

# Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.

## II.

### Über das Drehungsvermögen einiger Cholesten- und Cholestankörper

von

J. Mauthner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Über das optische Verhalten der nun schon recht zahlreichen Abkömmlinge des Cholesterins, dem bekanntlich ein asymmetrisch gebauter Kohlenwasserstoff zu Grunde liegt,<sup>1</sup> sind bisher nur vereinzelte Angaben vorhanden; die Mehrzahl ist noch nicht optisch untersucht worden. War es nun im Interesse einer genaueren Beschreibung dieser Substanzen von Wichtigkeit, diese Lücke auszufüllen, so mußte dies um so wünschenswerter erscheinen, als die Zahl der beobachteten Fälle von Isomerie immer zunimmt.<sup>2</sup> Ein derartiger Fall lag mir unlängst vor, als sich zeigte, daß bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Cholesterin und auf Cholesterylchlorid ein dem Cholestendichlorid isomerer Körper, das  $\beta$ -Dichlorcholestan, gebildet wird; die Vergleichung der beiden Isomeren mußte sich auch auf das Drehungsvermögen erstrecken. Bei dieser Untersuchung zog ich auch andere Cholesterinderivate heran. Die optische Prüfung aller bisher gewonnenen hiehergehörigen Substanzen war mir nicht möglich; ich beschränkte mich auf die Untersuchung einiger zum Teil neuer, zum Teil längst bekannter Cholestankörper, die sich durch Addition von

<sup>1</sup> Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, 15, 89 (1894).

<sup>2</sup> Siehe Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, 17, 595 (1896); Windaus, Berl. Ber., 38, 3703 (1904); Diels und Abderhalden, Berl. Ber., 39, 884 (1906).

Halogen und Halogenwasserstoff aus den Cholestenkörpern gewinnen lassen, denn es schien mir auch von allgemeinerem Interesse zu sein, zu ermitteln, wie das Drehungsvermögen bei diesen Reaktionen beeinflusst wird.

Daß der Übergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigte durch Anlagerung von Wasserstoff oder umgekehrt der Übergang von einfacher zu doppelter Bindung einen starken Einfluß auf das Drehungsvermögen aktiver Verbindungen ausübt, ist in einer Reihe von Arbeiten durch Walden, Zelinsky, Haller, Rupe, Klages und Sautter festgestellt worden. Auch beim Cholesterin selbst ist dieselbe Erfahrung schon vor längerer Zeit gemacht worden; nach Bondzyński<sup>1</sup> zeigt das Koprosterin, das durch Hydrierung des linksdrehenden Cholesterins im Darne entsteht, Rechtsdrehung.

Über die Änderung des Drehungsvermögens durch Anlagerung von Halogen und Halogenwasserstoff ist durch die Untersuchung der Terpene einiges bekannt geworden. Bei den Limonenen wird durch den Übergang in die Chlorhydrate die Drehung stark herabgesetzt, ähnlich durch die Anlagerung von Brom; die Camphene geben Chlorhydrate mit entgegengesetzter Drehungsrichtung etc.

Die folgenden Mitteilungen beziehen sich auf die Anlagerung von Chlor und Brom an Cholesten, Cholesterin, dessen Chlorid und Acetat sowie von Chlorwasserstoff auf die drei erstgenannten Stoffe. Die Ergebnisse finden sich weiter unten in einer Tabelle zusammengestellt. Bei dieser Untersuchung wurde auch ein Fall von Multirotation (Mutarotation) aufgefunden, der in mancher Richtung bemerkenswert erscheint.

Als Lösungsmittel kamen in Anwendung: Äther, Benzol und Chloroform, und zwar so, daß für die zusammengehörigen, d. i. die ungesättigten und die aus ihnen gewonnenen gesättigten, Körper je das gleiche Lösungsmittel diente, um vergleichbare Zahlen zu bekommen.

Die Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur, zirka 20° C., im Zweidezimeterrohr ausgeführt; in der Mehrzahl der

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 29, 476 (1896); siehe auch Neuberg, Berl. Ber., 39, 1155 (1906).

Fälle war die Konzentration der Lösungen ( $c$ ) ungefähr = 3. Verwendet wurde ein Landolt'scher Apparat mit dreiteiligem Polarisator nach Lippich, Natriumlicht und ein Strahlenfilter aus gesättigter Lösung von Kaliumbichromat.

## 1.

a) Cholesterin,  $C_{27}H_{44}O$ . Lösung in Äther nach Burian.<sup>1</sup>

Für  $c = 3.9776 - 6.0286$ ;  $[\alpha]_D = -29.92^\circ$ .

b) Cholesterinchlorhydrat (Chlorcholestanol),  $C_{27}H_{45}ClO$ .<sup>2</sup>

$c = 1.4018$ ;  $\alpha = +0.16^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +5.7^\circ$ .

c) Cholesterindichlorid,  $C_{27}H_{44}Cl_2O$ .<sup>3</sup> Schmelzpunkt  $138^\circ$ . Zur Drehungsbestimmung wurde die Substanz vom Kristallwasser befreit.

$c = 3.164$ ;  $\alpha = -1.84^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -29.1^\circ$ .

d) Cholesterindibromid,  $C_{27}H_{44}Br_2O$ . Dieser Körper ist bereits von Wislicenus und Moldenhauer gewonnen worden.<sup>4</sup> In gleicher Weise dargestelltes Dibromid schmolz bei  $111$  bis  $112^\circ$ ; wenig darüber tritt Zersetzung ein. Die Analyse ergab, daß dieses Dibromid im Gegensatz zu dem unter c) angeführten Dichlorid kein Kristallwasser enthält.<sup>5</sup>

$c = 3.1728$ ;  $\alpha = -2.64^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -41.6^\circ$ .

e) Cholestanonol,  $C_{27}H_{44}O_2$ . Dieser Körper, der sich vom Cholesterin durch den Mehrgehalt von einem Atom O unterscheidet, wurde im Anschluß an die vorigen Bestimmungen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 555 (1897).

<sup>2</sup> J. Mauthner, Monatshefte für Chemie, 27 (1906).

<sup>3</sup> Mauthner und Suida, ebenda, 15, 101 (1894).

<sup>4</sup> Annalen, 146, 178 (1868); siehe auch Windaus, Berl. Ber., 39, 518 (1906).

<sup>5</sup> Aus der Analyse von Wislicenus und Moldenhauer geht dies nicht sicher hervor; ihre Zahlen fallen zwischen die Werte für  $C_{27}H_{44}Br_2O$  und  $C_{27}H_{44}Br_2O + H_2O$ ; überdies ist dort der gefundene Bromgehalt unrichtig gerechnet. Ich fand  $C = 59.34\%$ ; berechnet für  $C_{27}H_{44}Br_2O$   $59.52\%$ , für  $C_{27}H_{44}Br_2O + H_2O$   $57.61\%$ .

untersucht, da auch hier (allerdings wahrscheinlich unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms) eine Lösung der doppelten Bindung erfolgt.<sup>1</sup> Der Schmelzpunkt lag bei 143 bis 144°.

$$c = 1.5888; \alpha = -0.1^\circ; [\alpha]_D = -3.14^\circ.$$

## 2.

a) Cholesterylacetat,  $C_{29}H_{46}O_2$ . Der viermal umkristallisierte Ester schmolz bei 113 bis 114°. Er sowie seine Derivate wurden ebenfalls in Ätherlösung untersucht.

$$c = 3.2072; \alpha = -1.91^\circ; [\alpha]_D = -29.8^\circ.$$

b) Cholesterylacetatdichlorid,  $C_{29}H_{46}Cl_2O_2$ .<sup>2</sup> Schmelzpunkt 93 bis 94°.

$$c = 3.2908; \alpha = -2.16^\circ; [\alpha]_D = -32.8^\circ.$$

c) Cholesterylacetatdibromid,  $C_{29}H_{46}Br_2O_2$ . Dieser Ester wurde nach den Angaben von Reinitzer<sup>3</sup> dargestellt, aber zunächst dreimal aus einem heißen Gemenge von Benzol und Alkohol (1:9), dann noch, um gute Kristalle zu gewinnen, viermal durch Lösen in Äther und Versetzen mit Alkohol umkristallisiert. Die dabei erhaltenen Kristalle gehören, wie Herr Prof. Dr. F. Becke mir mitzuteilen die Güte hatte, dem monoklinen System an. Daß in diesem Falle nur die eine der von Reinitzer beschriebenen Formen auftrat, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß beim Umkristallisieren ein heißes Lösungsmittel angewendet wurde. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag bei 113 bis 114°.

$$c = 3.1136; \alpha = -2.81^\circ; [\alpha]_D = -45.1^\circ.$$

## 3.

a) Cholesterylchlorid,  $C_{27}H_{43}Cl$ . Das Chlorid wurde durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Cholesterin gewonnen<sup>4</sup> und achtmal umkristallisiert. Schmelzpunkt 95°.

<sup>1</sup> Siehe Windaus, Über Cholesterin, Habil., Freiburg i. B. 1903; Berl. Ber., 36, 3754. — J. Mauthner und W. Suida, Monatshefte für Chemie, 24, 655 (1903).

<sup>2</sup> Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, 15, 103 (1894).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 9, 432 (1888).

<sup>4</sup> Diels und Abderhalden, Berl. Ber., 37, 3102 (1904).

Die Bestimmung des Drehungsvermögens geschah ebenso wie bei den Derivaten des Chlorids in Benzol als Lösungsmittel.

$$c = 3.0912; \alpha = -1.63^{\circ}; [\alpha]_D = -26.36^{\circ}.$$

b)  $\beta$ -Dichlorcholestan (Cholesterylchloridchlorhydrat),  $C_{27}H_{44}Cl_2$ .<sup>1</sup> Zur folgenden Bestimmung diente ein Präparat, das direkt aus Chlorid mittels Chlorwasserstoff gewonnen worden war. Schmelzpunkt  $117^{\circ}$ .

$$c = 3.116; \alpha = +1.25^{\circ}; [\alpha]_D = +20.1^{\circ}.$$

Eine Bestimmung in Äther<sup>2</sup> ergab:

$$c = 3.2476; \alpha = +0.79^{\circ}; [\alpha]_D = +12.16^{\circ}.$$

c) Trichlorcholestan,  $C_{27}H_{43}Cl_3$ .<sup>3</sup> Schmelzpunkt  $106^{\circ}$ .

$$c = 3.24; \alpha = -2.25^{\circ}; [\alpha]_D = -34.7^{\circ}.$$

d) Cholesterylchloriddibromid,  $C_{27}H_{43}ClBr_2$ . Die durch fünfmaliges Umkristallisieren gereinigte Substanz zeigte den Schmelzpunkt  $130$  bis  $131^{\circ}$  (Raymann:  $128^{\circ}$ ).

$$c = 3.3084; \alpha = -3.64; [\alpha]_D = -55.0^{\circ}.$$

#### 4.

a) Cholesten,  $C_{27}H_{44}$ . Das Drehungsvermögen dieses Kohlenwasserstoffes wurde bereits früher angegeben;<sup>4</sup> es betrug in Chloroform für

$$c = 3.5008; [\alpha]_D = -56.27^{\circ}.$$

b) Chlorcholestan (Cholestenchlorhydrat),  $C_{27}H_{45}Cl$ .<sup>5</sup> Zu dieser und den folgenden Bestimmungen diente Chloroform als Lösungsmittel.

$$c = 3.2128; \alpha = +1.4; [\alpha]_D = +21.8^{\circ}.$$

<sup>1</sup> Mauthner J., Monatshefte für Chemie, 27 (1906).

<sup>2</sup> Diese war ausgeführt worden, bevor noch die Zugehörigkeit dieser Substanz zum Cholesterylchlorid erkannt war.

<sup>3</sup> Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, 15, 100 (1894).

<sup>4</sup> Ebendas., 89.

<sup>5</sup> Mauthner J., Monatshefte für Chemie, 27 (1906).

c) Cholestendichlorid ( $\alpha$ -Dichlorcholestan),  $C_{27}H_{44}Cl_2$ .<sup>1</sup> Blättchen vom Schmelzpunkt 120 bis 121°.

$$c = 3 \cdot 2016; \alpha = -1 \cdot 84^\circ; [\alpha]_D = -28 \cdot 7^\circ.$$

d) Cholestendibromid,  $C_{27}H_{44}Br_2$ . Wie bereits mitgeteilt wurde,<sup>2</sup> gibt es zwei stereoisomere Cholestendibromide; durch Auflösen des Rohproduktes in Äther und Fällen mit Alkohol erhält man zunächst farblose Blättchen, aus ihrer Mutterlauge scheiden sich allmählich schöne rhombische Kristalle aus. Die letzteren, welche die stabile Form des Dibromids vorstellen, wurden als  $\alpha$ -Cholestendibromid, die ersteren, die labile Modifikation, als  $\beta$ -Cholestendibromid bezeichnet. Es wurde auch schon mitgeteilt, daß das  $\beta$ -Dibromid in alkoholischer Lösung langsam, beim Aufkochen rascher in die  $\alpha$ -Form übergeht.

$\alpha$ -Cholestendibromid. Die aus den Mutterlauge des  $\beta$ -Dibromids beim längeren Stehen allmählich ausgeschiedenen, farblosen Kristalle wurden durch Auflösen in Benzol (ohne Erwärmung) und Versetzen mit Alkohol umkristallisiert; ihr Schmelzpunkt liegt bei 145 bis 146°, also um einige Grade höher, als früher angegeben wurde. In Chloroform ergab sich:

$$c = 3 \cdot 0584; \alpha = +2 \cdot 99^\circ; [\alpha]_D = +48 \cdot 9.$$

$\beta$ -Cholestendibromid. Nach dreimaligem Lösen in Äther und Fällen mit Alkohol wurden farblose, vollkommen einheitlich aussehende Blättchen vom Schmelzpunkt 107° gewonnen. Bei der optischen Untersuchung fand sich, daß die Substanz in hohem Grade die Erscheinung der Multirotation (Mutarotation nach Lowry) darbietet. Kurz nach der Auflösung in Chloroform<sup>3</sup> ist  $[\alpha]_D = -39 \cdot 6^\circ$ , wird innerhalb 24 Stunden = 0 und erreicht nach mehreren Tagen die Größe von  $+39 \cdot 4^\circ$ ; die Linksdrehung geht also allmählich in die gleich große Rechtsdrehung über, um dann nicht weiter zuzunehmen.

<sup>1</sup> Mauthner und Suida, ebendas., 15, 95 (1894).

<sup>2</sup> Ebendas., 91.

<sup>3</sup> Hier wie in den anderen Fällen wurde Schering'sches Chloralchloroform benützt.

Bei  $c = 3 \cdot 017$  ergaben sich folgende Ablesungen:

	$\alpha$	$[\alpha]_D$
Nach 10 Minuten . . . . .	$-2 \cdot 39$	$-39 \cdot 6$
» 2 Stunden . . . . .	$-2 \cdot 065$	$-34 \cdot 2$
» 5 » . . . . .	$-1 \cdot 61$	$-26 \cdot 7$
» 8 » . . . . .	$-1 \cdot 17$	$-19 \cdot 4$
» 12 » . . . . .	$-0 \cdot 735$	$-12 \cdot 2$
» 20 » . . . . .	$-0 \cdot 135$	$- 2 \cdot 2$
» 24 » . . . . .	$+0 \cdot 085$	$+ 1 \cdot 4$
» 2 Tagen . . . . .	$+1 \cdot 14$	$+18 \cdot 9$
» 3 » . . . . .	$+1 \cdot 77$	$+29 \cdot 3$
» 4 » . . . . .	$+2 \cdot 05$	$+34 \cdot 0$
» 5 » . . . . .	$+2 \cdot 16$	$+35 \cdot 8$
» 7 » . . . . .	$+2 \cdot 29$	$+38 \cdot 0$
» 9 » . . . . .	$+2 \cdot 30$	$+38 \cdot 1$
» 12 » . . . . .	$+2 \cdot 32$	$+38 \cdot 4$
» 23 » . . . . .	$+2 \cdot 37$	$+39 \cdot 2$
» 34 » . . . . .	$+2 \cdot 38$	$+39 \cdot 4$

Die späteren Beobachtungen waren dadurch etwas erschwert, daß die anfangs vollkommen farblose Lösung allmählich eine bräunliche Färbung annahm; es konnte aber mit Sicherheit festgestellt werden, daß eine weitere Zunahme des Drehungsvermögens nach der positiven Richtung nicht mehr stattfand; nach 50 Tagen war eine wesentliche Änderung nicht zu beobachten.<sup>1</sup>

Das Drehungsvermögen nähert sich also demjenigen, das die stabile Modifikation besitzt ( $+48 \cdot 9^\circ$ ), ohne es zu erreichen; ein Versuch zeigte, daß dies auch durch Erhöhung der Temperatur nicht erzielt wird; ein Teil der Lösung wurde im zugeschmolzenen Glasrohr<sup>2</sup> eine Stunde lang auf

<sup>1</sup> Zu dieser Zeit hatte die Färbung so zugenommen, daß der Apparat auf größte Helligkeit gestellt werden mußte; es ergab sich bei der Ablesung eher eine Verminderung als eine Erhöhung der Rechtsdrehung.

<sup>2</sup> Nachdem bei einem ersten Versuch die Multirotation beobachtet worden war, wurde eine größere Menge der Lösung bereitet und auf mehrere zugeschmolzene Röhren verteilt, die bei Zimmertemperatur unter Abschluß von Licht aufbewahrt wurden; ihr Inhalt diente zu den mitgeteilten Bestimmungen.

65° erhitzt. Dabei ergab sich, wie eine durch Dunkelfärbung der Lösung etwas erschwerte Beobachtung zeigte, daß die Drehung nur auf +40° gestiegen war.

Bei zwei in gleicher Weise vorgenommenen Versuchen deckten sich die den Gang der Drehungsänderung veranschaulichenden Kurven innerhalb der ersten 24 Stunden vollkommen, später nahmen sie einen etwas verschiedenen Verlauf, um schließlich dem gleichen Endpunkt zuzustreben. Es zeigte sich, daß schon geringe Temperaturschwankungen von wesentlichem Einfluß sind; da es mir nicht möglich war, während der langen Dauer der Versuche solche auszuschließen, verzichte ich auf die Berechnung einer Formel für den Gang der Drehungsänderung.

Nach der Beendigung des Versuches wurde das Lösungsmittel verdunsten gelassen; es blieb ein von wenig amorpher brauner Substanz durchsetzter kristallinischer Rückstand, der durch zweimaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Es wurden lediglich die bei 145 bis 146° schmelzenden Kristalle des  $\alpha$ -Cholestendibromids erhalten; die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:  $c = 3.04$ ;  $\alpha = +2.98$ ;  $[\alpha]_D = +49.0^\circ$ .

Wesentlich anders verläuft die Drehungsänderung, wenn statt des Chloroforms Benzol als Lösungsmittel verwendet wird. Bei  $c = 3.034$  verlief der Versuch in folgender Weise:

	$\alpha$	$[\alpha]_D$
Nach 10 Minuten . . . . .	-3.29	-54.2
» 4 Stunden . . . . .	-3.27	-53.9
» 8 » . . . . .	-3.24	-53.4
» 24 » . . . . .	-3.11	-51.3
» 15 Tagen . . . . .	-1.40	-23.1
» 25 » . . . . .	-0.15	- 2.5

In diesem Stadium wurde der Versuch abgebrochen. Er zeigte, daß in Benzol die Änderung des Drehungsvermögens viel langsamer und in anderer Weise abläuft als in Chloroform. Wie die leichte Bräunung der Lösung am Ende des Versuches zeigte, fand auch hier so wie in Chloroform neben der Umlagerung eine geringfügige Zersetzung statt.

In der folgenden Tabelle sind die früher mitgeteilten Ergebnisse der Drehungsbestimmungen von den vier Cholesterkörpern, von denen ausgegangen wurde, und den daraus durch Anlagerung von  $\text{ClH}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  entstandenen Cholesterkörpern zusammengestellt. Die oberen Zahlen bedeuten spezifisches Drehungsvermögen, die darunter stehenden in Klammern molekulares Drehungsvermögen.

		+ HCl	+ $\text{Cl}_2$	+ $\text{Br}_2$
Cholesterin	— 29·9	+ 5·7	— 29·1	— 41·6
(Äther)	(—114·9)	(+24·0)	(—132·5)	(—226·5)
Cholesterylacetat	— 29·8	—	— 32·8	— 45·1
(Äther)	(—127·1)	—	(—163·1)	(—264·5)
Cholesterylchlorid	— 26·4	+20·1	— 34·7	— 55·0
(Benzol)	(—106·4)	(+92·7)	(—164·4)	(—309·5)
Cholesten	— 56·3	+21·8	— 28·7	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \quad + 48·9 \\ \quad \quad (+258·4) \\ \beta \quad < -39·6 \\ \quad \quad (< -209·2) \end{array} \right.$
(Chloroform)	(—207·4)	(+88·3)	(—126·1)	

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst, daß das Cholesterylacetat fast genau dasselbe spezifische Drehungsvermögen besitzt wie das Cholesterin und daß auch der Eintritt von Chlor an Stelle der Hydroxylgruppe das Drehungsvermögen nur wenig ändert.

Die Anlagerung von  $\text{Cl}_2$  an Cholesterin, sein Acetat und Chlorid hat auf das spezifische Drehungsvermögen nur geringen Einfluß; beim Cholesterin ist er fast Null, bei den beiden Estern wird die Drehung um ein geringes in negativer Richtung erhöht.

Die Anlagerung von  $\text{Br}_2$  macht sich in allen drei Fällen deutlicher bemerkbar, die Drehung wird in der gleichen Richtung erheblich gesteigert.

Wesentlich stärker wird die Drehung beim Cholesterin, dem Chlorid und dem Cholesten durch Addition von  $\text{ClH}$  beeinflusst; es wird stark verringert, so daß in allen drei Fällen Rechtsdrehung resultiert. Die Linksdrehung des Cholestens wird durch  $\text{Cl}_2$  ungefähr auf die Hälfte herabgesetzt; aus der Anfangsdrehung des  $\beta$ -Dibromids ergibt sich (wenn man von

dem erst daraus entstehenden  $\alpha$ -Dibromid absieht), daß auch hier so wie in den vorigen drei Fällen das Bromid stärker dreht als das Dichlorid.

Einen starken Einfluß besitzt auch die Anlagerung von O unter Lösung der Doppelbindung; die Drehung wird stark herabgesetzt.

Die Mutarotation des  $\beta$ -Cholestendibromids geht mit der Umlagerung in das  $\alpha$ -Dibromid Hand in Hand; schließlich wird im wesentlichen neben geringen Mengen eines Zeretzungsproduktes die stabile Modifikation vorgefunden.

Die beiden Cholestendibromide sind, wie ihre verschiedenen Eigenschaften, Kristallform, Schmelzpunkt, Drehungsvermögen erkennen lassen, Stereomere ohne Spiegelbildisomerie. Höchst wahrscheinlich liegt eine alicyclische Cis-trans-Isomerie vor, ähnlich wie bei den Kampfersäuren und den aus ihnen hervorgehenden Isokampfersäuren.<sup>1</sup> Es ist bekannt, daß derartige nicht razemisierbare Stereoisomere sich ineinander umlagern lassen, wobei eine Umkehrung der Drehungsrichtung eintreten kann.<sup>2</sup>

Zwischen diesen Umlagerungen und dem hier vorliegenden Falle besteht allerdings ein gewisser Unterschied; die ersteren verlaufen erst bei höherer Temperatur, zum Teil unter der Einwirkung chemischer Agenzien, während die Umlagerung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Cholestendibromid — ähnlich den von Walden studierten Autorazemisierungen — sich schon bei gewöhnlicher Temperatur lediglich unter der Einwirkung des Lösungsmittels vollzieht, so daß sie, begleitet von der Erscheinung der Mutarotation im Polarisationsapparat direkt verfolgt werden kann. Gleichwohl dürfte sie jener Gruppe von Umwandlungen anzureihen sein. Offenbar ist es in unserem Falle der große Unterschied in der Stabilität der beiden Isomeren, der hier dasselbe bewirkt, wozu sonst höhere Temperatur erforderlich ist. Diese Verschiedenheit der Stabilität läßt erwarten, daß

<sup>1</sup> Siehe O. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, 1905, p. 295, 384.

<sup>2</sup> J. H. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. (1894), p. 48 ff.; siehe auch Werner, Lehrbuch der Stereochemie, 1904, p. 79; O. Aschan, l. c.

eine Rückumlagerung, wie sie in anderen Fällen möglich ist, hier nicht herbeizuführen sein dürfte.

Wie groß der Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Inversion ist, geht aus dem verschiedenen Verhalten des  $\beta$ -Cholestendibromids in Chloroform und Benzol hervor; das erstere scheint die Umlagerung besonders zu begünstigen. Schon nach 24 Stunden ist in diesem Lösungsmittel fast die Hälfte der Substanz umgelagert; wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, beträgt der umgelagerte Teil zirka 89% der Gesamtmenge. In Benzol dagegen wird der Nullpunkt auch nach 25 Tagen noch nicht erreicht.

Einiges Interesse besitzt die beobachtete Drehungsänderung auch in anderer Richtung. Wie von Walden<sup>1</sup> in seinem Vortrage hervorgehoben wurde, ist die Zeitwirkung beim Drehungsvermögen bis dahin nur an Substanzen beobachtet worden, die mehrwertige Elemente — Sauerstoff, Stickstoff — enthalten. Hier liegt ein Fall vor, bei dem an das Kohlenstoffskelett nur einwertige Elemente — Wasserstoff und Brom — gebunden sind. Da es sich um keine Tautomerisation im gewöhnlichen Sinne handelt, läßt sich die Drehungsänderung auch nicht unter die von Walden<sup>2</sup> vorgeschlagene Bezeichnung »Tautorotation« subsumieren.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 33, 375 (1905).

<sup>2</sup> L. c.