

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

(II. Abhandlung)

von

J. Mauthner und W. Suida.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1894.)

Zur Formel des Cholesterins.

Trotz der vielfachen Untersuchungen, denen das Cholesterin im Laufe der Zeit unterworfen wurde, ist die Unsicherheit bezüglich seiner Formel bis in die Gegenwart nicht in vollkommen zufriedenstellender Weise beseitigt worden. Nach den Untersuchungen von Reinitzer,¹ Obermüller² und uns³ kann es wohl kaum mehr zweifelhaft sein, dass der Kohlenstoffgehalt des Cholesterins einer Formel mit 27 Atomen Kohlenstoff entspricht, dass somit die älteren Ausdrücke: $C_{25}H_{42}O$, $C_{26}H_{44}O$ und $C_{28}H_{48}O^4$ nicht mehr haltbar sind. Diese letzteren sowie die Formel $C_{27}H_{46}O$ sind homolog und entsprechen dem allgemeinen Ausdruck $C_nH_{2n-9}OH$. Auch wir sind in unserer ersten Arbeit der Formel $C_{27}H_{46}O$ gefolgt, als es sich darum handelte, für eine Anzahl neuer Cholesterinderivate den passenden Ausdruck zu finden, obzwar sich uns schon damals mitunter Bedenken bezüglich der Richtigkeit dieser Auffassung aufdrängen konnten. In den Producten, welche wir bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Cholesterylchlorid und auf Cholesten erhielten, fanden wir, obwohl wir eine Addition und nicht eine Substitution annehmen mussten, stets weniger Wasserstoff, als zu erwarten

¹ Monatshefte für Chemie, IX, 425.

² Zeitschrift für physiol. Chemie, 15. Bd., S. 46.

³ Monatshefte für Chemie, XV, 85.

⁴ W. Heintz, Pogg. Ann., 79. Bd., S. 524.

war. Wir konnten uns jedoch diese Erscheinung ganz gut damit erklären, dass bei der Abspaltung von salpetriger Säure respective von Salpetersäure aus dem zunächst entstandenen complicirteren Additionsproduct gleichzeitig eine Oxydation unter Eliminirung von Wasserstoff eintreten kann. Aber auch bei den Analysen anderer Derivate fanden wir mitunter etwas zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff. Die Differenzen aber zwischen unseren analytischen Resultaten und den berechneten Zahlen, denen stets die Formel $C_{27}H_{45}OH$ für das Cholesterin zu Grunde gelegt war, erschienen uns zu gering, als dass wir uns für berechtigt gehalten hätten, jene Zweifel zum Ausdruck zu bringen. Durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche hat sich nunmehr das Beobachtungsmaterial wesentlich vermehrt. Es hat sich neuerdings gezeigt, dass gegenüber den berechneten Werthen neben ziemlich gut stimmenden oder etwas zu hohen Kohlenstoffzahlen ein erhebliches Minus an Wasserstoff gefunden wurde. Darum schien es uns geboten, so weit es thunlich ist, durch neue Analysen des Cholesterins selbst, sowie einiger ihm nahestehender Derivate, auf deren Reindarstellung die grösste Sorgfalt verwendet wurde, einige Klarheit in die vorliegende Frage zu bringen.

Bezüglich des Cholesterins liegen von verschiedenen Autoren Analysen vor, welche die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate lieferten:

	C	H
Chevreul ¹	83·97	11·88
Couerbe ¹	83·77	12·10
Marchand ¹	84·18	12·03
Gerhardt ²	83·9	11·8
Payen ³	83·84	11·84
Schwendler und Meissner ⁴	84·13	12·04
Zwenger ⁵	84·24	12·04

¹ Citirt nach Gmelin-Kraut, 7, 2093.

² Citirt nach Beneke, Ann. 122, 249.

³ Ann. de Chim. et de phys., 3^e sér. t. 1, p. 58 (Mittel aus drei Analysen).

⁴ Ann. 59, 109.

⁵ Ann. 69, 352.

	C	H
Heintz ¹	83·85	12·00
Heintz.....	83·89	12·19
Wislicenus und Moldenhauer ² ...	83·90	11·87

Die Analysen von Gobley,³ welche meist 85% Kohlenstoff und 11·6 Wasserstoff ergaben, sind hier nicht mit aufgeführt.

Die Berechnung ergibt für:

$C_{27}H_{46}O$	83·94 C und 11·92 H
$C_{27}H_{44}O$	84·37 C » 11·46 H.

Die Differenzen zwischen den am weitesten von einander abweichenden Kohlenstoffzahlen in den angeführten Analysen (83·77—84·24) betragen gegen $\frac{1}{2}\%$, diejenigen der Wasserstoffzahlen (11·80—12·19) gegen 0·4%. Unter zehn Analysen sind viermal die Kohlenstoffzahlen höher, ebenso oft die Wasserstoffzahlen niedriger, als der Formel $C_{27}H_{46}O$ entspricht. Die niedrigste Kohlenstoffzahl weicht von der nach der letzteren Formel berechneten Zahl um 0·17% ab, die höchste übertrifft diesen Werth um 0·3%.

Wir haben nun Gallenstein-Cholesterin nach wiederholter Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol der Analyse unterworfen. Ausser diesem Präparat kam noch ein Cholesterin zur Analyse, welches durch Verseifung von reinem Chloresterylacetat mit alkoholischer Kalilauge und neuerlichem wiederholtem Umkrystallisiren erhalten worden war (Analyse III). Das untersuchte Cholesterin zeigte den Schmelzpunkt von 147° C. Zur Analyse I wurde bei 110° C., zu II bei 130°, zu III bei 115° im Luftbade, zu den Analysen IV und V bei 125—130° im trockenen Wasserstoffstrom entwässertes Cholesterin verwendet. Die erhaltenen Werthe sind die folgenden:

¹ Pogg. Ann. 79, 524. Ann. 76, 366. (Die zweite Analyse bezieht sich auf destillirtes Cholesterin.)

² Ann. 146, 175. (Aus dem Dibromür zurückgewonnenes Cholesterin.)

³ s. Gmelin-Kraut 7, 2093.

- I. 0·2507 g gaben 0·2762 g Wasser und 0·7728 g Kohlensäure.
 II. 0·2803 g gaben 0·8637 g Kohlensäure.
 III. 0·2583 g gaben 0·2742 g Wasser und 0·7956 g Kohlensäure.
 IV. 0·2406 g gaben 0·2566 g Wasser und 0·7421 g Kohlensäure.
 V. 0·2478 g gaben 0·2641 g Wasser und 0·7634 g Kohlensäure.

Für 100 Theile:

	Gefunden					Berechnet für	
	I	II	III	IV	V	$C_{27}H_{46}O$	$C_{27}H_{44}O$
C	84·07	84·04	84·00	84·12	84·02	83·94	84·37
H	12·24	—	11·79	11·85	11·84	11·92	11·46

Gegenüber dem für $C_{27}H_{46}O$ berechneten Kohlenstoffgehalt finden wir demnach ein äusserst geringes Plus, wogegen der Wasserstoff bis auf einen Fall etwas zu niedrig gefunden wurde. Diese Differenzen gegenüber den theoretischen Zahlen sind an und für sich nur minimale, und man würde sich gewiss nicht zu der Vermuthung geführt sehen können, dass dem Cholesterin eine andere Formel als $C_{27}H_{46}O$ zukomme, wenn nicht die sofort zu besprechenden und leichter zu handhabenden Abkömmlinge desselben bei den Analysen zu deutlicheren Ergebnissen geführt hätten. Es ist offenbar, dass das Cholesterin selbst zur Entscheidung einer solchen Frage, wie es der Mehr- oder Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff in einem so grossen Molekül ist, nicht eben am geeignetsten ist. Es enthält Krystallwasser, dessen Bestimmung schon zu Differenzen geführt hat.¹ Um die letzten Reste des Wassers mit Sicherheit zu entfernen, ist Erwärmung auf höhere Temperatur erforderlich. So hat Heintz² beobachtet, dass Cholesterin, nachdem es über Schwefelsäure schon den grössten Theil seines Wassers abgegeben hatte, bei 125—130° C. nicht un-

¹ S. Schwendler und Meissner, Ann. 59, 107 und Heintz, Pogg. Ann. 79, 524.

² L. c.

erheblich noch an Gewicht verlor. Die Einwirkung höherer Temperaturen bei Luftzutritt scheint jedoch nicht gleichgiltig zu sein. Heintz¹ hat gefunden, dass ein durch Destillation aus dem Cholesterin erhaltener Kohlenwasserstoff an der Luft Sauerstoff anzieht. Ein solcher Vorgang, der bei einem den Terpenen oder Naphtenen, oder auch beiden Gruppen nahestehenden Körper nicht Wunder nehmen kann, könnte die Ursache davon sein, dass auch das reine Cholesterin, längere Zeit an der Luft bei höherer Temperatur getrocknet, so leicht gelb und endlich braun wird. Die Annahme, dass es sich bei der Bräunung des Cholesterins in höherer Temperatur um eine Sauerstoffaufnahme handelt, wird durch die folgende Analyse gestützt, zu welcher ein reines Präparat verwendet wurde, das durch etwa vier Wochen im Wasserbad-Trockenschranke (also bei circa 96° C.) bei Luftzutritt erwärmt worden war.

Die Analyse des gebräunten (nicht gesinterten oder geschmolzenen) Cholesterins lieferte folgende Zahlen:

0·243 g gaben 0·247 g Wasser und 0·7346 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

C	82·45
H	11·29.

Nach dieser Analyse waren von dem Cholesterin über 2% Sauerstoff aus der Luft aufgenommen worden.

Ob nun wirklich die Gegenwart des Krystallwassers, dessen letzte Reste eine höhere Temperatur beim Trocknen erfordern, und die Oxydirbarkeit des Cholesterins an der Luft die Ursache sein mögen oder nicht, Thatsache ist es, dass man bei den Derivaten desselben zu deutlicheren Resultaten kommt als bei dem Cholesterin selbst.

In dem folgenden Abschnitt beschreiben wir ein Verfahren, durch das es gelingt, das Chlosterylchlorid in Cholesterylacetat überzuführen. Dieses letztere gab uns bei den Analysen constant Zahlen, welche besser zu einer Formel $C_{29}H_{46}O_2$ stimmen als zu $C_{29}H_{48}O_2$, die dem Acetat eines Körpers $C_{27}H_{46}O$ entsprechen würde.

¹ L. c. S. 546 und 561.

Wir sahen uns dadurch veranlasst, das Cholesterin selbst in das bereits seit längerer Zeit bekannte, von Berthelot,¹ Loebisch,² Raymann³ und Reinitzer⁴ beschriebene Acetat überzuführen, um neuerdings dessen Zusammensetzung zu ermitteln. Es liegen zwei Analysen vor, welche Folgendes ergeben haben:

	Loebisch	Raymann
C	81·04	80·9
H	11·23	11·3

Wir haben das (am besten aus verdünntem Alkohol durch wiederholtes Umkrystallisiren rein zu erhaltende) Acetat mit den folgenden Ergebnissen analysirt. Dabei ist zu bemerken, dass die Analyse IV mit einem Präparat ausgeführt ist, zu dessen Herstellung das Cholesterin aus Eidotter verwendet wurde, während alle übrigen Angaben sich auf Präparate aus Gallenstein-Cholesterin beziehen.

Der Schmelzpunkt der verschiedenen Proben von Acetat lag bei 113—114° C. Zur Analyse wurde im Wasserbad-Trockenschranke getrocknet.

- I. 0·2602 g gaben 0·2544 g Wasser und 0·778 g Kohlensäure.
- II. 0·2575 g gaben 0·2567 g Wasser und 0·7676 g Kohlensäure.
- III. 0·2655 g gaben 0·2659 g Wasser und 0·7925 g Kohlensäure.
- IV. 0·2663 g gaben 0·2644 g Wasser und 0·7936 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{29}H_{48}O_2$	$C_{29}H_{46}O_2$	I	II	III	IV
C	81·31	81·69	81·55	81·30	81·41	81·28
H	11·21	10·80	10·86	11·08	11·13	11·03

¹ Ann. de chim. et phys., 3^e sér., t. 56, p. 54.

² Ber., 5, 513.

³ Bull. soc. chim., 47, 899.

⁴ Monatshefte für Chemie, IX, 425.

Mit diesen Analysen stehen fünf weitere¹ im nächsten Abschnitte anzuführende in guter Übereinstimmung.

Da wir das Cholesterylchlorid auch in das Propionat überführen konnten und dieses Zahlen lieferte, welche sich etwas besser auf die wasserstoffärmere Formel deuten lassen, so haben wir des Vergleiches halber auch diesen schon von Obermüller² erhaltenen Körper nach dem von ihm angegebenen Verfahren aus Cholesterin dargestellt und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, in dem es wie das Acetat in der Kälte sehr schwer, in der Wärme sehr leicht löslich ist, der Analyse unterworfen. Das Präparat zeigte die von Obermüller angegebenen Eigenschaften und gab folgende Zahlen:

0·2593 g im Wasserbad-Trockenschranke getrocknete Substanz gaben 0·2608 g Wasser und 0·7757 g Kohlensäure.

Für 100 Theile:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{30}H_{50}O_2$	$C_{30}H_{48}O_2$	
C	81·45	81·82	81·59
H	11·31	10·91	11·18.

Obermüller fand 81·37% Kohlenstoff und 11·51% Wasserstoff.

Endlich haben wir zur vorliegenden Frage noch das Cholesterylchlorid nach sorgfältiger Reinigung der Analyse unterworfen. Das Ergebniss war folgendes:

- I. 0·264 g nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure gaben 0·2595 g Wasser und 0·779 g Kohlensäure.
- II. 0·262 g gaben 0·2598 g Wasser und 0·7739 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{27}H_{45}Cl$	$C_{27}H_{43}Cl$	I	II
C	80·12	80·52	80·48	80·56
H	11·13	10·69	10·92	11·01

¹ Siehe S. 10.

² Zeitschrift für physiol. Chemie, 15, 39.

Planer¹ fand für Kohlenstoff 79·95 und 79·62⁰/₀, für Wasserstoff 11·19 und 11·17⁰/₀.

Nimmt man auf Grund der angeführten und der folgenden Analysen für das Cholesterin die Formel $C_{27}H_{44}O$ an und stellt man die sich daraus ergebenden Werthe für die von verschiedenen Forschern dargestellten Derivate mit jenen Zahlen in Vergleich, welche bei den Analysen gefunden worden sind, so ergibt sich unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Versuchsfehler, dass die gefundenen Zahlen in einzelnen Fällen besser zur wasserstoffärmeren Formel stimmen, während in einer Reihe von Fällen die Analysenresultate sich für beide Formeln deuten lassen und eine weitere Anzahl wieder für die wasserstoffreichere Formel sprechen. Wenn auch die von uns in dieser Abhandlung und eine Anzahl der in unserer ersten Mittheilung über das Cholesterin angeführten Zahlen eindeutig erscheinen, also zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel sprechen,² so wollen wir bei den Schwierigkeiten, die der definitiven Lösung solcher Fragen entgegenstehen, uns heute noch nicht mit apodiktischer Bestimmtheit für die Formel $C_{27}H_{44}O$ aussprechen, sondern nur erklären, dass wir dieselbe für sehr wahrscheinlich halten und bei unseren weiteren Arbeiten mitberücksichtigen werden.

Eine Formel $C_{54}H_{90}O_2$ kann nicht angenommen werden, da nach den Bestimmungen von J. J. Abel³ dem Cholesterin die einfache Formel zugeschrieben werden muss.

Überführung des Cholesterylchlorids in Cholesterylester.

In unserer ersten Abhandlung haben wir schon Versuche geschildert, die Halogenadditionsproducte von Cholestenkörpern

¹ Ann., 118, 27.

² Am weitesten von den Zahlen für die wasserstoffärmere Formel weichen die von uns mitgetheilten analytischen Ergebnisse bei dem anfangs erhaltenen Cholesten ab. Dagegen ergab das aus dem Cholesten-Dichlorid wiedergewonnene Cholesten Werthe, welche besser auf $C_{27}H_{44}$ stimmen (berechnet 88·04⁰/₀ C und 11·96⁰/₀ H), als auf $C_{27}H_{46}$. Eine neue Analyse von Cholesten, das mit aller Sorgfalt gereinigt war, ergab 87·49⁰/₀ C. und 12·48⁰/₀ H. Walitzky fand für Kohlenstoff 87·30 und 87·48, für Wasserstoff 12·39 und 12·48⁰/₀.

³ Monatshefte für Chemie, XI, 1890, S. 67.

der Reduction zu unterwerfen. Diese Versuche wurden unter Anwendung eines sauren Reductionsmittels fortgesetzt. Wir wählten zunächst Zinkstaub und Eisessig und behandelten damit Trichlorcholestan bei Wasserbadtemperatur. Dieser Versuch liess ein verschiedenes Verhalten der beiden addirten gegenüber dem substituirten Chloratome voraussehen. Letztere Erwartung wurde denn auch nicht getäuscht, wengleich das Resultat anders ausfiel, als nach den vorliegenden Angaben vorausgesehen werden konnte.

Das Reactionsgemisch wurde nach zwölfstündigem Erwärmen in Wasser gegossen und der sich ausscheidende weisse Körper wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 113—114°.

Es erwies sich sehr bald, dass dieser chlorfreie Körper ebenso leicht und glatt aus Cholesterylchlorid erhalten werden kann, und dass man ferner bei dem letzteren Ausgangsmaterial den Zinkstaub durch wasserfreies Zinkacetat ersetzen kann.

Die Analysen des reinen Productes führten zu der Formel $C_{29}H_{46}O_2$.

Die Substanz zur Analyse I stammt von der Behandlung des Trichlorcholestans mit Zinkstaub und Eisessig, bei den übrigen Analysen waren die Producte aus Cholesterylchlorid erhalten, und zwar bei II und III unter Anwendung von Zinkstaub, bei IV und V mit Zinkacetat.

- I. 0·2453 g im Wasserbad-Trockenschrank getrocknete Substanz gaben 0·2391 g Wasser und 0·7343 g Kohlensäure.
- II. 0·2528 g gaben 0·2494 g Wasser und 0·7554 g Kohlensäure.
- III. 0·2735 g gaben 0·2672 g Wasser und 0·8163 g Kohlensäure.
- IV. 0·2605 g gaben 0·2601 g Wasser und 0·7771 g Kohlensäure.
- V. 0·2603 g gaben 0·2571 g Wasser und 0·7798 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden				
	$C_{29}H_{46}O_2$	I	II	III	IV	V
C.	81·69	81·64	81·49	81·40	81·36	81·70
H	10·80	10·83	10·96	10·86	11 09	10·97

Da dieser Körper alle Eigenschaften des Cholesterylacetates darbot, die Analysen jedoch mit Bezug auf die Cholesterinformel $C_{27}H_{47}O$ etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Wasserstoffzahlen ergaben, sahen wir uns zu den im vorstehenden Abschnitte angeführten Untersuchungen veranlasst, deren Resultate die Wahrscheinlichkeit einer Formel $C_{27}H_{44}O$ für das Cholesterin ergaben. Denn das aus Cholesterin direct gewonnene Acetat gab bei der Analyse dieselben Werthe wie das Product aus Trichlorcholestan und Cholesterylchlorid. Doch begnügten wir uns nicht mit diesem Vergleich, sondern wir stellten einerseits das von Reinitzer¹ beschriebene Dibromid des Cholesterylacetates dar, und zwar sowohl aus dem Acetate, welches direct aus Cholesterin sowie aus jenem, das aus Chlorid hergestellt war, anderseits verseiften wir das fragliche Acetat mit alkoholischem Kali, um Cholesterin daraus abzuspalten.

Das Dibromid, welches wir aus dem Acetat gewannen, das dem Chlorid entstammte, wurde zweimal aus Ätheralkohol umkrystallisirt und dabei in schönen prismatischen Krystallen erhalten.

0·2315 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben
0·1466 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{29}H_{46}Br_2O_2$	
Br	27·24	26·95

Reinitzer fand im Mittel 27·19% Brom.

Eine weitere Bestätigung der Annahme, dass wir es tatsächlich mit nichts Anderem zu thun haben als mit Cholesteryl-

¹ Monatshefte für Chemie, IX, 432.

acetat, bot ferner die krystallographische Vergleichung der Acetatdibromide von beiderlei Herkunft. Herr A. Pelikan, Assistent an der Lehrkanzel für Mineralogie und Petrographie an der hiesigen Universität hatte die Güte, unser aus Cholesterylchlorid gewonnenes Acetatdibromid mit jenem zu vergleichen, das nach Reinitzer dargestellt worden war, und für welches Messungen von Zepharovich vorliegen. Die Untersuchung des Herrn A. Pelikan ergab, dass die beiden Substanzen auch krystallographisch identisch sind.

Die Verseifung des sowohl aus dem Trichlorcholestan wie aus Cholesterylchlorid gewonnenen Acetates geschah mit alkoholischem Kali. Das abgespaltene Cholesterin, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gab nach dem Trocknen bei 110° folgende Werthe:

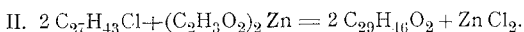
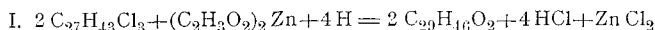
- I. 0·2172 g des Cholesterins aus Trichlorcholestan gaben 0·2273 g Wasser und 0·6679 g Kohlensäure.
 II. 0·2699 g Cholesterin aus Chlorid gaben 0·2861 g Wasser und 0·8288 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{44}O$	Gefunden	
	⏟	I	II
C	84·37	83·86	83·75
H	11·46	11·63	11·78

Die beiden Producte zeigten alle Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Cholesterins.

Nachdem sich aus dem Vorstehenden ergibt, dass der Körper, welcher aus dem Trichlorcholestan durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub, sowie aus dem Cholesterylchlorid durch Einwirkung von Zinkacetat entsteht, nichts anderes ist, als Cholesterylacetat, so muss seine Bildung nach den beiden folgenden Gleichungen vor sich gehen:



Diese Bildungsweise erscheint nur darum auffallend, da von Walitzky¹ die Angabe vorliegt, dass das Cholesteryl-

¹ Ber., IX, 1310.

chlorid beim Erhitzen mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat, weder in alkoholischen noch essigsauen Lösungen, unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, Dauer und Concentration, in das Cholesterylacetat übergeführt wird. Bei den Versuchen Walitzky's blieb das Chlorid unverändert, oder verlor Chlor und lieferte ein in Äther leicht lösliches Harz.

Wir haben selbst einen Versuch mit Kaliumacetat und Eisessig angestellt, wobei wir so wie Walitzky kein Acetat erhielten. Das Zinkacetat wirkt demnach in anderem Sinne als die oben genannten Acetate.

Aus dem Versuch mit dem Trichlorcholestan geht auch hervor, dass sich, wie wir erwartet haben, die beiden addirten Chloratome anders verhalten als das substituirte Chlor. Die beiden ersteren werden einfach herausgenommen, das letztere durch Acetoxyl ersetzt.

In gleicher Weise wie Eisessig neben Zinkstaub wirken auch Propionsäure und Buttersäure.

Wenn man Cholesterylchlorid mit dem zehnfachen Gewicht wasserfreier Propionsäure und etwas Zinkstaub durch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das durch Eingiessen in Wasser ausgefällte Product mit Äther aufnimmt, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser durchschüttelt und den Äther verdunstet, so erhält man Cholesterylpropionat, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird. Ein solches Product, viermal umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 97—98° C., sowie die von Obermüller angegebenen Eigenschaften und gab bei der Analyse nach dem Trocknen im Wasserbad-Trockenschranke folgende Zahlen:

0·2328 g gaben 0·2337 g Wasser und 0·6962 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{30}H_{48}O_2$	Gefunden
C	81·82	81·56
H	10·91	11·15

In gleicher Weise wie das Acetat und das Propionat konnte endlich auch das schon von Berthelot¹ beschriebene Butyrat erhalten werden.

Nach der Veröffentlichung unserer ersten Abhandlung über das Cholesterin erschienen die Mittheilungen von A. v. Baeyer² und J. Thiele³ über die Bildung blauer Nitroschloride bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit auf Körper mit tertiär-tertiärer Doppelbindung. Wir hatten in Punkt 3 unserer Schlussfolgerungen als einfachste Erklärung der Erscheinungen, welche bei den Halogenadditionsproducten der Cholestenkörper zu beobachten sind, eine derartige Bindung herangezogen. Ein Versuch ergab, dass das Cholesterin sowie das Cholesten eine Blaufärbung beim Zusammenbringen mit alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit nicht zeigt. Wir müssen die Aufklärung dieses Punktes unseren weiteren Studien überlassen.

Bei diesen Versuchen haben wir die Beobachtung gemacht, dass das Cholesterin sowie das Cholesten mit concentrirter alkoholischer Salzsäure behandelt, chlorhaltige krystallisirte Körper liefern, mit deren Studium wir uns nunmehr beschäftigen. Betreffs des Cholesterins wollen wir gegenwärtig nur bemerken, dass dabei nicht eine einfache Addition von Salzsäure erfolgt, sondern dass sich ein complicirter Körper bildet.

¹ Ann., 112, 359.

² Ber. 1894, 442.

³ Ebd. 454.
