

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über einige Äther des Cholesterins;

von

Wilhelm Steinkopf und Erwin Blümner.

Eine der wichtigsten Stützen der Engler-Höferschen organischen Hypothese der Erdölbildung ist die allen bisher untersuchten Erdölen gemeinsame Eigenschaft der optischen Aktivität. Nach der Ansicht Waldens¹⁾ sind es in erster Linie die in den Pflanzen in großer Menge vorkommenden optisch aktiven Stoffe, die das Urmaterial für die optisch aktiven Substanzen des Erdöls abgegeben haben, während nach Marcusson sowie Engler insbesondere auch die Cholesterine der Tierfettreste als Substrat in Betracht kommen; Neuberg²⁾ endlich glaubt in der Hauptsache in den Spaltstücken der stark aktiven Eiweißstoffe tierischer und pflanzlicher Reste die Ausgangsmaterialien der optisch aktiven Substanzen des Erdöls erblicken zu müssen. Nach Engler³⁾ stehen dieser letzteren Annahme die Bedenken entgegen, daß sich dann öfter, als es der Fall ist, auch linksdrehende Erdöle finden müßten, abgesehen davon, daß die Zersetzungsprodukte des Eiweißes viel zu niedermolekular sind, um die am stärksten optisch aktiven Fraktionen des Erdöls, die zugleich hochmolekular sind, genügend erklären zu können. Nach dem derzeitigen Stande der Erdölforschung, insbesondere begründet durch die Arbeiten von Engler und seinen Schülern, scheinen es im wesentlichen Zersetzungsprodukte der tierischen und pflanzlichen Cholesterinkörper zu sein, die die optische Aktivität des Erdöls bedingen.

Schon 1904 erhielt Windaus⁴⁾ durch Destillation von Cholesterin ein petroleumähnliches Gemisch von Kohlenwasser-

¹⁾ Walden, Chem. Zeitg. **30**, 391, 1155, 1167 (1906).

²⁾ Neuberg, Biochem. Ztschr. **1**, 368 (1907); Sitz. Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. **24**, 451 (1907).

³⁾ Engler, Chem. Ztg. **30**, 711 (1906); Petroleum **2**, Nr. 20 u. 23 (1907).

⁴⁾ Windaus, Ber. **37**, 2027 (1904).

stoffen, und Marcusson¹⁾ zeigte, daß dabei rechtsdrehende Öle entstehen. Durch die Untersuchungen von Engler²⁾ und seinen Schülern wurde dann in der Hauptsache folgendes festgestellt:

Alle Erdöle zeigen ein in annähernd gleichen Siedegrenzen liegendes Maximum der optischen Aktivität; bei weiterem Destillieren nimmt die optische Aktivität wieder ab. Genau so verhalten sich die unter Atmosphärendruck dargestellten Cholesterindestillate, und zwar liegt das Maximum ihrer Aktivität in fast den gleichen Siedegrenzen, wie das der Erdöle.

Aus inaktivem Kaiseröl unter Zusatz von rechtsdrehendem Cholesterindestillat, inaktivem amerikanischem Schmieröl und Ozokerit gelang es, ein künstliches Erdöl darzustellen, dessen Fraktionen gleiches optisches Verhalten wie dasjenige natürlicher Produkte zeigte.

Cholesterin liefert bei der Destillation unter Atmosphärendruck zuerst linksdrehende, dann inaktive und zum Schluß rechtsdrehende Destillate. Durch wiederholte Destillation gehen die linksdrehenden und die inaktiven Produkte in rechtsdrehende über.³⁾ Dieses Verhalten des Cholesterins erinnert zunächst lebhaft an das Verhalten einiger Javaöle⁴⁾, die ebenfalls in den unteren Fraktionen Linksdrehung, dann Inaktivität und in den höheren Fraktionen Rechtsdrehung zeigen; auch bei ihnen lassen sich die linksdrehenden und inaktiven Anteile durch Erhitzen in rechtsdrehende überführen. Indessen besteht hier doch ein Unterschied. Denn nach noch unveröffentlichten Versuchen von Steinkopf und Koss enthalten die linksdrehenden Teile des Cholesterindestillats große Mengen unveränderten Cholesterins, während in den linksdrehenden Teilen verschiedener Javaöle die Anwesenheit unveränderten Cholesterins noch nicht nachgewiesen werden konnte.

Nach den Untersuchungen von Molinari und Fenaroli⁵⁾

¹⁾ Marcusson, Chem. Rev. der Fett- und Harz-Industrie 12, 1; Chem. Zeitg. 30, 788 (1906).

²⁾ Engler, „Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls“, Karlsruhe 1907, S. 61; Z. f. angew. Chem. 20, 1585 (1908).

³⁾ Albrecht, Dissertation, Karlsruhe 1907.

⁴⁾ Lederer, ungedruckte Dissertation, Karlsruhe 1909; Bartnitzky, Diplom-Arbeit, Karlsruhe 1907.

⁵⁾ Molinari und Fenaroli, Ber. 41, 3704 (1908).

kommt unverändertes Cholesterin als Substrat der optischen Aktivität des Erdöls nicht in Betracht, da die optisch aktive Erdölsubstanz im Gegensatz zum Cholesterin der Ozonidbildung nicht fähig ist. In Übereinstimmung hiermit fand Bobrzynski¹⁾ im hiesigen Institute, daß die durch Druck und Wärme entstehenden, rechtsdrehenden Cholesterinzersetzungsprodukte mit Ozon nicht reagieren.

Darf man so mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß aus dem Cholesterin entstandene, rechtsdrehende Produkte die optische Aktivität des Erdöls bedingen, so weiß man über die chemische Natur derselben doch noch so gut wie nichts. Im Hinblick darauf dürfte aber die genauere, insbesondere optische Kenntnis der näheren Derivate des Cholesterins erforderlich sein, vor allem solcher, deren Bildungsmöglichkeit in der Natur gegeben ist. Dazu gehören auch die Äther des Cholesterins, und da im allgemeinen über dieselben nur wenig bekannt ist haben wir die Eigenschaften verschiedener, in der Literatur angegebener nachgeprüft und einige neue hergestellt.

Der erste, der die Darstellung von Cholesterinäthern versuchte, war Lindenmeyer.²⁾ Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Cholesterinnatrium erhielt er nicht den gewünschten Äthylcholesteryläther, sondern ein bei 141° schmelzendes Produkt, dessen Analyse auf die Formel eines Cholesteryläthers ($C_{27}H_{45} \cdot O \cdot C_{27}H_{45}$) stimmte. Schon Analogiegründe machen es unwahrscheinlich, daß ein Cholesteryläther den angegebenen Schmelzpunkt besitzt; und da außerdem von Mauthner und Suida³⁾ ein Cholesteryläther vom Smp. 185°—195° dargestellt ist, wiederholten wir den Lindenmeyerschen Versuch mit der Abänderung, daß wir statt Cholesterinnatrium die entsprechende Kaliumverbindung anwandten. Wir erhielten Cholesterin, Kaliumjodid und ein mit rußender Flamme brennbares Gas, so daß die Reaktion wohl nach der Gleichung verlaufen ist:



Das Cholesterinkalium hat also auf das Jodäthyl lediglich eine Jodwasserstoff abspaltende Wirkung ausgeübt und das

¹⁾ Bobrzynski, Dissertation, Graz 1910.

²⁾ Lindenmeyer, dies. Journ. [1] 90, 321 (1863).

³⁾ Mauthner und Suida, Mon. Chem. 17, 38 (1896).

Lindenmeyersche Produkt vom Smp. 141° war höchst wahrscheinlich verunreinigtes Cholesterin.

Beim Erhitzen von Cholesterinnatrium und Cholesterylchlorid erhielt Lindenmeyer¹⁾ einen bei 71° schmelzenden Körper, den er als einen seinem ersten isomeren Äther ansprach, ohne ihn indessen zu analysieren. Bei Wiederholung dieses Versuches ebenfalls mit Cholesterinkalium erhielten wir Cholesterin, Chlorkalium und Cholesterylen, dessen Schmelzpunkt erst nach 6—8fachem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol konstant zu 79° — 80° gefunden wurde.

Also auch hier hat das Cholesterinkalium lediglich Chlorwasserstoff abspaltend gewirkt im Sinne der Gleichung:



Des weiteren wurde von Obermüller²⁾ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Cholesterinnatrium ein bei 78° schmelzender Körper gewonnen, den er als Benzylcholesteryläther ansprach. Da die optische Aktivität dieses Äthers noch nicht bestimmt war, und da auch hier der tiefe Schmelzpunkt für einen Benzylcholesteryläther uns unwahrscheinlich war, wiederholten wir seine Darstellung, und erhielten beim Erhitzen von Benzylchlorid und Cholesterinkalium außer Chlorkalium und Cholesterin einen bei $118,5^{\circ}$ schmelzenden, in feinen Nadeln krystallisierenden Körper, der nach Analyse und Molekulargewicht der eigentliche Benzylcholesteryläther war. Arbeitet man in sehr konzentrierter Lösung, dann erhält man leicht ein durch mitausfallendes Cholesterin verunreinigtes Produkt vom Smp. 80 — 84° ; ein solches Gemisch dürfte der Obermüllersche Benzyläther gewesen sein.

Cholesteryläther wurde zuerst von Mauthner und Suida³⁾ als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cholesterylen aus Cholesterin und wasserfreiem Kupfersulfat gewonnen. Als eigentliche Darstellungsweise empfehlen Mauthner und Suida⁴⁾, Cholesterylchlorid mit Zinkstaub oder besser mit Zinkoxyd auf 200° zu erhitzen. Wir haben diese Versuche wiederholt und haben Cholesterylchlorid mit Zinkstaub oder

¹⁾ Lindenmeyer, a. a. O.

²⁾ Obermüller, Z. f. physiol. Chem. 15, 44 (1891).

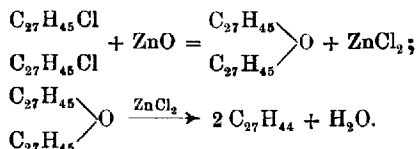
³⁾ Mauthner u. Suida, Mon. Chem. 17, 34 (1896).

⁴⁾ Dieselben, Mon. Chem. 17, 40 (1896).

Zinkoxyd in den verschiedensten Mengenverhältnissen auf Temperaturen von 135° – 200° erhitzt, ohne den Cholesteryläther dabei erhalten zu können; stets trat zwischen 130° und 140° eine ziemlich plötzliche Reaktion ein; das Endprodukt bestand aus Cholesterylen und geringen Spuren eines in Alkohol etwas schwerer löslichen, bei 210° – 225° schmelzenden Körpers.

Daß bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Cholesterylchlorid Cholesteryläther entsteht, ist ja von vornherein wenig wahrscheinlich, da nur das im Zinkstaub als Verunreinigung stets vorhandene Zinkoxyd seine Bildung hervorrufen könnte.

Bei der Bildung von Cholesterylen aus Cholesterylchlorid und Zinkoxyd kann primär der Äther entstehen, der dann durch das bei der Reaktion entstandene Chlorzink unter Wasserabspaltung in Cholesterylen verwandelt wird:



Um diese Wasserabspaltung zu vermeiden und die Reaktion bei der ersten Phase, dem Cholesteryläther, festzuhalten, verwandten wir statt des Zinkoxyds Calcium- oder Silberoxyd; aber auch hiermit erhielten wir beim Erhitzen bis auf 145° stets Cholesterylen vom Smp. 79° – 80° .

Nach der ersten von Mauthner und Suida angegebenen Methode, aus Cholesterin und entwässertem Kupfersulfat, konnten wir dagegen den Cholesteryläther neben Cholesterylen in guter Ausbeute gewinnen.

Außer diesen Nachprüfungen älterer Angaben haben wir einige neue Cholesteryläther dargestellt und zwar den Phenylcholesteryläther aus Phenolnatrium und Cholesterylchlorid, den p-Kresylcholesteryläther aus p-Kresolnatrium und Cholesterylchlorid, sodann den m- und p-Methylbenzylcholesteryläther aus den entsprechenden Methylbenzylbromiden und Cholesterinkalium. Die beiden letzteren haben besonderes Interesse durch die Bildung mehrerer fester und flüssig-krystallinischer Modifikationen.

Wie aus der folgenden Übersicht der spezifischen Drehungs-

werte hervorgeht, sind alle untersuchten Äther linksdrehend, und zwar entsteht bei zunehmendem Molekulargewicht bei gleichbleibendem Vorzeichen im allgemeinen eine Abnahme der Drehung. Bei Isomeren wird die Aktivität durch die Stellung der Substituenten stark beeinflusst, wie es das Beispiel des Benzyl- und p-Kresylcholesteryläthers und das des m- und p-Methylbenzylcholesteryläthers zeigt.

Phenylcholesteryläther, $C_6H_5.O.C_{27}H_{45}$ $[\alpha]_D = -34,8^\circ$.

Mol.-Gew. = 462.

p-Kresylcholesteryläther, $CH_3.C_6H_4.O.C_{27}H_{45}$ $[\alpha]_D = -32,95^\circ$.

Mol.-Gew. = 476.

Benzylcholesteryläther, $C_6H_5.CH_2.O.C_{27}H_{45}$ $[\alpha]_D = -26,02^\circ$.

Mol.-Gew. = 476.

m-Methylbenzylcholesteryläther, $CH_3.C_6H_4.CH_2.O.C_{27}H_{45}$ $[\alpha]_D = -31,76^\circ$.

Mol.-Gew. = 490.

p-Methylbenzylcholesteryläther, $CH_3.C_6H_4.CH_2.O.C_{27}H_{45}$ $[\alpha]_D = -26,3^\circ$.

Mol.-Gew. = 490.

Während die Cholesteryläther, deren Äthersauerstoffatom direkt mit einem Benzolkern verbunden ist, also Phenyl- und p-Kresylcholesteryläther, von kalter, konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, werden die mit aliphatisch gebundenem Äthersauerstoff schon durch kalte Schwefelsäure unter Braunfärbung zersetzt.

Bei vierstündigem Erhitzen auf 330° — 350° im geschlossenen Rohre entstanden bei allen Äthern zunächst inaktive, dann rechtsdrehende Produkte.

Einige Darstellungsversuche anderer Äther scheiterten daran, daß entweder lediglich Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Cholesterylchlorid und Bildung von Cholesterylen eintrat, oder daß harzähnliche, nicht krystallisierende Produkte entstanden. Insbesondere mißlang auf diese Weise die Gewinnung des Amylcholesteryläthers, dessen optische Eigenschaften interessant gewesen wären, weil er aus zwei optisch aktiven Substanzen, Cholesterylchlorid und aktivem Amylalkohol bzw. Cholesterinkalium und aktivem Amyljodid, entstanden wäre. Bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf Cholesterinkalium wurde statt des erwarteten Pikryläthers merkwürdiger Weise neben einer grün gefärbten, leicht zersetzlichen Substanz in ziemlich guter Ausbeute Cholesteryläther gewonnen, der mit

dem von Mauthner und Suida dargestellten völlig identisch war.¹⁾

Wir erlauben uns, Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Engler, auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, für das rege Interesse, mit dem er die Arbeit förderte, verbindlichsten Dank auszusprechen.

Experimentelles.

Cholesterinkalium und Cholesterylchlorid oder Jodäthyl.

Gleiche Mengen je 10 g aus Chloroform krystallisiertes Cholesterinkalium und Cholesterylchlorid wurden 24 Stunden lang in der Bombe auf 120°—140° erhitzt. Die erstarrte Schmelze löste sich in Äther leicht zu einer trüben Flüssigkeit, die mit Wasser durchgeschüttelt, mit Tierkohle entfärbt, etwas eingedampft und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt wurde. Nach mehreren Stunden krystallisierte Cholesterylen aus, dessen Schmelzpunkt nach 8—10 fachen Umkrystallisieren konstant zu 79°—80° erhalten wurde. Beim Eindampfen der Mutterlauge resultierte Cholesterin, das nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkte 147° zeigte.

Mit Jodäthyl war die Umsetzung bei 100° schon nach wenigen Stunden beendet. Der Bombe entströmte beim Öffnen ein mit rußender Flamme brennendes Gas. Der Inhalt ergab, nachdem er wie oben behandelt worden war, Jodkalium und Cholesterin.

¹⁾ Die Arbeit des Hrn. Stefan Minovici (Ber. 41, 1561 [1908]) nachzuprüfen, sahen wir uns nicht veranlaßt, da sie, wie der Verfasser selbst hervorhebt, noch nicht abgeschlossen ist. Danach sollen bei der Einwirkung von Salz- bzw. Schwefelsäure auf Cholesterin verschiedene isomere Körper entstehen, die der Analyse nach Cholesterinäther wären. Da aber Analysendaten bei so hochmolekularen, ähnlich zusammengesetzten Körpern nur sehr wenig beweisen, und da Molekulargewichtsbestimmungen nicht gemacht wurden, so sind die Resultate der Arbeit zum mindesten sehr zweifelhaft. Jedenfalls erscheint ein Cholesteryläther von Smp. = 74,5° aus Analogiegründen recht unwahrscheinlich. Weshalb der mit Schwefelsäure erhaltene, bei 195°—201° schmelzende Cholesteryläther mit dem von Mauthner und Suida erhaltenen, ebenso hoch schmelzenden nicht identisch sein soll, ist nicht recht einzusehen.

Cholesterylchlorid und Zinkoxyd.

Ein Gemisch von 10 g Cholesterylchlorid und 4 g Zinkoxyd wurde im Kölbchen im Ölbad erhitzt. Bei 110° wurde die Masse breiig, bei 125° dünnflüssig; bei 130° — 140° erstarrte sie plötzlich, um bei weiterem Erhitzen wieder zu schmelzen. Nach dem Erkalten wurde die feste Masse mit Äther extrahiert und die filtrierte Lösung mit Alkohol versetzt. Dabei schieden sich geringe Mengen eines über 200° schmelzenden Körpers ab. Von diesem wurde filtriert, das Filtrat auf etwa die Hälfte eingengt und langsam erkalten gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich die für Cholesterylen charakteristischen Nadelbüschel ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol und aus Alkohol bei 79° — 80° schmolzen.

0,1795 g gaben 0,5774 g CO_2 und 0,1908 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}$. Ber. C 88,04 H 11,96 %.

Gef. C 87,73 H 11,81 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode. $k = 49$.

0,2756 g Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 19,4 g Benzol um $0,18^{\circ}$.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin nach der Gefrierpunktsmethode. $k = 70$.

0,2387 g Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 15 g Naphthalin um $0,30^{\circ}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}$. Ber. M 368 Gef. M 386 371.

Das optische Drehungsvermögen wurde bei allen Bestimmungen in Chloroformlösung im Saccharimeter festgestellt und auf Polarimetergrade umgerechnet. Einige vergleichende Untersuchungen im Lippichschen Kreispolarimeter zeigten, daß meßbare Differenzen dabei nicht zu beobachten waren. Alle Messungen wurden im gleichen Kellerraum ausgeführt.

0,5242 g Substanz in Chloroform zu 19,85 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -17,7^{\circ}$. Also

$[\alpha]_D = -116,20^{\circ}$.

Beim Erhitzen von Cholesterylchlorid mit Zinkstaub in gleicher Weise wurde ebenfalls Cholesterylen erhalten.

Phenylcholesteryläther, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OC}_6\text{H}_5$.

5 g in wasserfreiem Äther gelöstes Phenol werden mit der berechneten Menge Natrium zur Reaktion gebracht; darauf werden 10 g Cholesterylchlorid hinzugegeben, der Äther abdestilliert und das Reaktionsgemisch im Ölbad 2—3 Stunden lang

468 Steinkopf u. Blümner: Einige Äther d. Cholesterins.

auf genau 155° — 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Produkt in Äther gelöst, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Alkohol versetzt. Der Phenyläther scheidet sich sofort in schönen, silberglänzenden Blättchen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol ist der Smp. konstant = $157,5^{\circ}$. Der Körper ist löslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform und heißem Acetessigester; selbst in siedendem Alkohol ist er fast unlöslich.

0,1360 g gaben 0,4273 g CO_2 und 0,1310 g H_2O .

$\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}$. Ber. C 85,72 H 10,77 %.

Gef. C 85,69 H 10,70 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode: $k = 49$.

0,1984 g erniedrigten den Smp. von 15 g Benzol um $0,135^{\circ}$.

0,0814 g erniedrigten den Smp. von 15,2 g Benzol um $0,055^{\circ}$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}$. Ber. M 462 Gef. 480 476.

0,5010 g Substanz, in Chloroform zu 16,80 ccm gelöst, drehten im 1-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -3,00^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -34,89^{\circ}$.

Unter denselben Verhältnissen drehten 0,4657 g Subst., in Chloroform zu 16,04 ccm gelöst, um $\alpha = -2,90^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -34,64^{\circ}$.

0,7830 g Substanz, in Chloroform zu 21,15 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr um $\alpha = -7,50^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -35,13^{\circ}$.

p-Kresylcholesteryläther, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

10 g p-Kresolnatrium und 20 g Cholesterylchlorid werden 24—30 Stunden lang im Ölbade auf 160° — 165° erhitzt. Die Schmelze wird in Äther gelöst, die Lösung mit Wasser durchgeschüttelt, mit Tierkohle entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Alkohol versetzt. Dabei entsteht ein Öl, dessen Abscheidung durch kräftiges Schütteln unterstützt wird. Von dem dickflüssigen Öle wird die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen; durch wiederholtes Lösen des Öls in Äther und Zugabe von wenig Alkohol erhält man den in Blättchen krystallisierenden Kresyläther. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ist der Smp. = $154,5^{\circ}$. Der Körper ist in siedendem Alkohol, wenn auch schwer, löslich; sonstige Löslichkeit wie beim Phenyläther.

0,1112 g gaben 0,3487 g CO_2 und 0,1076 g H_2O .

0,1247 g gaben 0,3915 g CO_2 und 0,1222 g H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}$. Ber. C 85,71 H 10,92 %.

Gef. C 85,52 85,62 H 10,75; 10,89 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunkts-methode. $k = 49$.

0,1412 g Subst. erniedrigten den Smp. von 15 g Benzol um $0,102^\circ$.

$C_{34}H_{52}O$. Ber. M 476 Gef. 452.

1,1343 g Subst., in Chloroform zu 20,53 cem gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -10,5^\circ$. Also $[\alpha]_D = -32,95^\circ$.

Benzylcholesteryläther, $C_{27}H_{45} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

10 g aus Chloroform krystallisiertes Cholesterinkalium werden mit 5 g Benzylchlorid in der Bombe 12 Stunden lang auf 100° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Alkohol versetzt. Über die Lösung wird vorsichtig Luft geblasen, so daß ein Teil des Äthers verdampft. Dabei scheiden sich kleine weiße Nadeln ab, die sich am Boden der Flüssigkeit festsetzen. Ist keine Krystallisation mehr zu beobachten, so wird das Produkt abgesaugt und zweimal aus Alkohol krystallisiert. Smp. = $118,5^\circ$. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem, sowie in Äther, Benzol, Benzin und Chloroform.

0,1214 g gaben 0,3806 g CO_2 und 0,1221 g H_2O .

0,1222 g gaben 0,3844 g CO_2 und 0,1225 g H_2O .

$C_{34}H_{52}O$. Ber. C 85,71 H 10,92 %.

Gef. C 85,50; 85,79 H 11,18; 11,14 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunkts-methode. $k = 49$.

0,1124 g Subst. erniedrigten den Smp. von 15 g Benzol um $0,079^\circ$.

$C_{34}H_{52}O$: Ber. M 476 Gef. 464.

0,8260 g Subst., in Chloroform zu 19,07 cem gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -6,5^\circ$. Also $[\alpha]_D = -26,02^\circ$.

p-Methylbenzylcholesteryläther,

$C_{27}H_{45} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

5 g p-Methylbenzylbromid und 10 g Cholesterinkalium werden 4 Stunden lang auf 125° erwärmt. Die Masse wird dünnflüssig; ausgeschiedenes Bromkalium setzt sich zu Boden. Die Weiterbehandlung ist genau die gleiche wie beim Benzylcholesteryläther. Erst nach 8—10 maligem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Äther-Alkohol zeigt der Äther folgendes eigentümliche, aber konstante Verhalten: Bei 129° — 130° fließen die Krystalle zu einer trüben, opaleszierenden Flüssigkeit zusammen, die bei $141,5^\circ$ klar wird. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder trüb, zugleich nimmt sie im auffallenden

Lichte prächtige Farben an, zuerst tief violett, dann blau, grün, rot und rosa, bis sie bei 130° wieder erstarrt.

Der Körper ist in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin.

0,1202 g gaben 0,3768 g CO_2 und 0,1180 g H_2O .

$\text{C}_{95}\text{H}_{64}\text{O}$.	Ber.	C 85,71	H 11,02 %
	Gef.	C 85,49	H 10,91 %

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunkts-methode. $k = 49$.

0,1129 g Subst. erniedrigten den Smp. von 15 g Benzol um $0,075^{\circ}$.

$\text{C}_{95}\text{H}_{64}\text{O}$.	Ber.	M 490	Gef. 491.
--	------	-------	-----------

1,0625 g Subst., in Chloroform zu 19,15 ccm gelöst, drehen im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -8,4^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -26,25^{\circ}$.

1,0376 g Subst., in Chloroform zu 19,69 ccm gelöst, drehen unter den gleichen Verhältnissen um $\alpha = -8,0^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -26,32^{\circ}$.

Die von Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Lehmann¹⁾ dem wir verbindlichsten Dank für seine Bemühungen auszusprechen uns erlauben, mit dem Krystallisationsmikroskop vorgenommene krystalloptische Untersuchung ergab folgendes:

Aus der isotropen Schmelze oberhalb $141,5^{\circ}$ bildet sich beim Abkühlen zunächst die flüssigkrystallinische Modifikation, welche ganz der flüssigkrystallinischen Modifikation I der übrigen Cholesterinverbindungen²⁾ in ihrem Aussehen und Verhalten entspricht. Das Auftreten eines blauen Farbenschimmers vor dem Erstarren deutet die Existenz einer zweiten flüssigkrystallinischen Modifikation an, welche indes nicht zur Ausscheidung kommt, sondern in der ersten gelöst bleibt, da, ehe sie sich in erheblicher Menge gebildet hat, Erstarrung erfolgt. Die festen Krystalle, rechteckige Tafeln, gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. Bei schwacher Überkühlung der flüssigkrystallinischen Masse entstehen dann zwischen gekreuzten Nicols schwarz aussehende, quadratische Tafeln einer labilen, tetragonalen Modifikation. Beim Fortwachsen erfolgt Umbildung derselben zu Sphärokrystallen, indem die neu hinzukommenden Moleküle sich nicht mehr vollkommen regelmäßig anlagern. Sie erscheinen dann als helle (meist graue), runde Scheiben mit schwarzem Kreuz, dessen Mitte die ursprüngliche, quadratische Tafel ist. Bei stärkerer Überkühlung entsteht plötzlich überall neben dieser tetragonalen eine zweite (vermutlich rhombische), labile Modifikation in kleinen, auch gleich großen Quadraten, welche das ganze Gesichtsfeld erfüllen. Beide labilen Modifikationen sind monotrop in bezug auf die gewöhnlichen, stabilen Krystalle. Kommen letztere mit denselben in Berührung, so wachsen sie hinein und zehren sie bald vollkommen auf. Erwärmt man rasch, so zeigt sich, wie zu

¹⁾ Siehe auch O. Lehmann, Physik. Ztschr. 1910, S. 9.

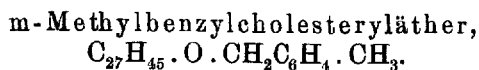
²⁾ O. Lehmann, Z. f. phys. Chem. 4, 462 (1889); 56, 750 (1906).

erwarten,¹⁾ daß die labilen Modifikationen leichter, d. h. bei niedrigerer Temperatur schmelzen, als die stabile, und zwar die tetragonale noch leichter als die andere. Unter „schmelzen“ ist hier nicht der Übergang in die isotrope Flüssigkeit, sondern die Umwandlung in die flüssigkrystallinische Modifikation zu verstehen. Der Fall zeigt also, daß die bezüglich des niedrigeren Schmelzpunktes labiler, monotroper Modifikationen bestehende Regel auch für die Umwandlung in eine bei höherer Temperatur stabile, enantiotrope, polymorphe Modifikation gilt.

Setzt man etwas Cholesterylcaprinat als Lösungsmittel zu, so lassen sich die Individuen der schwerer schmelzenden, labilen Modifikation, welche sonst immer dicht zusammenwachsen, isolieren, so daß ihre Form näher bestimmt werden kann.

Bei reichlichem Zusatz von p-Azoxypfenetol erhält man Mischkrystalltropfen, welche Übergänge von stäbchenförmigen, flüssigen Krystallen bis zu kugelförmigen Tropfen bilden, je nach dem Mischungsverhältnis. Das Zusammenfließen der stäbchenförmigen Tropfen läßt sich zwischen gekreuzten Nicols sehr schön beobachten.

Bei Mischung mit Cholesterylchlorid kann man die Farbenseinwirkung bei letzterem an der Grenze beider Stoffe, d. h. das der Umwandlung der flüssigkrystallinischen Modifikation von I und II ohne Ausscheidung der letzteren entsprechende Spektrum,²⁾ in der durch Drücken auf das Deckglas pseudoisotrop gemachten Masse stundenlang dauernd erhalten. Da, wo die Mischung etwa zu $\frac{2}{3}$ aus Cholesterylchlorid besteht, wird sie sehr leicht spontan pseudoisotrop. In der Nähe dieser pseudoisotropen Zone zeigen sich da, wo der Gehalt an Cholesterylchlorid geringer ist, eigenartige, helle Flecken, welche darauf schließen lassen, daß die flüssigkrystallinischen Modifikationen beider Substanzen nur in beschränktem Maße mischbar sind. Auf gleiche Ursache ist wohl das Auftreten hellgrauer Zonen mit dunklen Streifen, die sich beim Erwärmen oder Kühlen in der einen bzw. anderen Richtung verschieben, zurückzuführen, sowie das Auftreten eigentümlicher Figuren, welche an diejenigen erinnern, welche eine zähe, zwischen zwei Platten gepreßte Flüssigkeit beim Trennen der letzteren bildet.



Der Äther wird in genau gleicher Weise wie die Paraverbindung aus m-Methylbenzylbromid und Cholesterinkalium dargestellt; die Reaktionstemperatur braucht nicht über 115°

¹⁾ O. Lehmann, Molekularphysik, I, S. 194 (1888).

²⁾ O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Krystalle, 1907, S. 51, Fig. 88.

zu steigen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol schmilzt der Körper bei 93° — 94° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 125° in die isotrope Schmelze übergeht. Beim Erstarren zeigt er im auffallenden Lichte dieselben Farbenscheinungen wie sein Isomeres, doch etwas weniger ausgeprägt.

0,1251 g gaben 0,3920 g CO_2 und 0,1208 g H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}$. Ber. C 85,71 H 11,02 Gef. C 85,46 H 10,73 %.

1,1802 g Subst., in Chloroform zu 19,30 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -11,2^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -31,76^{\circ}$.

Die mikrokrytalographische Untersuchung wurde ebenfalls in liebenswürdiger Weise von Herrn Geh. Hofrat Lehmann ausgeführt.

Aus der isotropen Schmelze (125°) wandelt sich der Äther beim Abkühlen zuerst in die flüssigkrystallinische Modifikation I um, welche nur ganz allmählich in kleinen, festen Krystallen erstarrt. Zuvor zeigen sich die Farbenscheinungen, welche auf die Existenz einer zweiten, flüssigkrystallinischen Modifikation in Lösung schließen lassen, die aber ebensowenig wie beim p-Äther zur Ausscheidung kommt. Bei dickeren Präparaten beobachtet man an der Grenze von Luftblasen ein schwarzes Kreuz, d. h. die Molekülachsen sind dort, wie in der Regel, senkrecht gegen die Oberfläche gerichtet. Labile, feste Modifikationen werden nicht beobachtet.

Bei Mischung mit Cholesterylchlorid zeigen sich dieselben auffälligen Erscheinungen an der Grenze beider Substanzen, wie im vorigen Fall. Insbesondere zeigen die grauen Zonen, welche die zwischen gekreuzten Nicols schwarz erscheinende, isotrope Zone begrenzen, in der Regel mehrere schwarze Längsstreifen, die bei Temperaturänderung wandern und verschwinden oder an Zahl zunehmen. Zuerst erscheint beim Abkühlen eine solche graue Zone auf der dem m-Methylbenzylcholesteryläther zugewandten Seite der pseudoisotropen Zone. Beim Erwärmen wandern die schwarzen Längsstreifen von letzteren fort, werden aber zugleich intensiver und verschwinden schließlich. Gleichzeitig zeigt sich nun eine solche graue Zone auf der Seite des Cholesterylchlorids. Beim Abkühlen verschwindet dieselbe wieder, dagegen stellen sich die schwarzen Streifen der anderen wieder her. Beim Drehen des Präparats löschen die grauen Zonen aus, beruhen also auf Schrägstellung der Molekülachsen, die schwarzen Streifen bleiben dunkel, sind also pseudoisotrope Stellen. Der Grund, weshalb solche pseudoisotrope und unisotrope Stellen abwechseln, konnte noch nicht aufgefunden werden. Vermutlich sind die Molekülachsen zwischen den schwarzen Streifen abwechselnd entgegen gerichtet, je nach der Dicke der keilförmigen Schicht.