

Über die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit dem Kampfer und dem Terpentinöl

von

Hugo Schrötter und Richard Weitzenböck.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1908.)

Wir haben jüngst in Gemeinschaft mit R. Witt nachgewiesen,¹ daß bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und etwas Quecksilber und darauffolgendes Behandeln mit Salpetersäure sowohl aus dem Cholesterin wie aus der Cholalsäure eine sehr schön krystallisierte und gut charakterisierte Säure von der Formel $C_8H_6O_7$ entsteht, die wir Rhizocholsäure genannt haben. Weil dieselbe dreibasisch ist, wegen ihrer Eigenschaften, Beständigkeit, ihres niedrigen Wasserstoffgehaltes, haben wir als wahrscheinlichste Formulierung ihr die Konstitution als Cyklopentadienoxytricarbonsäure zugesprochen, wodurch ein wichtiges Argument für die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit den Terpenen, deren Oxydationsprodukte analoge Konstitution zeigen, erbracht wäre.

Unser Bestreben war und ist nun darauf gerichtet, diese unsere Ansichten über die Konstitution der erhaltenen Säure besser zu stützen. Da wir aber dazu eine größere Menge Rhizocholsäure benötigen, deren Herstellung bei den geringen Ausbeuten und der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials viel Zeit und Mühe erfordert, haben wir zunächst versucht, die

¹ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wiss., Bd. CXVII, Jänner 1908, und Monatshefte für Chemie, 1908.

physiologisch wie chemisch wichtigste und interessanteste Tatsache, nämlich die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit den Terpenen, die ja von mehreren Seiten vorausgesetzt, aber noch nicht chemisch bewiesen wurde, dadurch sicherzustellen, daß wir untersuchten, ob sich die Rhizocholsäure nicht auch bei analoger Behandlung aus dem Kampfer und dem Terpentinöl bildet. **Unsere Voraussetzung wurde nun in erfreulicher Weise bestätigt, da wir im folgenden zeigen werden, daß sowohl der Kampfer wie auch das Terpentinöl bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber und nachfolgender Einwirkung von Salpetersäure Rhizocholsäure bilden.**

Oxydation des Kampfers mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber.

60 g Kampfer wurden in drei Portionen in einem Fraktionierkolben mit der zwanzigfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und einige Tropfen Quecksilber hinzugefügt. Die klare gelbe Lösung färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich dunkler und wird schließlich unter Schwefeldioxydentwicklung schwarz. Das folgende Erhitzen im Metallbade muß sehr langsam und vorsichtig geschehen, da das Reaktionsprodukt durch massenhafte Kohleabscheidung bald zu einem steifen Brei erstarrt und leicht überschäumt. Im Laufe eines halben Tages wird es jedoch wieder dünnflüssig, da nun die Kohle größtenteils verbrannt ist. Nun kann man rascher mit der Temperatur in die Höhe gehen, bis weiße Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nach der Abkühlung gießt man nun in kaltes Wasser und spült den Kolben damit nach.

Die so erhaltene schwarze wässrige Lösung wird vom Kohleschlamm abgesaugt und in dem seinerzeit von Schacherl angegebenen Apparat in der Wärme ausgeäthert, und zwar durch mehrere Tage. Der Ätherauszug wird abgedampft und der zurückbleibende schwarze Sirup mit konzentrierter Salpetersäure in der Wärme behandelt, wobei er sich hellbraun färbt. Nachdem die Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen

unter Wasserzusatz entfernt war, erstarrt der Rückstand schließlich nach starkem Einengen zu einem Brei von feinen Nadeln, die zu großen Büscheln und Drusen vereinigt sind.

Die auf diese Weise dargestellte Säure erwies sich nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser als vollkommen identisch mit der Rhizocholsäure aus Cholesterin und Cholalsäure. Sie zeigte dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt von 230° und dasselbe Verhalten der Salze, von denen das Kalksalz, das sich beim Kochen der neutralen oder essigsäuren Lösung abscheidet und beim Erkalten wieder auflöst, so charakteristisch ist.

Da der Säure eine Verunreinigung äußerst hartnäckig anhaftet, die die Kohlenstoffzahl etwas hinaufdrückt, ein Umstand, den wir auch schon früher bei den Säuren aus Cholesterin und Cholalsäure beobachtet haben, wurde diesmal dieselbe zur Analyse fünfmal aus Wasser umkrystallisiert und immer wieder auf Ton abgesaugt, was zwar mit großen Verlusten verbunden ist, aber eine vollständige Reinigung herbeiführt.

Die Ausbeute betrug 2 bis 3 g aus 60 g Kampfer, welche Menge sich aber nach der Reinigung auf 0.5 g reduzierte.

Bei der Analyse ergab sie folgende Zahlen:

0.1510 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0.2472 g CO_2 und 0.0329 g H_2O .

In 100 Teilen:

| | Säure aus Kampfer | Rhizocholsäure aus Cholesterin und Cholalsäure, nur dreimal umkrystallisiert | | | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7$ |
|---------|----------------------|--|-------|-------|---|
| C | 44.65 | 44.97 | 45.09 | 44.97 | 44.87 |
| H | 2.44 | 2.39 | 2.02 | 2.39 | 2.83 |

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber auf Terpentinöl verläuft ganz analog wie auf Kampfer, vielleicht mit dem einen Unterschied, daß die Umsetzung noch stürmischer und die resultierende Säure noch schwieriger und verlustreicher zu reinigen ist. Sie erwies sich in allen ihren Eigenschaften (Krystallform, Schmelzpunkt, Salze) mit obiger identisch. Die Ausbeuten sind aber noch schlechter,

deshalb wurde auch, da an der Identität kein Zweifel war, von einer Analyse abgesehen, und zwar schon darum, da uns nach erfolgreicher Reinigung zu wenig Substanz übriggeblieben wäre. Eine Erklärung für die noch schlechteren Ausbeuten an dem Oxydationsprodukt aus dem Terpentingöl als aus dem Kampfer ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß der Pinenkern sich zuerst in den Kampferkern umlagern muß und dieser erst weiter oxydiert wird.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich also mit Gewißheit, daß die von uns aus dem Cholesterin und der Cholalsäure erhaltene Rhizocholsäure ebenfalls durch dieselben Reagentien aus dem Kampfer und dem Terpentingöl entsteht und es ist deshalb, mögen unsere in der ersten Abhandlung geäußerten Ansichten über die Konstitution dieser Säure richtig oder unrichtig sein, durch chemische Argumente nachgewiesen, daß diese Körper in genetischem Zusammenhange stehen und dem Cholesterin und der Cholalsäure eine terpenartige Struktur zugrunde liegt. Dadurch ist, und darauf glauben wir ein besonderes Gewicht legen zu müssen, zum erstenmal ein Vertreter dieser Körperklasse (Terpene) unter den Aufbauprodukten des tierischen Organismus nachgewiesen.
