

# Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins

(IV. Mitteilung)

von

**J. Mauthner.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1909.)

Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cholesten und darauffolgende Wiederabspaltung wird, wie ich vor einiger Zeit mitgeteilt habe,<sup>1</sup> ein neuer Kohlenwasserstoff, das Pseudocholesten gebildet. Ich sprach die Vermutung aus, daß es sich bei diesem Vorgang um einen Bindungswechsel handle, ähnlich wie er unter gleichen Umständen beim Pinen eintritt. Windaus<sup>2</sup> ist dagegen der Ansicht, daß es sich dabei vielleicht nur um Verschiebung der doppelten Bindung um eine Stelle handle. Diese Doppelbindung befindet sich nach Windaus in einer endständigen Vinylgruppe:  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Denn aus Cholestenon, das sehr wahrscheinlich das dem Cholesterin entsprechende Keton ist, entsteht nach seinen Versuchen eine um ein Kohlenstoffatom ärmere, gesättigte Monoketocarbonsäure durch Oxydation der  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppe zu Carboxyl.

Nun läßt sich die Frage, ob sich beim Übergang von Cholesten in Pseudocholesten die Doppelbindung bloß um eine Stelle verschoben habe oder ob eine andere Art der Isomerie vorliegt, gegenwärtig experimentell prüfen; im ersteren Falle müßten beide Isomere bei der Anlagerung von Wasserstoff denselben gesättigten Kohlenwasserstoff liefern. Der nach dem Verfahren von R. Willstätter und E. W. Mayer<sup>3</sup> angestellte Versuch hat ergeben, daß aus den beiden Isomeren

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 28, 1113 (1907).

<sup>2</sup> Arch. d. Pharm., 246, 117 (1903).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 41, 1475, 2199 (1908).

der Hauptmenge nach zwei verschiedene gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, die ich als Cholestan und Pseudocholestan bezeichne; der Unterschied zwischen Cholesten und Pseudocholesten muß also anders begründet sein als durch Weiterrücken der Doppelbindung von der letzten zur vorletzten Stelle einer offenen Kette.

Nun scheint die Existenz der zwei isomeren gesättigten Kohlenwasserstoffe, von denen der eine direkt, der andere auf einem Umwege aus dem Cholesten zu erhalten ist, mit der Annahme einer endständigen  $=\text{CH}_2$ -Gruppe im Cholesten nicht gut vereinbar und ich mußte mir die Frage vorlegen, ob denn das Cholesten wirklich noch dieselbe Konstitution besitzt wie das Cholesterin. Es wäre ja möglich, daß bei seiner Darstellung — Behandlung von Cholesterylchlorid mit Natrium in siedendem Amylalkohol — gleichzeitig mit einer Chlorwasserstoffabspaltung und Bildung einer neuen Doppelbindung auch eine Umlagerung eintreten könnte, ähnlich wie dieses letztere beim Cholesterin selbst geschieht, das, wie Windaus gezeigt hat,<sup>1</sup> nicht nur mit Natrium in Amylalkohol, sondern auch mit fertigem Natriumamylat in Cyclocholesterin übergeht. Die Differenz von zwei Wasserstoffatomen im Molekül, die sich dabei ergeben würde, fiel dabei nicht ins Gewicht.

In dieser Erwägung habe ich den Weg zur Gewinnung des Cholestans derart geändert, daß ich zunächst an das Cholesterylchlorid Wasserstoff anlagerte und das so gewonnene Chlorcholestan mit Natrium in Amylalkohol behandelte. Dabei resultierte dasselbe Cholestan, wie es aus dem Cholesten direkt entsteht. Nun könnte ja auch hier vielleicht nicht ein Ersatz des Chlors durch Wasserstoff, sondern ein Austritt von Chlorwasserstoff — etwa unter Entstehen einer Diagonalbindung oder eines neuen Ringes — eintreten; dieser Annahme widerspricht aber die große Beständigkeit des Chlorcholestans gegen Natriumamylat in siedendem Amylalkohol. Bei einem Versuch wurde nach einstündigem Kochen das Chlorcholestan fast ganz wiedergewonnen, während die

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 40, 2637 (1907).

Reduktion mit Natrium sich in der gleichen Zeit mit Leichtigkeit vollzieht.

Eine Andeutung dafür, daß im Cholesten die Bindungsverhältnisse andere seien als im Cholesterin, hat sich somit nicht ergeben und es sind zur Aufklärung des Widerspruches, der sich zwischen der Annahme einer endständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe und der Existenz der isomeren gesättigten Kohlenwasserstoffe Cholestan und Pseudocholestan ergibt, noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Es wäre immerhin möglich, daß bei der Reduktion des Cholestens noch ein anderer isomerer Kohlenwasserstoff gebildet wird, denn in den Mutterlaugen des Cholestans ist noch Substanz enthalten, die gleichfalls gesättigter Natur zu sein scheint. Ob es sich dabei um etwas Pseudocholestan handelt, ließ sich bei der Unmöglichkeit der Trennung nicht entscheiden. Sollte aber, wofür ein Beweis nicht zu erbringen war, neben dem Cholestan auch etwas Pseudocholestan entstehen und umgekehrt, so ist doch jedenfalls das Hauptprodukt in dem einen Falle das Cholestan, in dem anderen das Pseudocholestan und — was die Hauptsache ist — an der Existenz dieser beiden voneinander unterschiedenen Isomeren kann nicht gezweifelt werden.

Ein Anzeichen dafür, daß das eine Isomere in das andere überführbar wäre, liegt nicht vor; so wurde z. B. aus den zu den Drehungsbestimmungen verwendeten Lösungen in Chloroform jedesmal die angewendete Substanz wieder unverändert zurückgewonnen.<sup>1</sup>

Aus dem Chlorcholestan wurde schließlich ein neues Isomeres des Cholestens, das Neocholesten dargestellt, das sich von dem Cholesten nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheidet; es geht nämlich bei der Anlagerung von Wasser-

---

<sup>1</sup> Es wäre noch denkbar, daß bei der Isomerie von Cholesten und Pseudocholesten sterische Verhältnisse eine Rolle spielen: bei Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cholesten könnte Drehung um die nunmehr einfache Bindung in eine begünstigtere Lage eintreten. Aber auch diese Annahme würde mit der Gegenwart einer endständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Cholesten nicht im Einklang stehen, weil dann bei der Reduktion von Cholesten und von Pseudocholesten eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe, also derselbe gesättigte Kohlenwasserstoff resultieren würde.

stoff gleichfalls in Cholestan über. Dieser gesättigte Kohlenwasserstoff läßt sich somit auf drei Wegen aus dem Cholesterylchlorid gewinnen:

1. über das Cholesten durch Behandeln mit Natrium in Amylalkohol und Anlagerung von Wasserstoff;

2. über das Chlorcholestan durch dieselben Operationen in umgekehrter Reihe;

3. über das Chlorcholestan durch Abspaltung von Chlorwasserstoff und Anlagern von Wasserstoff.

Die Frage, in welchen Beziehungen die hier beschriebenen Verbindungen zu den von Diels und Linn<sup>1</sup> gewonnenen Reduktionsprodukten stehen, muß vorläufig unentschieden bleiben.

### Cholestan.

Je 5 g Cholesten wurden in 100 *cm*<sup>3</sup> Äther gelöst und mit 2 g Platinmohr durch 50 bis 70 Stunden der Einwirkung eines langsamen Stromes von reinem Wasserstoff ausgesetzt. Der kristallisierte Ätherrückstand wurde dreimal durch Lösen in Äther und Fällen mit absolutem Alkohol umkristallisiert. Das Cholestan scheidet sich dabei in der Form von Blättern aus, die bei 80° schmelzen, kein Brom addieren und weder durch konzentrierte Schwefelsäure noch durch rauchende Salpetersäure verändert werden. Die Cholestolreaktion, die immer in der von H. Burchard<sup>2</sup> angegebenen Modifikation (Lösen in Chloroform, Zusatz von 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure) angestellt wurde, hatte, wenn das Produkt rein war, ein völlig negatives Ergebnis.<sup>3</sup>

Mit Chloroform und Schwefelsäure tritt keine Färbung ein, auch nicht auf Zusatz von Essigsäureanhydrid. Ebenso bleiben die Reaktionen von Tschugaeff:<sup>4</sup> 1. Schmelzen mit Trichlor-

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 41, 544 (1908).

<sup>2</sup> Inauguraldissertation, Rostock 1889.

<sup>3</sup> Diese Reaktion ist weit empfindlicher als jene mit Brom; auch wenn dieses nicht mehr addiert zu werden scheint, können bei nicht vollständiger Reduktion noch Spuren von ungesättigter Substanz damit entdeckt werden.

<sup>4</sup> Arch. russ. de Pathologie, de Medecine clinique et de Bacteriologie, April 1900; Jahresb. f. Tierchemie, 30, 62.

essigsäure, 2. Erwärmen mit Chlorzink und Acetylchlorid in Eisessig und 3. Erwärmen mit Chlorzink und Benzoylchlorid aus.

In absolutem Alkohol ist das Cholestan auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, leicht in Benzol, Äther, Chloroform; aus Aceton fällt es in Blättern, aus heißem Eisessig in Tröpfchen, die zu Blättchen erstarren.

Die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen lieferten folgende Zahlen:

- I. 0·2255 *g* gaben 0·2613 *g* Wasser und 0·7193 *g* Kohlensäure.  
 II. 0·2428 *g* gaben 0·2793 *g* Wasser und 0·7754 *g* Kohlensäure.  
 III. 0·2069 *g* gaben 0·2363 *g* Wasser und 0·6596 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{46}$ (370·37)	Gefunden		
		I	II	III
C .....	87·48	86·99	87·10	86·95
H .....	12·52	12·97	12·87	12·78
	100·00	99·96	99·97	99·73

Das Cholestan ist rechtsdrehend; die Ablesungen ergaben für Lösungen in Chloroform-Anschütz im 2 *dm*-Rohr:

	I	II	III
<i>c</i> .....	3·01	3·1327	3·0307
<i>t</i> .....	20°	20°	21°
$\alpha$ .....	+ 1·485°	+ 1·52°	+ 1·48°
$[\alpha]_D$ .....	+24·67°	+24·26°	+24·42°

Läßt man die Mutterlaugen nach dem Absaugen des umkrystallisierten Cholestans stehen, so scheiden sich neben den Blättern von Cholestan allmählich auch geringe Mengen von nadelförmigen Krystallen aus. Eine Isolierung dieser letzteren war nicht möglich; es wurden nur Produkte mit ganz unscharfem Schmelzpunkt gewonnen.

### Pseudocholestan.

Durch die ätherische Lösung von je 3 *g* Pseudocholesten wurde bei Gegenwart von 1·2 *g* Platinmohr durch 70 Stunden reines Wasserstoffgas in langsamem Strome durchgeleitet. Der Äther hinterließ einen krystallisierten Rückstand; durch Lösen

in Äther und Fälen mit absolutem Alkohol oder aus einer warmen Mischung von Äther und Alkohol (1:2) wurde die Substanz dreimal umkrystallisiert.

Sie unterscheidet sich schon durch ihr Aussehen deutlich von Cholestan, sie bildet nämlich nicht Blätter wie dieses, sondern Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 69 bis 70°. Auch das Pseudocholestan zeigt weder Bromaddition noch Cholestolreaktion; ebenso bleiben die übrigen beim Cholestan angeführten Reaktionen vollkommen aus; gegen konzentrierte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure ist es ebenso widerstandsfähig. Die Analysen ergaben:

- I. 0·2008 *g* gaben 0·2297 *g* Wasser und 0·6413 *g* Kohlensäure.  
 II. 0·2088 *g* gaben 0·2386 *g* Wasser und 0·6649 *g* Kohlensäure.  
 III. 0·2097 *g* gaben 0·2395 *g* Wasser und 0·6688 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{27}H_{46}$ (370·37)	I	II	III
C .....	87·48	87·10	86·85	86·98
H .....	12·52	12·80	12·79	12·78
	100·00	99·90	99·64	99·76

Das Drehungsvermögen des Pseudocholestans unterscheidet sich nur wenig von dem des Cholestans; es ergaben sich für Lösungen in reinem Chloroform ( $l = 2 \text{ dm}$ ) die Werte:

	I	II
$c$ .....	3·038	3·012
$t$ .....	19·5°	22°
$\alpha$ .....	+ 1·54	+ 1·54
$[\alpha]_D$ .....	+25·34°	+25·56°

Wenn auch das Drehungsvermögen des Pseudocholestans sich nur um zirka 1° von dem des Cholestans unterscheidet, so läßt doch das verschiedene Aussehen und der um zirka 10° niedrigere Schmelzpunkt das erstere als einen vom Cholestan verschiedenen Körper erkennen.

Daß wir es hier tatsächlich mit zweierlei Substanzen zu tun haben, zeigt sich deutlich auch an dem Schmelzpunkt eines Gemenges der beiden; Cholestan mit  $F = 80^\circ$  und Pseudocholestan mit 69 bis 70° wurden zu gleichen Teilen zusammen-

gemischt; das Gemenge zeigte Verflüssigung bei 50 bis 51°.

Um auf dem in der Einleitung besprochenen zweiten Wege zur Gewinnung von Cholestan zu gelangen, wurde das

### Chlorcholestan

dargestellt. Dazu wurden je 5 g Cholesterylchlorid mit 2 g Platinmohr in ätherischer Lösung durch zirka 50 bis 70 Stunden mit Wasserstoff behandelt<sup>1</sup> und das Produkt einmal durch Fällen der ätherischen Lösung mit Alkohol, einmal aus einem heißen Gemenge von Alkohol und Benzol (1: 9) umkrystallisiert.

Das Chlorcholestan wurde so in der Form flacher Prismen gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 115 bis 116° liegt. Es verhält sich den beim Cholestan angeführten Reaktionen gegenüber so wie dieses negativ. In Äther, Benzol, Chloroform ist es leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Die Analyse hatte folgende Ergebnisse:

- I. 0·1906 g gaben 0·1970 g Wasser und 0·5569 g Kohlensäure.  
 II. 0·3259 g gaben 0·1034 g Chlorsilber und 0·0081 g Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{27}H_{45}Cl$ (404·82)	I	II
C .....	80·04	79·69	—
H .....	11·20	11·57	—
Cl .....	8·76	—	8·67

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab für  $l = 2$ :

	in Chloroform	in Benzol
$c$ .....	3·138	3·0347
$t$ .....	20°	22°
$\alpha$ .....	+ 1·85°	+ 1·47°
$[\alpha]_D$ .....	+29·49°	+24·22°

Das Chlor ist im Chlorcholestan sehr wenig reaktionsfähig; es ist anscheinend in noch festerer Bindung vorhanden als das Chlor im Cholesterylchlorid; während es möglich war, das letztere durch Behandeln mit Zinkacetat in Eisessig bei

<sup>1</sup> Vorgelegte Silberlösung blieb dabei vollkommen klar.

Wasserbadtemperatur in Cholesterylacetat überzuführen,<sup>1</sup> genügte 14stündiges Kochen einer Eisessiglösung von Chlorcholestan mit Zinkstaub und Zinkacetat nicht, um eine analoge Umsetzung herbeizuführen; das Chlorcholestan wurde größtenteils unverändert zurückgewonnen.

Auch durch Kochen mit Natriummethylat in alkoholischer Lösung und — wie eingangs erwähnt — durch Kochen mit Natriumamylat in Amylalkohol läßt sich das Chlor nicht oder nur äußerst langsam abspalten. Wird dagegen das Chlorcholestan in siedendem Amylalkohol mit Natrium behandelt, so geht es glatt in Cholestan über. Das erhaltene Reaktionsprodukt bestand nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol aus schönen Blättern, die keine Cholestolreaktion zeigten und deren Schmelzpunkt bei 79° lag. Die Analyse und die Bestimmung des Drehungsvermögens ergaben die Identität mit dem beschriebenen Cholestan:

0·2345 g gaben 0·268 g Wasser und 0·7482 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>27</sub>H<sub>46</sub></u>	Gefunden
C .....	87·48	87·02
H .....	12·52	12·79
	<u>100·00</u>	<u>99·81</u>

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

<i>c</i> .....	3·0547
<i>t</i> .....	21°
<i>α</i> .....	+ 1·5°
$[\alpha]_D$ .....	+ 24·55°

Um aus Cholesterylchlorid Cholestan zu gewinnen, kann man also die hierzu erforderlichen Operationen — Anlagern von Wasserstoff und Behandeln mit Natrium — in beliebiger Reihenfolge vornehmen; der bequemere Weg ist der über das Chlorcholestan, weil sich dieses sehr leicht rein gewinnen läßt.

Da es von Interesse schien, auch das Produkt einer Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorcholestan kennen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 15, 370 (1894).

zu lernen und sich Natriumamylat als ungeeignet erwiesen hatte, wurde noch ein Versuch mit Chinolin gemacht, der zum Ziele führte. Er lieferte ein neues Isomeres des Cholestens, dem ich den Namen

### Necholesten

geben will. Dieser Kohlenwasserstoff ließ sich leicht gewinnen, als eine Lösung von 5 g Chlorcholestan in 40  $cm^3$  Chinolin durch 1 bis 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten und das durch Ausschütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure gewonnene Produkt wiederholt (zuletzt unter Zusatz von Kohle) aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es stellt lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $69^\circ$  vor, die starke Cholestolreaktion zeigen und Brom addieren. Die Chloroform-Schwefelsäurereaktion verläuft beim Necholesten derart, daß die untere Schicht grüne Fluoreszenz annimmt, während das Chloroform farblos bleibt; setzt man nun einige Tropfen Essigsäureanhydrid zu, so tritt auch hier Violettfärbung ein. Bemerkenswert scheint es, daß von den Tschugaeff'schen Reaktionen zwei: Erwärmen mit Trichloressigsäure und Behandeln mit Acetylchlorid und Chlorzink undeutlich oder negativ verlaufen, während beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und Chlorzink schön violette Färbung eintritt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0·2228 g gaben 0·2508 g Wasser und 0·7128 g Kohlensäure.  
 II. 0·2135 g gaben 0·2391 g Wasser und 0·6831 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{44}$	Gefunden	
		I	II
C .....	87·96	87·25	87·26
H .....	12·04	12·59	12·53
	100·00	99·84	99·79

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$c$ .....	3·02
$t$ .....	$20^\circ$
$\alpha$ .....	+ 3·87°
$[\alpha]_D$ .....	+ 64·07°

Die Frage, ob bei der Behandlung des Chlorcholestans mit siedendem Chinolin bloß eine neue Doppelbindung gebildet wird oder ob nicht eine weitere Umlagerung eintritt, ließ sich durch Anlagerung von Wasserstoff an das Neocholesten entscheiden. Der Versuch zeigte, daß auch dieses glatt in dasselbe Cholestan übergeht, das sowohl aus Cholesten beim Behandeln mit Platinmohr und Wasserstoff wie auch aus Chlorcholestan beim Behandeln mit Natrium in Amylalkohol gebildet wird.

2 g Neocholesten wurden mit 0·8 g Platinmohr in Ätherlösung durch 52 Stunden mit Wasserstoff behandelt. Das Produkt, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 79 bis 80°, zeigte keine Cholestolreaktion und gab bei der Analyse folgende Werte:

0·2225 g gaben 0·2563 g Wasser und 0·7105 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>27</sub>H<sub>46</sub></u>	Gefunden
C .....	87·46	87·09
H .....	12·54	12·89
	<hr/> 100·00	<hr/> 99·98

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

<i>c</i> .....	3·1287
<i>t</i> .....	21°
$\alpha$ .....	+ 1·53°
$[\alpha]_D$ .....	+ 24·45°

Danach kann kein Zweifel darüber sein, daß bei der Einwirkung von Chinolin auf Chlorcholestan keine tiefer greifende Umlagerung eintritt und daß der neue Kohlenwasserstoff sich von dem Cholesten nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheidet.

Durch Lösen des Neocholestens in Äther und Zusatz der berechneten Menge Brom in Eisessig, Abkühlen der längere Zeit klar beibenden Lösung in Eis und Rühren wurde das

## Necholestendibromid

gewonnen. Es stellt Blättchen und Täfelchen von rhombischer Form dar, die beim Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol ihren Schmelzpunkt  $-125^{\circ}$  — nicht mehr ändern und folgende Analysenresultate ergaben:

- I. 0·1952 g gaben 0·1541 g Wasser und 0·4387 g Kohlensäure.  
 II. 0·2505 g gaben 0·1768 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{27}H_{44}Br_2$ (528·19)	I	II
C .....	61·34	61·29	—
H .....	8·40	8·83	—
Br .....	30·26	—	30·03

Die Ausbeute an so gewonnenem Dibromid bleibt wesentlich hinter der berechneten Menge zurück; die Mutterlaugen enthalten noch erhebliche Mengen von Substanz, die sich aber nur bei längerem Stehen amorph ausscheidet und ganz langsam in einen undeutlich krystallinischen Zustand übergeht. Offenbar entstehen die beiden stereoisomeren Dibromide hier nebeneinander, während beim Cholestendibromid sich zuerst ein labiles Isomeres ausscheidet, das unter Rotationsänderung in die stabile Form übergeht.<sup>1</sup> Auch beim Pseudocholestendibromid muß, wie sich zeigte,<sup>2</sup> die Bildung einer labilen, in Chloroformlösung sich umlagernden Modifikation angenommen werden. Bei dem isolierten Necholestendibromid war eine Drehungsänderung nicht zu beobachten. Die Bestimmung ergab:

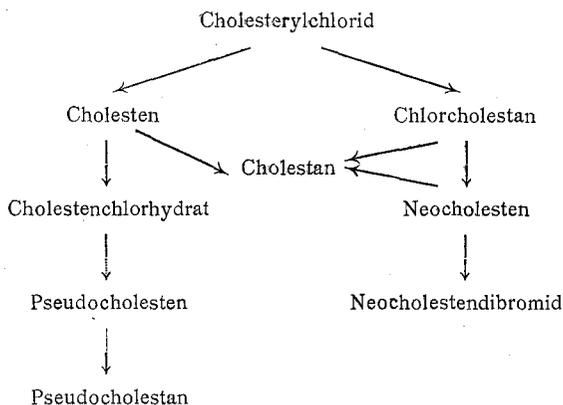
$c$ .....	3·102
$t$ .....	$23^{\circ}$
$\alpha$ .....	$+4\cdot67^{\circ}$
$[\alpha]_D$ .....	$+75\cdot27^{\circ}$

Nach 24 Stunden war keine Veränderung des Drehungsvermögens eingetreten.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 421 (1906).

<sup>2</sup> Ebenda, 28, 1113 (1907).

Über die besprochenen Verbindungen und ihre Beziehungen zueinander gibt folgendes Schema einen Überblick:



Über die Reaktionen der neuen Cholesterinderivate ist kurz folgendes zu bemerken. Den folgenden Reaktionen:

1. Cholestolreaktion nach Liebermann-Burchard,
2. Chloroform-Schwefelsäurereaktion nach Salkowski,
3. Modifikation der letzteren nach Denigès, ferner den Tschugaeff'schen Reaktionen,
4. mit Trichloressigsäure,
5. Chlorzink und Acetylchlorid,
6. Chlorzink und Benzoylchlorid,
7. der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure und
8. von rauchender Salpetersäure

gegenüber verhalten sich die drei neuen Cholestankörper vollkommen negativ;<sup>1</sup> zweifellos ist zu deren Zustandekommen die Gegenwart einer doppelten Bindung notwendig.<sup>2</sup> Da beim Neocholesten die unter 4 und 5 angeführten Reaktionen nur zweifelhaft oder negativ ausfallen, könnte man vermuten, daß bei ihrem Zustandekommen auch die Lage der Doppelbindung

<sup>1</sup> Siehe auch R. Willstätter und E. W. Mayer, Berl. Ber., 41, 2202 (1908).

<sup>2</sup> Wenn früher (Monatshefte für Chemie, 15, 113 [1894]) angegeben wurde, daß auch Cholestankörper die Cholestolreaktion zeigen, so beruht dies offenbar darauf, daß damals nur Dihalogencholestankörper bekannt waren, die bei der Reaktion wahrscheinlich ihr Halogen abspalten.

eine Rolle spielt, eine Annahme, die ihre Stütze darin findet, daß ebenso wie das Necholesten sich auch das Pseudocholesten diesen Reaktionen gegenüber verhält.

Was die in dieser Mitteilung verwendeten Formeln betrifft, so bemerke ich, daß durch die hier mitgeteilten Analysen kein Anlaß gegeben erscheint, die wasserstoffreichere Formel des Cholesterins der von Suida und mir<sup>1</sup> als wahrscheinlich hingestellten wasserstoffärmeren vorzuziehen. Nach dieser letzteren käme dem Cholesten der Ausdruck  $C_{27}H_{44}$ , dem Cholestan also  $C_{27}H_{46}$  zu. Im vorstehenden sind fünf Analysen vom Cholestan, drei von Pseudocholestan und eine von Chlorcholestan mitgeteilt. Eine Zusammenstellung ergibt nun, daß für die Formel  $C_{27}H_{46}$  (respektive  $C_{27}H_{45}Cl$ ) für Kohlenstoff ein Minus von 0·35 bis maximal 0·63<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, für Wasserstoff ein Plus von 0·27 bis 0·45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> gefunden wurde, Differenzen, wie sie bei derartigen Substanzen sehr gewöhnlich und zulässig sind während der Formel  $C_{27}H_{48}$  gegenüber der gefundene Kohlenstoffgehalt nur um ganz minimale Beträge nach oben oder unten abwich (also eigentlich mit dem berechneten zu gut übereinstimmte), der Wasserstoff aber ausnahmslos zu gering gefunden wurde.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 15, 362 (1894).