

Mithin enthält das Digitonin-Oxy-cholesterid

25.27% Oxy-cholesterin.

Eine zweite Analyse ergab: 25.23%.

Die Formel: $C_{54}H_{92}O_{28}$, $C_{27}H_{46}O_2$ fordert: 25.26% Oxy-cholesterin.

Hamburg, im April 1914.

213. J. Lifschütz: Zur Kenntnis der Cholsäure und deren Ursprungs.

[Vorbericht.]

[Eingegangen am 21. April 1914.]

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich in den »Berichten«¹⁾ eine Arbeit über »eine Farbreaktion auf Cholesterin durch Oxydation«; d. h. durch Überführung des Cholesterins in das Oxy-cholesterin, $C_{27}H_{46}O_2$. Die vollkommen identische Farbreaktion läßt sich mit Leichtigkeit auch bei der Cholsäure oder Galle hervorrufen.

Die einfachste Ausführungsform dieser Reaktion ist folgende:

Etwa 10 mg Cholsäure²⁾ werden in 2 ccm Eisessig gelöst. Bei etwa 90° werden 15—20 mg Benzoylsuperoxyd hinzugefügt, das Ganze 2—3-mal kurz aber heftig aufgeköcht und das Gemisch schnell abgekühlt. Läßt man nun in dieses Gemisch 6—8 Tropfen Schwefelsäure fallen, so färbt sich diese am Boden des Reagensglases sofort kirsch- bis violettrot, überschichtet von einem intensiv blauen oder blauvioletten Ring. Die darübergelagerte obere Schicht nimmt allmählich eine schön grüne Farbe an. Durchschüttelt man nunmehr das Gemisch, so färbt es sich entweder schön blau mit violetter Durchsicht im Lampenlicht oder auch rein grün: je nachdem eine unzulängliche oder überschüssige Menge von Benzoylsuperoxyd sich an der Reaktion beteiligt hat. Nach längerem Stehen färbt sich das Reaktionsgemisch, auch wenn es ursprünglich intensiv blau gefärbt ist, allmählich rein und tief grün.

Diese farbenreiche Reaktion zeigt auch — dem Farbenwechsel entsprechend — ein bänderreiches und wechselndes Absorptionsspektrum, welches ich wiederholt genau geschildert habe³⁾. Setzt man zum Reaktionsgemisch, auch wenn es intensiv blau gefärbt ist, einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so färbt es sich sofort rein und tief

¹⁾ B. 41, 252 ff. [1908].

²⁾ Von E. Merck, Darmstadt, unter der Bezeichnung »Acid. cholalicum cryst.« wiederholt bezogen.

³⁾ H. 50, 437; 53, 144 und 145 [1907]; Bio. Z. 48, 376—378 [1913]; B. 38, 1123 [1898].

grün unter entsprechender Umwandlung des Absorptionsspektrums. Es besteht jetzt in der Regel aus einem einzigen, tiefdunklen, scharfen und ziemlich breiten Streifen im roten Spektralfelde zwischen den Fraunhoferschen Linien C und d. Auf Zusatz von einigen Tropfen Chromsäure verschwindet auch die grüne Farbe, indem sich die Lösung mehr oder weniger gelb färbt und zeigt dann auch keine Spektralabsorption mehr.

Es gibt wohl kaum eine Reaktion, die den gemeinsamen Ursprung sonst von einander verschiedener Körper in prägnanterer Weise darzutun vermag, als die eben kurz geschilderte Farbreaktion der Cholsäure hinsichtlich ihres Ursprungs aus dem Cholesterin bzw. Oxy-cholesterin. Die Hauptreaktion, die Nebenreaktionen mit Eisenchlorid und Chromsäure, sowie sämtliche markant-charakteristischen Spektralabsorptionen dieser für Cholsäure neuen Reaktion stimmen vollständig und ohne jede Abweichung mit der gleichen Reaktion des Oxy-cholesterins überein, so daß hier für einen Zweifel über den Ursprung der Cholsäure kaum noch Raum übrig bleibt.

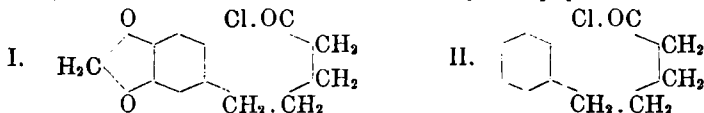
Verdünt man die mit Benzoylsuperoxyd in obiger Weise abgekochte und abgekühlte, farblose Cholsäurelösung mit etwa dem doppelten Volumen Wasser, so fällt ein schneeweißes, krystallinisches Pulver aus. Das Ergebnis der im Gange befindlichen Untersuchung dieser veränderten Cholsäure¹⁾, sowie die Frage, ob die Cholsäure durch unmittelbaren Abbau des Cholesterins selbst oder durch das Oxy-cholesterin hindurch entsteht, sollen in einem ausführlichen Bericht nach Abschluß der diesbetreffenden Untersuchungen erörtert werden.

214. W. Borsche und W. Eberlein: Über die Bildung von Ketonen durch spontane Salzsäure-Abspaltung aus Aryl-fettsäurechloriden. I.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 22. April 1914.)

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns die Beobachtung gemacht, daß sich das Chlorid der Tetrahydro-piperinsäure (I)



im Gegensatz zum Chlorid der einfachen δ -Phenyl-valeriansäure (II)

¹⁾ Im Gegensatz zur ursprünglichen Säure gibt die oxydierte Säure nicht mehr die bekannte Myliusche Furfurol-Schwefelsäure-Reaktion.