

Der alkoholischen Lösung wurde eine erste Krystallisation entnommen (0.16 g); ebenfalls reiner Salmiak:

Gef. Procente: Pt 43.80

Die alkoholische Mutterlauge hinterliess 0.09 g Substanz; die hieraus in Freiheit gesetzte Base gab bei der van Romburgh'schen Reaction keine Krystallabscheidung. Es können somit nur ganz minimale Mengen von Methylamin gebildet worden sein.

Die verdünnte wässrige Lösung der Kalischmelze lieferte mit Essigsäure und Jodkalium eine ziemlich schwache Salpetrigsäure-reaction. Mit Essigsäure angesäuert entwickelte dieselbe keine rothen Dämpfe, wohl aber nach kurzer Zeit, als jetzt verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde, und sofort in grosser Menge beim Zutröpfeln von concentrirter Schwefelsäure.

Nachdem in einem Theile der ursprünglichen Lösung alle Stickstoffverbindungen durch Reduction mit Zinkstaub und Kali zerstört waren, gab mir Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine mit Sicherheit nachgewiesene Menge Ameisensäure.

Dieses Verhalten ist nicht dasjenige eines Gemenges von Formiat und Nitrat: eine nahezu kalt gesättigte Lösung von beiden Salzen verträgt, bei ganz langsamer Hinzufügung, ein halbes Volum concentrirter Schwefelsäure, bevor sich Oxydation einstellt.

Leiden, 13. Februar 1896.

85. St. von Bondzynski: Ueber das Cholesterin der menschlichen Faeces.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Faeces gesunder Menschen habe ich einen Körper gefunden, welcher zu der Gruppe des Cholesterins gehört, dessen Eigenschaften aber von allen bekannten Gliedern der Gruppe so stark abweichen, dass wir es zweifelsohne mit einem bisher unbekannten Körper zu thun haben. Dieser Körper, den ich vorläufig Koprosterin nenne, ist kein zufälliger Bestandtheil der menschlichen Faeces und wird in denselben im Mittel in einer Menge von 1 g pro Tag ausgeschieden.

Der Körper wurde theils nach der üblichen Methode der Darstellung des Cholesterins erhalten, theils wurden die Alkaliseifen, da sie beim Ausziehen mit Aether leicht mit demselben emulsioniren, in Barytseifen umgewandelt und den trocknen mit Gyps vermengten Baryumsalzen der Fettsäuren das neue Cholesterin im Soxhlet'schen Apparat durch Aether entzogen. Das nach dem Verdunsten

des Aethers zurückgebliebene Oel erstarrte bald zu einem Krystallkuchen aus langen Nadeln.

Der Körper ist in Wasser und Alkalien unlöslich. Absoluter Alkohol löst ihn leicht in der Kälte. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther. Aus verdünntem Alkohol (85 pCt.) krystallisiert er wie aus anderen Lösungsmitteln in langen, feinen, biegsamen Nadeln. Zwei bis drei mal daraus umkrystallisiert zeigt er den constanten Schmelzpunkt 95—96° C. Er ist optisch aktiv und zwar dreht er die Polarisationsebene nach rechts. Seine specifische Drehung $[\alpha]_D$ ist = + 24°. Im lufttrockenen Zustande abgewogen verliert die Substanz bei 100° C noch 1.5 pCt. an Gewicht. Geringe Gewichtsverluste bei 100° C., die auf Feuchtigkeit zu beziehen sind, wurden noch nach dreiwöchentlichem Trocknen über Schwefelsäure beobachtet.

Die Elementaranalysen der bei 100° C. getrockneten Präparate ergaben:

	Gefunden		Ber. für	Ber. für das Cholesterin
	1.	2.	$C_{25}H_{44}O$	$C_{27}H_{46}O$
C	83.41	83.34	83.56	83.33
H	12.24	12.24	12.21	12.22

83.93 pCt.
11.91 »

Die verschiedenen Angaben über die Zusammensetzung des Cholesterins der Galle erfuhren eine Correctur durch Obermüller¹⁾, aus dessen Untersuchungen sich die Formel $C_{27}H_{46}O$ ergab. Die Zusammensetzung des Koprosterins weicht von dieser Formel um ein Geringes ab.

Es wurde noch ein Benzoylester des Koprosterins dargestellt. Derselbe entsteht wie derjenige des Cholesterins²⁾ beim Erhitzen des Koprosterins mit Benzoylchlorid auf 140° C. Er ist in Aether leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich. Aus Aether-Alkohol krystallisiert er in rechtwinkligen Tafeln, welche bei 114—115° C. schmelzen.

Die Elementaranalysen ergaben:

	Gefunden	Ber. für	Ber. f. d. Cholesterylbenzoat
		$C_{25}H_{43}O \cdot CO \cdot C_6H_5$	$C_{27}H_{45}O \cdot CO \cdot C_6H_5$
C	82.94	82.70	82.75
H	10.40	10.20	10.34

83.20 pCt.
10.30 »

Eine Bestätigung der aus den Elementaranalysen sich ergebenden Formel lieferte auch die Verseifung des Benzoylesters mit einer $\frac{1}{2}$ normalen alkoholischen Kalilauge.

Von 1 g des Benzoylesters wurden bei der Verseifung 20.1 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Lauge gebunden; berechnet für $C_{25}H_{43}O \cdot CO \cdot C_6H_5$ 20.3 ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Lauge.

Die Menge des bei der Verseifung abgespaltenen Koprosterins ergab sich

aus 1 g des Esters ca. 0.7905 g
berechnet für $C_{25}H_{43}O \cdot CO \cdot C_6H_5$. . 0.7758 g.

¹⁾ K. Obermüller, Z. f. physiol. Chem. 15, 37. ²⁾ l. c. S 42.

Von Cholesterin (Schmp. 145° C.) unterscheidet sich das Koprosterin besonders durch die Art des Krystallisirens, den Schmelzpunkt und durch die Richtung seiner Activität den polarisirten Strahlen gegenüber. Während das Cholesterin der Galle die Polarisationsebene nach links dreht, dreht das Koprosterin dieselbe nach rechts. Sein Benzoylester schmilzt ebenfalls bedeutend niedriger als das Cholesterylbenzoat (Schmp. 150—151°). Die charakteristischen Farbenreactionen des Chlorestersins giebt das Koprosterin auch, obwohl mit geringen Abweichungen. Seine chemischen Beziehungen zum Cholesterin dürfen nicht discutirt werden, ehe die Verschiedenheit der Zusammensetzung beider Körper durch die Untersuchung mehrerer Derivate des Koprosterins bestätigt wird. Dies sowie die Frage, ob der Körper ein Gallenbestandtheil ist oder etwa im Cholesterin der Galle seine Muttersubstanz hat, oder aber vielleicht nicht mit der Galle, sondern in den weiteren Darmabschnitten entleert wird, ist den weiteren Forschungen vorbehalten. Wir möchten hier nur noch bemerken — was eine gewisse Richtung unseren Vermuthungen giebt — dass wir in den Faeces neben dem Koprosterin die charakteristischen Krystalle des Cholesterins niemals beobachtet haben.

Heidelberg, Pharmakol. Institut.

86. Euthyme und Boris Klimenko: Ueber die Reaction der unterchlorigen Säure mit Chlorkobalt und Chlormangan.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Ballard¹⁾ beobachtete bei eingehender Untersuchung der Reaction von unterchloriger Säure mit verschiedenen Chlormetallen, unter Einwirkung dieser Säure auf COCl_2 und MnCl_2 , bei fortwährender Ausscheidung von Chlor das sich bildende Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd. Diese Reaction wiederholend, hatten wir zum Zweck, dieselbe näher kennen zu lernen, weshalb wir zuerst quantitative Bestimmungen der sich ausscheidenden Substanzen bei Zersetzung der unterchlorigen Säure mit Chlormetallen anstellten und bestimmte Quantitäten von Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd, sowie auch ein gewisses sich ausscheidendes Chlorquantum erhielten.²⁾

In Anbetracht der Zahlengrössen-Permanenz, die sich bei diesen Bestimmungen herausstellte, beschäftigten wir uns ferner damit, die Abhängigkeit dieser Grössen von vermehrten oder verminderten Mengen der hierzu genommenen Substanzen näher kennen zu lernen, wo-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 57, 225.

²⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. zu St. Petersburg. 27 (1) S. 189.