

wobei schon die braune Farbe des Niederschlages die Gegenwart des Eisens anzeigt und in demselben das Chrom durch Flammenreaction nachweisen; in Filtrat wird dann, wie schon angegeben, auf Thonerde und phosphorsaure Thonerde geprüft. —

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Zürich.

IV. Ueber das Cholesterindibromür.

von

W. Moldenhauer und J. Wislicenus.

Mitgetheilt von Letzterem.

Durch die Untersuchungen Berthelot's ¹⁾ über die Einwirkung organischer Säuren auf Cholesterin wurde die Alkoholnatur dieses Körpers zum ersten Male festgestellt und bald darauf von Plauer ²⁾ und Lindenmeier ³⁾ auch noch in einigen anderen Beziehungen bestätigt. Schon Berthelot hob damals hervor, dass das Cholesterin möglicherweise dem Styron homolog sei, indem beiden Körpern die allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}O$ zukommt. Da dieselbe sich von jener

¹⁾ Ann. Chem. phys. LVI, 51. Jahresbericht 1858, 417.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 25. Jahresbericht 1861, 798.

³⁾ Chem. Centralbl. 1864, 412. Jahresbericht 1863, 542.

der aromatischen Alkohole durch ein Minus von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, so liegt der Gedanke nahe, vom Styron und Cholesterin aus durch Wasserstoffaddition zu aromatischen Alkoholen zu gelangen; liesse sich dieselbe nicht direct ausführen, so könnte möglicherweise durch Behandlung eines zunächst dargestellten Bromadditionsproductes mit Natriumamalgam das Ziel erreicht werden, — auf demselben Wege also welcher von Gorup-Bersanez ¹⁾ und Ad. Schmidt ²⁾ und gleichzeitig auch von Erlenmeyer ³⁾ zur Ueberführung der Zimmtsäure in die Cumoylsäure angewendet wurde.

Die directe Addition von Wasserstoff zum Cholesterin scheint nicht ausführbar zu sein — wenigstens wurde dasselbe nach der Einwirkung von Natriumamalgam auf seine alkoholische Lösung, gleichviel ob bei Abwesenheit oder Gegenwart von Essigsäure stets unverändert wieder erhalten, so dass einzig der Weg der Bromaddition und der Versuch der Substitution von Wasserstoff für das Halogen noch offen blieb.

Von Meissner und Schwendler ist die Einwirkung des Broms und Chlors auf Cholesterin schon vor längerer Zeit studirt worden. Es wurden dabei sehr leicht zersetzbare Substitutionsproducte erhalten, deren Zusammensetzung sich am besten durch die Formeln $C_{26}H_{39}Cl_7O$ und $C_{26}H_{39}Br_7O$ ausdrücken lässt. Die Einwirkung wird dabei als so heftig ge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 254.

²⁾ Ibid. CXXVII, 319. Jahresbericht 1863, 351.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1863, 307. Jahresbericht 1863, 352.

schildert, dass durch die freiwerdende Wärme tiefgreifende Zersetzungen eintreten, so dass zur Verlangsamung der Reaction nur die mit Luft gemischten Dämpfe der Halogene zur Einwirkung kommen dürfen. Es schliesst diese substituierende Einwirkung des Chlors und Broms indessen die Möglichkeit einer Addition, wenn unter für diese günstigeren Umständen gearbeitet wird, natürlich nicht aus.

Herr Dr. W. Moldenhauer, in Besitze eines ziemlich reichlichen Vorrathes von Gallensteinen, übernahm es, in dieser Richtung Versuche anzustellen, welche er indessen — noch ehe seine Bemühungen, völlig reine Producte zu erhalten, Erfolg hatten — wegen einer Gesundheitsreise nach dem Süden zu unterbrechen gezwungen war. Mit dem von ihm zurückgelassenen Cholesterinreste nahm ich die Untersuchung wieder auf, um die nicht unwichtige Frage nicht unentschieden zu lassen.

Vermischt man eine ätherische Lösung von Cholesterin langsam mit Brom, so tritt schnell und ohne merkbare Entwicklung von Bromwasserstoff Entfärbung ein, bis auf ein Molecul des Cholesterins ein Molecul Brom angewendet wurde. Die durch überschüssiges Brom hervorgerufene Färbung der Flüssigkeit verschwindet dagegen nur sehr langsam unter Bildung von Bromwasserstoff. Lässt man nach Zusatz eines sehr geringen Bromüberschusses den Aether freiwillig verdunsten, so bleibt eine gelbliche, in feinen warzenförmigen Nadeln krystallisirende Masse zurück, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether weiss erhalten werden kann und dann 28,2 bis 29,1 Proc. Brom, 59,8 Proc. Kohlen-

stoff und 8,9 Proc. Wasserstoff enthält, also unmöglich ein reiner Körper sein kann. Auch zersetzt sich der Körper nach einiger Zeit freiwillig unter Gelbfärbung. Es zeigte sich in der Folge, dass das Bromadditionsproduct nur dann ohne Schwierigkeit rein gewonnen werden kann, wenn absolut chemisch reines und trockenes Cholesterin angewendet und, anstatt in ätherischer, in Schwefelkohlenstofflösung operirt wird. Bei seiner bekannten, sehr starken Adhäsion für viele, an sich leicht lösliche Stoffe, die es bei seiner Ausfällung mit niederreisst ¹⁾ hält es, aus Gallensteinen durch Aether extrahirt, selbst nach häufigem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol hartnäckig Fette zurück, welche ihm nur durch zwei Mal wiederholtes Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Ausfällen und Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus reinem Aether-Alkohol ganz entzogen werden können.

Vermischt man eine Lösung ganz reinen entwässerten Cholesterins in Schwefelkohlenstoff mit einer verdünnten Bromlösung im gleichen Mittel, so tritt unter merklicher Temperaturerhöhung sofort Entfärbung ein, und zwar ohne Bildung von Bromwasserstoff. Der geringste Bromüberschuss zeigt sich durch nicht verschwindende Färbung an. Lässt man hierauf freiwillig verdunsten, so bleibt das Bromadditionsproduct, schwach gelblich gefärbt, zurück, kann nun aber durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Aether-Alkohol schneeweiss, rein und von bei ge-

¹⁾ Daher von Brücke zur Reindarstellung von Pepsin benutzt. Zeitschr. f. analyt. Chemie I. 257. Jahresbericht 1861, 789.

wöhnlicher Temperatur grosser Beständigkeit erhalten werden. Es bildet kleine, dünne, nadelförmige Krystalle, welche sich schwer in Alkohol, leicht dagegen in Aether — gar nicht in Wasser lösen, und beim Erhitzen unter Verkohlung schmelzen. Die Analyse ergab jetzt mit der Formel $C_{26}H_{44}OBr_2$ sehr gut übereinstimmende Resultate:

I. 0,2531 Gramm Substanz, nach Carius mit reinem Kaliumbichromat, Silbernitrat und Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre oxydirt, lieferten 0,1703 Gramm Bromsilber.

II. 0,1959 Gramm mit vorgelegtem Bleichromat verbrannt gaben 0,1475 Gramm Wasser und 0,4202 Gramm Kohlensäure.

III. 0,1886 Gramm gaben 0,1390 Gramm Wasser und 0,4043 Gramm Kohlensäure.

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	Mittel.
C_{26}	312	58,65	—	58,50	58,46	58,48
H_{44}	44	8,27	—	8,26	8,19	8,22
Br_2	160	30,07	30,21	—	—	30,21
O	16	3,01	—	—	—	3,09
	532	100,00				100,00

Dieses Cholesterindibromür durch Behandlung mit Natriumamalgam in das erwartete Hydrocholesterin umzuwandeln gelang dagegen nicht, gleichgültig obmit oder ohne Zusatz von Essigsäure operirt wurde. Zwar ging das Brom ohne Schwierigkeit an Natrium über, aber das neben Natriumbromür auftretende Product unterschied sich in nichts vom Cholesterin, mit welchem es Krystallform, alle Reactionen und auch den Schmelzpunkt (147°) gemein

hatte. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol wurde es getrocknet und verbrannt und lieferte Zahlen, welche gleichfalls zu der Formel $C_{26}H_{44}O$ viel besser passten als zu der gehofften $C_{26}H_{46}O$.

IV. 0,1662 Gramm Substanz gaben 0,1762 Gramm Wasser und 0,5105 Gramm Kohlensäure.

V. 0,1568 Gramm lieferten 0,1684 Gramm Wasser und 0,4834 Gramm Kohlensäure.

Berechnet für				Gefunden:		
C_{26}	83,42	C_{26}	83,87	83,77	84,05	83,90
H_{46}	12,30	H_{44}	11,83	11,81	11,93	11,87
O	4,28	O	4,30	—	—	4,23
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>			<u>100,00</u>

Diese Eigenschaft des Cholesterindibromürs, sein Brom an Natrium einfach abzugeben ohne Wasserstoff dafür zu binden, hat in so fern nichts auffallendes mehr, als einige andere Körper dasselbe Verhalten zeigen, so z. B. die Bromadditionsproducte der Angelikasäure 1) und Elaidinsäure 2).

Versuche, das Brom durch andere Elemente oder Radicale zu ersetzen, haben bisher nicht zu entscheidenden Resultate geführt, grösstentheils wohl wegen der Schwierigkeit die dabei entstehenden Producte, unter denen stets Kohlenwasserstoffe aufzutreten scheinen, von einander zu scheiden; die Arbeiten in dieser Richtung werden jedoch fortgesetzt.

April 1866.

1) Jaffé. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864. 719. Jahresbericht 1864. 339, ibid. 341.

2) Bury ibid. 718.