

von den furchtbarsten Explosionswirkungen begleitet sein; wäre sie hingegen beliebig regulierbar, so würde 1 kg Pechblende sicher, vielleicht auch die gleiche Menge Blei, genügen, um einen großen Schnelldampfer über den Atlantischen Ozean zu befördern.

Es war der Traum der Alchemisten, unedle Metalle in edle umzuwandeln. Die radioaktiven Stoffe lehren uns, daß, wenn dieser Prozeß gelänge, hierbei entweder so viel Energie gewonnen würde, daß im Vergleich dazu der Wert des erzielten Edelmetalles geringfügig wäre, oder daß umgekehrt der Energieaufwand die Veredelung des Metalles praktisch wertlos machte.

Wir brauchen uns indessen nicht ins Reich der Phantasie zu begeben, um auf dem Gebiete der Radioaktivität wichtige und lohnende Aufgaben zu finden, die ihrer Lösung noch harren. Die chemische Forschung hat hier mit der physikalischen nicht gleichen Schritt gehalten. Das ist deswegen begreiflich, weil die chemische Untersuchungen einen größeren Materialaufwand erfordern und deswegen sehr kostspielig sind. Auch auf diesem Gebiete würde sich sicherlich das alte Wort des Martial bewähren:

Sint Maecenates, non deerunt, Flacce, Marones.

265. Stefan Minovici:

Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.

[Aus dem Laboratorium für Analytische Chemie der Bukarester Universität.]

(Eingegangen am 27. April 1908.)

Im Verlaufe meiner Studien zur Feststellung des Ursprunges des Cholesterins im tierischen Organismus — ihm käme nach meiner Ansicht die Rolle zu, die Nervensubstanz zu erhalten und zu fixieren —, habe ich beim Behandeln des Cholesterins mit Schwefel- und Salzsäure einige noch unbekannte, wohl charakterisierte Körper erhalten.

Im Folgenden möchte ich nun über diese Verbindungen berichten.

Zwenger¹⁾ hat seinerzeit die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin studiert und dabei Kohlenwasserstoffe erhalten, die er Cholesterilene benennt. Dabei verfährt er so, daß er Cholesterin mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , $\frac{1}{2}$ Vol. H_2O) bei 60—70° behandelt und dann noch soviel Schwefelsäure hinzufügt, bis das Cholesterin weich und dunkelrot geworden ist.

¹⁾ Beilsteins Handbuch, III. Aufl., II. Bd., S. 176; Ann. d. Chem. **66**, 5 und **69**, 347.

J. Mauthner und W. Suida¹⁾ haben bei ihren interessanten und sehr wichtigen Arbeiten über das Cholesterin sich ebenfalls mit der Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe befaßt und sind beim Nachprüfen der Arbeiten von Zwenger auf das gleiche Cholesterilen gestoßen.

J. Mauthner²⁾ hat außerdem auch die Einwirkung von Salzsäure auf Cholesterin in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und dabei Additionsprodukte erhalten.

Er verfuhr dabei so, daß er auf eine alkoholisch-ätherische Cholesterinlösung gasförmige Salzsäure in der Kälte einwirken ließ.

Ich habe ebenfalls die Einwirkung der Schwefel- und Salzsäure auf Cholesterin versucht. Meine Untersuchungen unterscheiden sich von den bereits erwähnten dadurch, daß ich einen anderen Arbeitsgang eingeschlagen und infolgedessen auch ein anderes Resultat erzielt habe. So habe ich die Salzsäure im konzentrierten Zustande auf eine alkoholische Cholesterinlösung einwirken lassen unter Anwendung von Wärme; meine Schwefelsäure besteht aus Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Volumen; ich lasse sie direkt auf das Cholesterin einwirken.

Mit Salzsäure erhielt ich einen Körper, der bei 74.5° schmilzt. Mit Schwefelsäure jedoch drei, und zwar erstens ebenfalls den bei 74.5° schmelzenden Körper, einen zweiten vom Schmp. 200—201° und einen dritten endlich vom Schmp. 135—136°.

Das zu diesen Versuchen verwendete Cholesterin stammte aus der Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf in Alkohol gelöstes Cholesterin.

3 g Cholesterin wurden in ca. 100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung in einen etwa 250 ccm fassenden Glaskolben gebracht, mit einem Rückflußkühler versehen und im Wasserbade erhitzt. Während des 16-stündigen Erhitzens wurden etwa jede 1—2 Stunden 2 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben, also im ganzen ca. 30 ccm Salzsäure. Es schied sich ein gelbliches öliges Produkt am Boden des Kolbens ab, welches jedoch nach dem Erkalten erstarrte. Es wurde in Äther gelöst und mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, hierauf der Äther verdunstet und der Rückstand mit 80-prozentigem Alkohol ausgezogen. Diese alkoholische Lösung scheidet nach dem Erkalten nadelförmige,

¹⁾ Monatsh. für Chem. 17, 29.

²⁾ Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie Wien: Bd. 115, Abt. IIb, März 1906.

glänzende, schwach gelb gefärbte Krystalle aus, die über Schwefelsäure getrocknet, bei 74.5° glatt schmelzen. Ausbeute 35—40%.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

$(C_{27}H_{45})_2O$ oder $(C_{27}H_{43})_2O$. Ber. C $\overset{I}{85.94}$, $\overset{II}{86.40}$, H $\overset{I}{11.94}$, $\overset{II}{11.47}$.
Gef. » 86.15, 85.72, » 11.11, 11.37.

Der untersuchte Körper ist somit ein Cholesteryläther, entstanden durch Kondensation von 2 Molekülen Cholesterin. Dieser Äther ist löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther in der Kälte, ferner in Benzol und Chloroform. Er addiert Brom und liefert dabei ein zähes Produkt.

Der von mir dargestellte Cholesteryläther unterscheidet sich vollständig von demjenigen, den Mauthner und Suida¹⁾ durch Erhitzen von Cholesterylchlorid mit Zinkstaub oder Zinkoxyd im Paraffinbad auf 200° oder bei der Einwirkung von wasserfreiem Kupfersulfat auf Cholesterin erhalten haben.

Mein Cholesteryläther kann somit nichts anderes als ein Isomeres des obigen sein.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin.

4 g Cholesterin wurden zuerst in einem Mörser mit ca. 60 g eines Gemisches von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser verrieben, hierauf etwa eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt und schließlich 1 Minute direkt auf der Flamme. Die Substanz wird zuerst pastenförmig, färbt sich allmählich gelb und zuletzt rotbraun. Die isolierte Substanz wurde mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Ein Teil blieb dabei ungelöst. Dieser wurde in Chloroform gelöst; beim behutsamen Fällen mit Alkohol scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, welcher weiße, kleine, verfilzte Krystalle darstellt, die im Exsiccator getrocknet bei etwa 195° zu erweichen beginnen und bei 201° vollständig schmelzen. Ausbeute 30—35%.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

$(C_{27}H_{45})_2O$ oder $(C_{27}H_{43})_2O$. Ber. C $\overset{I}{85.94}$, $\overset{II}{86.40}$, H $\overset{I}{11.94}$, $\overset{II}{11.47}$.
Gef. » 86.25, 86.04, » 11.74, 11.81.

Auf Grund dieser Belege ist der Körper als ein Cholesteryläther anzusehen, entstanden durch Kondensation von 2 Molekülen Cholesterin. In Alkohol ist dieser Äther beinahe unlöslich, er löst sich jedoch in warmem Äther, ferner sehr leicht in Chloroform und Benzol.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 17, 38.

Auf konzentrierte Schwefelsäure gebracht, zerteilen sich die Krystalle unter starker Gelbfärbung, und die Flüssigkeit zeigt eine charakteristische Fluoreszenz. Eine gleiche Erscheinung zeigt auch der oben abgehandelte, bei 74.5° schmelzende Körper, erhalten bei der Einwirkung von Salzsäure.

Der Unterschied ist nur der, daß beim ersteren (74.5° Schmp.) die Gelbfärbung und Fluoreszenz viel intensiver ist als beim letzteren.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht eine schön orangerote Lösung. In Chloroform gelöst, addiert dieser Cholesteryläther Brom; beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus einem Gemische von Benzol und Alkohol erhält man das in sehr feinen Nadeln krystallisierende Tetrabromid. Dasselbe schmilzt unter Gasentwicklung bei 174.5°.

$(C_{27}H_{45}Br_2)_2O$ oder $(C_{27}H_{43}Br_2)_2O$. Ber. Br $\overset{I}{29.73}$, $\overset{II}{29.84}$. Gef. Br 29.62.

Trotzdem die Konstanten dieses Cholesteryläthers denjenigen des von Mauthner und Suida dargestellten Äthers sehr ähnlich sind, neige ich zur Ansicht, daß beide nicht identisch sind, sondern mein Äther ein weiteres Isomeres des anderen ist. Die Bestimmung des Drehungsvermögens und die Molekulargewichtsbestimmung werden Aufschluß darüber geben können. Ich behalte mir vor, nach Abschluß der diesbezüglichen Untersuchungen darauf zurück zu kommen.

Aus dem in Alkohol löslichen Teil des bei der Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen Gesamtproduktes konnten 2 Körper isoliert werden.

Der eine, in Alkohol schwer löslich, besitzt die gleichen Eigenschaften wie der bei Einwirkung von Salzsäure erhaltene Äther. Sein Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 74.5°; Ausbeute 25 % vom Ausgangsprodukt.

Die Analyse zeigt folgende prozentuelle Zusammensetzung:

C 86.25, H 11.33.

Der andere aus dem alkohollöslichen Teil isolierte Körper ist viel leichter als der erstere löslich. Er wurde gesammelt durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser und oftmaliges Umkrystallisieren, um Reste von nicht angegriffenem Cholesterin zu beseitigen. Es sind dies kleine flitterförmige Krystalle, die nach dem Trocknen im Exsiccator bei 135—136° schmelzen. Ausbeute etwa 10%.

Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ergab er folgende Zusammensetzung:

C 82.70, H 11.61.

» 82.75, » 10.88.

Diese analytischen Daten passen weder auf die Formel des Cholesteryläthers noch auf das Cholesterin selbst. Es scheint, als ob

beim wiederholten Umkrystallisieren sich aus diesem Körper Cholesterin zurückbildet. Zur Aufklärung werde ich die nötigen Untersuchungen anstellen und hoffe, baldigst noch darauf zurückkommen zu können.

Bemerken muß ich noch, daß bei den oben beschriebenen Reaktionen neben unangegriffen gebliebenem Cholesterin sich in geringer Menge noch ein nicht krystallisierbares öliges Fluidum gebildet hatte.

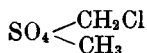
Bei der Anstellung obiger Versuche bin ich von Hrn. Dr. Baco-
rescu unterstützt worden, wofür ich ihm an dieser Stelle besten
Dank sage.

266. J. Houben und Hans R. Arnold: Über Chlormethylsulfat. — II. Einwirkung auf Aminogruppen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. April 1908.)

Kürzlich teilten wir mit¹⁾, daß Schwefeltrioxyd sich mit Monochlormethyläther zu einem sehr reaktiven Produkt, dem Chlormethylsulfat der Formel



vereinigen läßt. Diese, einen Ester des Chlormethylalkohols vorstellende Verbindung sollte als Ersatz des bekanntlich unbeständigen, gechlorten Carbinols zur Einführung von Chlormethylgruppen in organische Verbindungen dienen, ähnlich wie mittels des Methylsulfats in letzter Zeit eine Anzahl von Methylierungen ausgeführt worden sind. Da die Verwendbarkeit des Methylsulfats eine recht mannigfaltige ist, versprochen wir uns auch vom Chlormethylsulfat Erfolge, besonders im Falle, daß es gelänge, das Chloratom durch andere Reste, z. B. Amin- oder Alkylamingruppen, zu ersetzen. Weiterhin beabsichtigten wir, auf analoge Weise Di- und Trichlormethylsulfat zu gewinnen und vermittelst derselben Di- und Trichlormethylreste mit organischen Radikalen in Verbindung zu bringen. Da mit Methylsulfat unter bestimmten Bedingungen auch Kernalkylierungen zu erzielen sind, hätte man auf diesem Wege, unter Benutzung der chlorierten Verbindungen Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren darzu-

¹⁾ Diese Berichte 40, 4306 [1907].