schlüssen nicht verleiten lassen möchte, so ist jedenfalls, ganz abgesehen davon, ob der fragliche Ester in Extract E_I wirklich Cerotinsäurecholesterinester ist, oder ob vielleicht der Ester einer anderen Säure mit einem anderen ungesättigten Alkohol von gleich hohen Molekulargewichten nachzuweisen sein wird, aus diesen Resultaten zu entnehmen, dass die Methode der fractionirten Verseifung, mit Hilfe welcher die einzelnen Gruppen zu erhalten sind, nicht jene von anderer Seite vermeintlich auftretende tiefergehende Zersetzung der im Wollfett enthaltenen Körper herbeiführt. Wenn solche Vorgänge in Wirklichkeit stattgefunden hätten, so ist die in zwei ganz unabhängigen Fällen mit Hilfe total verschiedener Reactionen und Untersuchungsmethoden erreichte Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung zum mindesten höchst beachtenswerth. Näher auf die Controverse einzugehen, liegt ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Untersuchung. Eingehender werde ich bei Besprechung der von mir bereits angekündigten⁵ und theilweise beendeten Versuche über quantitative Verseifung unter Druck höhermolekularer Fettsäureester darauf zurückkommen. Ich möchte aber (namentlich unter Bezugnahme auf die oben citirte Arbeit von *Henriques*), nachdem nun seit längerer Zeit in den die Verseifung des Wollfettes behandelnden Arbeiten anderer Autoren immer von Neuem Zersetzungen, Spaltungen, Oxydationen u. s. w. als diejenigen Reactionen hingestellt werden, welche die Verseifung des Wollfettes in quantitativer Richtung unmöglich machen, doch die Frage aufwerfen: Wie finden die Zersetzungen statt, an welchen Körpern ist die zersetzende Wirkung des alkoholischen Kalis als möglich denkbar? Es liegt mir vollständig fern, jetzt diese Fragen abschliessend beantworten zu wollen. Aber in keiner der

⁵ D. p. J. 1896 301 114 u. ff.