

citirten Arbeiten ist auch nur annähernd genügendes experimentelles Material vorzufinden, welches zu einer Entscheidung über wirklich eingetretene Spaltungen u. s. w. heranzuziehen wäre. Im Wollfett sind, das ist bis jetzt unzweifelhaft nachgewiesen, neben freien Fettsäuren nur Fettsäureäther ungesättigter Alkohole und freie Alkohole⁶ vorhanden. Von mir wurde festgestellt,⁷ dass Oelsäure und Cholesterin bei der Behandlung mit alkoholischem Kali unter Druck nennenswerthe Mengen von Aetzkali nicht beanspruchen; und wie ich jüngst⁸ gezeigt habe, hat der Cerotinsäurecholesterinester bei der Verseifung am Rückflusskühler und unter Druck durchaus das erwartete Verhalten erkennen lassen. Es kommen bei Erörterung der obengestellten Fragen nur drei Körpergruppen: Fettsäuren und ungesättigte Alkohole, nebst deren Ester in Betracht. Welche spezifische Wirkung des alkoholischen Kalis bei den Versuchsbedingungen, unter denen die Druckverseifungen stattfinden (2,5 bis 3 at Druck), auftreten soll, ist nur schwierig discutirbar. Denn, wenn wir die Reductionswirkung des alkoholischen Kalis, welche dieses z. B. auf Nitrokörper ausübt, heranziehen wollen, so wäre für die vorliegenden Körpergruppen schwer zu sagen, wie sich diese äussern sollte. Auch ein polymerisirender Einfluss des Kalis auf das abgespaltene Cholesterin, ebenso wie die Annahme von Condensationen zwischen dem Cholesterin und dem Oxydationsproduct des Alkohols, dem Aldehyd, der vielleicht entsteht, oder endlich gar eine wasserentziehende Eigenschaft des alkoholischen Kalis annehmen zu wollen, die das Cholesterin in einen Kohlenwasserstoff überführen könnte, sind sämmtlich Hypothesen, die dem Charakter der Wirkungsweise dieses Agens entschieden widersprechen. Um endlich noch kurz auf die Farbe des Verseifungsgemisches zu kommen, die als Kriterium für eingetretene Zersetzungen mit angeführt wurde, so führe ich nur an, dass die reinen Ester bei der Verseifung am Rückflusskühler farblose Lösungen geben und dass bei der Druckverseifung jene weingelbe Farbe des Verseifungsgemisches erscheint, die farbloses alkoholisches Kali allein bei dieser Behandlung ebenfalls erkennen lässt. Jedenfalls sind es andere Körper, die die Farbe des verseiften Wollfettes beeinflussen, nicht Zersetzungsproducte, die bei gewöhnlicher Verseifung eines Esters bis jetzt von keiner Seite als Nebenreactionen beobachtet wurden, da sonst die mathematische Behandlung des Verseifungsprocesses, wie ihn *Nernst* im dritten Buche seiner theoretischen Chemie bespricht, zu ganz anderen Ergebnissen geführt haben würde, als sie mit Hilfe der daselbst verwendeten Differentialgleichung in so vorzüglicher Uebereinstimmung gefunden worden sind. Die mathematische Behandlung dieser Frage auch auf höhere Fettsäureester auszudehnen, ist sehr wohl möglich; gerade die theoretische Behandlung des Verseifungsprocesses zeigt deutlich genug, dass zum Zustandekommen einer vollständig verlaufenden Reaction bei der Verseifung höherer Fettsäureester nur die Anwendung höherer Temperatur und eventuell höheren Druckes bis zum vollständigen Verbrauch der einen Molekülgattung, hier des Esters, führen wird. Gerade die *Reicher'sche*

Arbeit⁹ (welche *Henriques*¹⁰, wie er selbst sagt, absichtlich nicht zum Vergleich heranzieht), welche die Frage nach der Veränderlichkeit der Reactionsgeschwindigkeit mit der Natur des Esters und der Base studirt, hat ergeben, dass die Ester eine um so geringere Reactionsgeschwindigkeit besitzen, je grösser die Anzahl der in ihnen enthaltenen Atome ist. Die *Reicher'schen* Versuche erstrecken sich aber nur auf die ersten Glieder der homologen Reihen der Fettsäuren und einwerthigen Fettalkohole. Ist bei diesen schon eine stets wachsende Abnahme der Reactionsgeschwindigkeit in beträchtlichem Maasse wahrzunehmen, so wird bei den im Wollfett befindlichen Estern höherer Alkohole und hochmolekularer Fettsäuren diese noch mehr sinken, so dass die Beschleunigung der Reaction durch Wärmezufuhr erreicht werden muss, eventuell unter Erhöhung des Druckes die Vollendung des Umsatzes herbeizuführen ist. Das Studium der kalten Verseifung an Aethylestern kömmt hier nicht in Betracht, da wir es mit diesen Körpern im Wollfett gar nicht zu thun haben — die anderen von *Henriques* am Wollfett und Lanolin angestellten Vergleichsversuche zwischen kalter und warmer Verseifung zeigen höchstens noch, dass die kalte Verseifung zur Bestimmung der Verseifungszahl des Wollfettes schon deshalb nicht verwendbar ist, weil sich das Ende des Versuches erst nach 2 bis 3 Tagen einstellt. Die von *Henriques* als Beleg für die vorzügliche Uebereinstimmung der Zahlen bei kalter Verseifung angeführten Werthe zeigen, wie es mir scheint, nicht eine besonders hervorzuhebende Uebereinstimmung: bei Lanolin zum Beispiel nach 2 Tagen 87,49, nach 3 Tagen 90,94, und ich betone, dass solche Differenzen, wie bei der warmen Verseifung des Lanolins von *Henriques* erhalten worden sind, 89,02, 98,51, 94,28, einfach auf ungenaue Beobachtung zurückgeführt werden müssen, da im Uebrigen von sechs Versuchen vier annähernd übereinstimmen: 89,02, 90,65, 89,12, 88,71. Diese stimmen sogar noch besser als die beim Lanolin nach kalter Verseifung erhaltenen, denn nach 2 Tagen zeigt es 87,49, nach 3 Tagen 90,94. Ich komme indessen auf diese letzte Arbeit von *Henriques* später zurück.

Als Resultat der vorstehenden Untersuchung fasse ich Folgendes zusammen:

Im Wollfett sind neben den Fettsäuren fast nur ungesättigte Körper vorhanden. Sind letztere Alkohole, so deutet die dem Cholesterin sich nähernde Jodzahl derselben auf die Anwesenheit des letzteren hin. Die von mir nachgewiesene Anwesenheit zweier Körper in der aus Extract II durch Umkrystallisiren gewonnenen weissen Substanz vom Schmelzpunkt 127° lässt die Anwesenheit des bereits von *Schulze* (loc. cit.) nachgewiesenen Isocholesterins vom Schmelzpunkt 137° sehr wahrscheinlich werden. Gesättigte höhere Alkohole können deshalb nicht vorhanden sein, weil diese, wie ich am Cerylalkohol ausprobiert habe, von den sämmtlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer aufgenommen werden, während diese aus Wollfett erhaltenen sehr leicht löslich sind; zweitens aber gibt die Jodzahl selbst den Hinweis auf die Abwesenheit erheblicher Mengen solcher Körper. Endlich lassen die Beziehungen, die aus der Jodzahl der verschiedenen Körpergruppen in vorstehender Untersuchung abgeleitet wurden, erneut erkennen, dass bei den Ver-

⁶ *Schulze*, *Zeitschrift für Chemie*, 1870; *Journal f. pr. Chemie* 1873 S. 163 und 453.

⁷ *D. p. J.* 1896 299 233 bis 256.

⁸ *D. p. J.* 1896 301 190.

⁹ *Liebig's Annalen*, 1885 S. 257.

¹⁰ *Zeitschrift für angew. Chemie*, 1896 S. 423.