

als sicher zu betrachten sein. Für diese Reaction rechnet Hr. Berthelot aber nur 41400° oder etwa 31000° zu wenig.

Dass man demnach die Mehrzahl der von Berthelot mitgetheilten Resultate thermochemischer Natur, welche auf die Bildung der Stickstoffoxyde fussen, mit grossem Misstrauen betrachten muss, ist die nothwendige Folge der in seinen Fundamentalgrössen enthaltenen grossen Irrthümer.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1872.

135. W. Loebisch: Zur Kenntniss des Cholesterins.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Das Cholesterin ist, wie Versuche lehrten, einer Oxydation durch Chromsäure fähig, als deren Produkt eine schwache Säure erhalten wird, die vermöge ihrer Zusammensetzung eine einfache Beziehung zu den Säuren der Galle annehmen lässt. Man erhält sie, wenn man Cholesterin (am besten in Partien von etwa 30 Gramm) mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure (1 Cholesterin : 5 Kaliumbichromat : 10 Schwefelsäure : 20 Wasser) in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler etwa 12 Stunden im Sieden erhält. Nach dieser Zeit trennt man die grüne Flüssigkeit von den klümprich gewordenen Massen, und kocht diese mit einem erneuerten Oxydationsgemisch noch einmal so lange. Während der Oxydation bemerkt man einen auffallenden Geruch nach den sogenannten Obat-äthern, einen Geruch, der in das Destillat übergeht, wenn man die Operation in einer Retorte mit Kühler ausführt. Nunmehr besitzt man ein schmutzig grünes Rohprodukt, welches eine gewisse Menge Chromoxyd hartnäckig zurückhält und von dem es nur so befreit werden konnte, dass man es mit concentrirter Salzsäure, in dickwandigen Flaschen verschlossen, im Wasserbade mehrere Stunden erhitzte. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt filtrirt, das an den Wänden der Flaache Haftende losgelöst, und nachdem die ganze nunmehr grau-weiße Masse gut mit Wasser gewaschen war, mit verdünntem warmem Ammoniak behandelt. In diesem löst sie sich mit Hinterlassung eines kleinen Rückstandes von allenfalls der Oxydation entgangenem Cholesterin und etwas Chromoxyd leicht auf, und aus der filtrirten Flüssigkeit fällen sie verdünnte Säuren ($\text{SO}_4 \text{H}_2$, HCl) in fast farblosen, gelatinösen Flocken. Um sie weiter zu reinigen, benutzt man ihre Löslichkeit in Aether, bringt Alles in eine Flasche, und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug durch ein trockenes Filter filtrirt, hinterlässt beim Verdunsten einen dickflüssigen, nur schwach gefärbten Syrup; beim andauernden Erwärmen desselben auf dem Wasserbade

hinterbleibt endlich eine amorphe Masse vom Aussehen des arabischen Gummis, die beim Zerreiben, wobei sie sehr elektrisch wird, ein weißes Pulver giebt. Man besitzt in ihr eine Verbindung von schwach-saurem Charakter, die nicht identisch mit einem der schon bekannten Oxydationsprodukte des Cholesterins ist. Es gelang nicht, sie kry-stallisirt zu erhalten. Sie giebt beim Erwärmen mit grösseren Was-sermengen eine etwas trübe Lösung, die bei einiger Concentration schleimig wird und allmählig wieder gummiartig eintrocknet. Sie ist äusserst löslich in Alkohol, Aether und in warmer Essigsäure. Die wässerige Lösung schäumt wie eine Saponinlösung. Von einer Spur einer Mineralsäure wird sie sofort wieder weissflockig gefällt. Aether entzieht dieser wässerigen Lösung die Säure erst dann, wenn sie an-gesäuert wurde. Beim Erhitzen mit einer Lösung von übermangan-saurem Kali ändert sich die Farbe nicht. Mit Trommer'scher Kupferlösung erhitzt, erfolgt keine Reduction. Sie giebt eine der Pettenkofer'schen Gallensäure-Reaction ähnliche, indess nicht rein rothe, sondern rothbraune Färbung. Ihr Geschmack ist anfangs un-bedeutend, hinterher bitterlich süß.

Beim Erhitzen auf einem Platinblech schmilzt sie wie ein Harz, giebt einen mit leuchtender Flamme entzündlichen Dampf und hinter-lässt eine glänzende leicht verbrennliche Kohle.

Die bei 120° C. getrockneten Substanzen verschiedener Bereitung wurden mit folgendem Resultate analysirt:

			$C_{24}H_{40}O_6$
C	68.00	67.62	67.92
H	9.95	10.00	9.48

Die hier berechnete Formel $C_{24}H_{40}O_6$ ist die einzige, die noch am nächsten zu der Zusammensetzung einiger Salze stimmt, welche ich dargestellt habe. Da auch diese Verbindungen alle nur amorphe Niederschläge sind, die sich schwierig auswaschen lassen, die überdies im Wasser nicht ganz unlöslich sind, sich, wie es scheint, bei längerer Behandlung mit demselben theilweise zersetzen, und darum nichts übrig blieb, als sie durch Pressen zwischen Leinwand und Papier von der Flüssigkeit zu befreien, so sind die gefundenen Zahlen nicht scharf, allein sie reichen doch hin, die gegebene Formel zu stützen.

Die Verbindungen mit Baryum, Calcium und Silber, deren Zahlen unten folgen, wurden dargestellt durch Fällung der mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellten ammoniakalischen verdünnten Lösung der Säure mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und salpetersaurem Silber. In allen drei Fällen entstehen farblose, thonerdeartige voluminöse Niederschläge, die durch feine Leinwand filtrirt, nachgewaschen und dann gepresst wurden. Getrocknet und zerrieben bilden sie dann weisse, kreideartige Pulver. Im Tiegel erhitzt, verglimmen die Salze

unter Verbreitung eines an die trockenen Destillationsprodukte des Ricinusöls erinnernden Geruches. Die Silberverbindung ist ziemlich lichtbeständig und färbt sich erst beim Trocknen in der Wärme etwas bräunlich.

Für die Analyse wurde die Baryum- und Calciumverbindung verschiedener Darstellungen bei 120° C., die Silberverbindung bei 100° C. getrocknet, da sich die letztere, höher erhitzt, beträchtlicher färbte. Die erhaltenen Zahlen waren:

$\underline{C_{24}H_{24}BaO_6}$			
C	51.53	51.12	50.90
H	6.81	6.90	6.38
Ba	24.50	24.81	25.20

$\underline{C_{24}H_{24}CaO_5}$			
C	62.33	62.32	
H	8.22	8.57	
Ca	8.65	9.08	

$\underline{C_{24}H_{24}Ag_2O_5}$			
C	45.14	45.24	
H	5.94	6.29	
Ag	33.85	34.74	

Die Formel $C_{24}H_{40}O_6$ der neuen Säure weist auf einen nahen Zusammenhang derselben mit der Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ hin. Sie könnte, da sie sich von der letzteren bloß durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff unterscheidet, als Oxycholalsäure bezeichnet werden. Leider sind von der Cholalsäure keine irgendwie charakteristischen Zersetzungsprodukte bekannt, um auch die Oxycholalsäure auf ähnliche zu untersuchen. Eine Behandlung der Oxycholalsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung lässt ihre Zusammensetzung unverändert, sie hat nur den Erfolg, dass, wenn die Lösung der Säure noch etwas gefärbt war, sie völlig entfärbt wird und hierauf eine völlig weisse Ausscheidung der Säure mit Salzsäure giebt, so dass man eine noch etwas unreine Säure durch dieses Verfahren reinigen kann. Dampft man eine Lösung der Säure in überschüssiger Kalilauge in einer Silberschale ein, so trennt sich bei einer gewissen Concentration das Kalisalz krümelich seifenartig von der Flüssigkeit, mit einem Ueberschuss von Kali weiter erhitzt, tritt nur ausserordentlich träge eine Oxydation ein, die mit einem Zerfall in secundäre Zersetzungsprodukte endigt. Es entweichen brennbare Gase, ein Theil der Substanz wird braunflockig und unlöslich, und die Schmelze enthält nur niedere Fettsäuren. —

Wie mir Hr. Professor Hlasiwetz mittheilte, verhält sich nach seinen Erfahrungen die Cholalsäure gegen nascirenden Wasserstoff und schmelzendes Aetzkali ebenso.

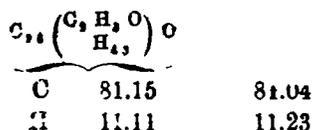
In dem saueren Destillat, welches man erhält, wenn man die Oxydation des Cholesterins mit Chromsäure in einer Retorte vornimmt, befinden sich mehrere niedere Fettsäuren, die genau zu trennen und zu bestimmen, bei der verhältnissmässig kleinen Menge, die mir zur Verfügung stand, nicht gelang. —

Die Analysen der daraus dargestellten Baryt- und Silberverbindungen machen ein Gemisch von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure wahrscheinlich.

Nicht nur das Cholesterin, sondern auch die Oxycholalsäure giebt bei der Oxydation diese Säuren.

Man hat sich in der Ansicht ziemlich geeinigt, das Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ sei ein Alkohol. Ich habe versucht, den Wasserstoff der demzufolge darin vorhandenen HO-Gruppe durch Acetyl zu ersetzen.

Acetylcholesteryl. Cholesterin wurde mit Acetylchlorid zuerst in einem Kölbchen mit Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt, dann die Flüssigkeit in eine Röhre eingeschmolzen und die Reaction im Wasserbade zu Ende geführt. Nachdem hierauf das überschüssige Chlorid durch Verdunsten entfernt war, wurde der Rückstand in siedendem Weingeist aufgenommen. Während des Abkühlens der noch heiss filtrirten Lösung bildeten sich bald sehr hübsche kleine, farblose, oft zu Gruppen verwachsene Nadelchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren schon völlig rein waren. Sie schmolzen bei $92^{\circ} C.$ und zeigten im *Vacuum*, über Schwefelsäure getrocknet, genau die von der Formel des erwarteten Acetylcholesteryls geforderte Zusammensetzung:

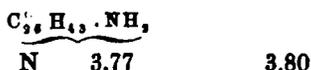


Cholesterylamin. Cholesterin lässt sich, wie man durch Planer*) weiss, mit PCl_5 leicht in ein Chlorid $C_{26}H_{43}Cl$ verwandeln. Ich habe bei einer Wiederholung des Versuchs seine Angaben völlig bestätigt gefunden und das Produkt dadurch, dass ich es

*) Annal. Chem. Pharm. CXVIII, S. 25.

mit einer gesättigten weingeistigen Ammoniaklösung in einer verschlossenen dickwandigen Flasche 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzte, in das correspondirende Amid verwandelt. Dasselbe fand sich schon zum grössten Theile ankrystallisirt in dem Gefässe und liess sich aus heissem Alkohol sehr leicht umkrystallisiren. Es erscheint in der Form irisirender kleiner Blättchen, die bei 104° C. schmelzen und hierbei eine sehr auffällige, bläulich violette, dem Edlopal ähnliche Fluorescenz zeigen. Eine ganz ähnliche Erscheinung bietet auch das Chlorcholesteryl dar.

Es genügte eine genaue Bestimmung des Stickstoffs (nach Dumas) zur Controle der Formel



Man hat demnach nunmehr die folgende Reihe von Cholesterin-Abkömmlingen:

$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{OH}$	Cholesterin,
$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{ONa}^*)$	Natriumcholesterylal,
$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$	Acetylcholesteryl,
$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{Cl}$	Chlorcholesteryl,
$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{NH}$	Cholesterylamin.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

136. Victor Meyer und O. Stüber: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Einige Zeit nach dem Erscheinen unserer Abhandlung über die Nitroverbindungen der Fettreihe (diese Berichte V, S. 399) erfuhren wir durch eine, dem Einen von uns seitens des Herrn Prof. Kolbe freundlichst übersandte Zuschrift, dass Dieser sich ebenfalls mit Untersuchungen über die Nitroverbindungen der Fettreihe beschäftigt. Dem Schreiben war der Separatabdruck einer vorläufigen Mittheilung aus einem demnächst erscheinenden Hefte des Journals für praktische Chemie beigelegt, aus welcher hervorgeht, dass Herr Prof. Kolbe diese Untersuchungen in Gemeinschaft mit fünf Schülern fortführt, und da dieselben zum Theil Verbindungen betreffen, die wir ebenfalls bereits dargestellt hatten und andern Theils darzustellen eben beschäftigt sind, so erlauben wir uns, das seither von uns Festgestellte schon jetzt zur Kenntniss zu bringen.

*) Lindenmeyer, J. pr. Chem. XC, S. 321.