

Über neue Halogenverbindungen des Cholesterins

(I. Mitteilung)

von

cand. med. **Richard Kolm.**

Aus dem chemischen Laboratorium der allgemeinen Poliklinik in Wien, Vorstand
Prof. J. Mauthner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1912.)

Unter der großen Zahl von Estern des Cholesterins, die bisher dargestellt wurden, gibt es nur einen einzigen, in dem die Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt ist: das Cholesterylchlorid, das nach dem Vorgang von Planer¹ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, nach Diels und Abderhalden² durch Behandlung mit Thionylchlorid aus dem Cholesterin leicht gewonnen werden kann. Nun ist das Chlor in dem Cholesterylchlorid, wie die Arbeiten von Walitzky, dann von Mauthner und Suida gezeigt haben, nur wenig reaktionsfähig und es erschien von besonderem Interesse, auch das Bromid und Jodid zu untersuchen.

Im folgenden soll zunächst die Darstellung des Cholesterylbromids beschrieben werden; dabei sei vorläufig mitgeteilt, daß auf analogem Wege auch das Jodid gewonnen werden kann.

Cholesterylbromid.

10 g entwässertes Cholesterin wurden in 20 cm³ Benzol gelöst, mit 3 cm³ Phosphortribromid versetzt und die Lösung

¹ Liebig's Annalen, 118, 26 (1861); siehe auch Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, 15, 87 (1894).

² Berl. Ber., 37, 3102 (1904).

mit dem Rückflußkühler 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat zunächst reichliche Bromwasserstoffentwicklung auf und die anfangs klare, etwas gelb gefärbte Lösung trübte sich allmählich.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in absoluten Alkohol gegossen, wobei sich das Bromid als Öl ausschied. Durch Abkühlen und fleißiges Rühren erstarrte es bald krystallinisch. Nach 24stündigem Stehen wurden die Krystalle abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so zirka 3 g reines Produkt vom Schmelzpunkt 98° erhalten.

Das Cholesterylbromid krystallisiert in Blättern, die einen schönen Perlmutterglanz zeigen. Schmilzt man es und läßt es wieder erkalten, so tritt vor dem Krystallisieren wie bei anderen Estern des Cholesterins ein Farbenspiel ein, das in diesem Fall von besonderer Schönheit ist.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0·2265 g Substanz gaben 0·1923 g Wasser und 0·5967 g Kohlensäure.
 II. 0·3414 g Substanz gaben 0·1405 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{27}H_{43}Br$ (447·35)	I.	II.
C	72·43	71·85	—
H	9·71	9·52	—
Br	17·86	—	17·51

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung wurde eine Lösung der Substanz in Benzol hergestellt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

$$\begin{aligned}
 c &= 3\cdot186 \\
 l &= 2 \\
 t &= 19\cdot5^\circ \\
 \alpha &= -1\cdot22^\circ \\
 [\alpha]_D^{19\cdot5} &= -19\cdot14^\circ
 \end{aligned}$$

Durch Anlagerung von Brom an das Cholesterylbromid wurde das

Tribromcholestan

erhalten. 2 g Cholesteryl bromid wurden in 10 cm^3 Äther gelöst und mit 7 cm^3 einer Lösung von 10 g Brom in 100 cm^3 Eisessig versetzt.¹ Das Reaktionsprodukt schied sich sofort kristallinisch aus. Es wurde umkristallisiert, indem es in Äther gelöst und die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt wurde. Dabei wurde der Körper in schönen kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 111 bis 112° gewonnen.

Die Analyse gab folgende Werte:

- I. 0·2583 g Substanz gaben 0·1707 g Wasser und 0·5056 g Kohlensäure.
 II. 0·2252 g Substanz gaben 0·2063 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{27}H_{43}Br_3$ (607·19)	I.	II.
C	53·36	53·38	—
H	7·15	7·41	—
Br	39·45	—	38·98

Da es sich in früheren Fällen gezeigt hatte, daß bei den Produkten der Anlagerung von Brom an die doppelte Bindung unter Umständen Mutarotation zu beobachten ist,² die bei Lösungen in Chloroform rascher und deutlicher eintritt als in Benzol, wurde zur Bestimmung des Drehungsvermögens auch in diesem Falle Chloroform (Anschütz) als Lösungsmittel verwendet.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

$$\begin{aligned}
 c &= 3\cdot352 \\
 l &= 2 \\
 t &= 19^\circ \\
 \alpha &= -3\cdot34^\circ \\
 [\alpha]_D^{19} &= -49\cdot82^\circ
 \end{aligned}$$

¹ S. Windaus, Berl. Ber., 39, 518 (1906).

² S. J. Mauthner, Monatshefte für Chemie, 27, 421 (1906), 28, 1113 (1907).

Nach 22 Stunden war keine Änderung des Drehungsvermögens eingetreten.

Über das Cholesteryljodid hoffe ich im Zusammenhang mit der Besprechung von Versuchen über die Reaktionsfähigkeit der beiden Halogenverbindungen in nächster Zeit berichten zu können.