

205. Otto Diels und Emil Abderhalden:
Ueber die Hydrirung des Cholesterins.

[Aus dem I. Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1906.)

Die soeben erschienene Abhandlung von C. Neuberg: »Ueber die Hydrirung des Cholesterins«¹⁾ kann leicht zu Missverständnissen Anlass geben, zu deren Verhütung wir uns einige Bemerkungen gestatten möchten.

Der Verfasser ist offenbar der Ansicht, dass unsere jüngst publicirte Untersuchung²⁾ über die Reduction von Cholesterin und Cholestenon einen Eingriff in seine Rechte bedeutet — wie es uns scheint, mit Unrecht. Vor etwa 1½ Jahren hat Hr. Neuberg in der Salkowski-Festschrift gemeinschaftlich mit D. Rauchwerger »über eine neue Reaction auf Cholesterin«³⁾ berichtet und hierbei in einer Anmerkung auch der Reducirbarkeit des Cholesterins mit Natrium und Amylalkohol kurz Erwähnung gethan. Der Wortlaut dieser Anmerkung ist folgender:

»Durch Natrium kann man in amylalkoholischer Lösung die bisher künstlich vergeblich versuchte Reduction des Cholesterins bewirken; eines der entstehenden Producte ist sehr wahrscheinlich mit Koprosterin identisch, worüber wir bald zu berichten hoffen«.

Als diese Publication erschien, hatten wir das Reductionsproduct des Cholesterins, welches wir kürzlich als α -Cholestanol beschrieben haben, bereits in Händen und seine Eigenschaften genau studirt. Wir waren daher sehr erstaunt, dass die erwähnten Autoren nach derselben Reductionsmethode, deren wir uns bedient hatten, eine Substanz erhalten hatten, die von der unsrigen gänzlich verschieden sein musste. Denn eine Aehnlichkeit unseres genau charakterisirten α -Cholestanols mit dem von St. Bondzynski und V. Humnicki⁴⁾ beschriebenen Koprosterin konnten und können wir auch heute nicht constatiren. Wir entnahmen daher der Notiz von Neuberg und Rauchwerger, dass unter den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen offenbar ein völlig anderes Product entstanden war, und sahen uns aus diesem Grunde nicht genöthigt, unsere Versuche aufzugeben. Wir haben diese vielmehr auch auf das Cholestenon ausgedehnt und so die Entstehung zweier isomerer Cholestanole beobachtet, deren

¹⁾ Diese Berichte 39, 1155 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 39, 884 [1906].

³⁾ Salkowski, Festschrift S. 279 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 29, 476 [1896]. Zeitschr. für physiol. Chem. 22, 396 [1896]; 24, 395 [1898].

nähere Untersuchung den Gegenstand unserer kürzlich publicirten Mittheilung bildete.

Wir sind gezwungen, diesen Sachverhalt nachdrücklich hervorzuheben, weil die Neuberg'sche Mittheilung (vergl. besonders Anmerkung 4, S. 1155) geeignet ist, die Vermuthung zu erwecken, als wären wir durch die oben angeführte, kurze Bemerkung zu unseren Reductionsversuchen angeregt worden.

Wir bemerken weiter Folgendes: Erst in der soeben erschienenen Arbeit Neuberg's findet sich die Beschreibung eines Dihydrocholesterins, das identisch ist mit unserem α -Cholestanol. Erst jetzt, nach $1\frac{1}{2}$ Jahren, giebt Hr. Neuberg einige Gründe an, die ihn bei seiner ersten, kurzen Notiz veranlasst haben, die Identität seines Reductionsproductes mit Koprosterin als »sehr wahrscheinlich« zu behaupten. Ja, Hr. Neuberg hält auch jetzt »die Frage nach der Identität des künstlichen Dihydrocholesterins mit dem natürlichen Koprosterin im Gegensatz zu Diels und Abderhalden, welche die Frage ohne irgend welche Angaben über einen Vergleich verneinen, für noch nicht entschieden«. — Auch gegen den in diesem Satz enthaltenen Vorwurf möchten wir uns mit aller Entschiedenheit verwahren. Das Koprosterin ist von Bondzynski und Humnicki ausführlich untersucht und genau charakterisirt worden. Es schmilzt bei $95-96^\circ$, und dieser Schmelzpunkt bleibt, wie die Verfasser hervorheben, beim Umkrystallisiren aus Alkohol constant.

Wie kann also Hr. Neuberg Koprosterin, das ursprünglich bei $93-96^\circ$ schmolz, durch zweimaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel auf den Schmp. $99-101^\circ$ bringen und daran die Vermuthung knüpfen, das sogenannte Koprosterin sei vielleicht ein verunreinigtes Dihydrocholesterin vom Schmp. 126° ?

Eine Verunreinigung des Koprosterins halten wir nach den präzisen Angaben von Bondzynski und Humnicki für sehr unwahrscheinlich. Cholesterin kann jedenfalls als solche nicht in Betracht kommen, da die Entdecker des Koprosterins dessen völlige Indifferenz gegen Brom ausdrücklich constatirt haben. Es erscheint uns unverständlich, wie Hr. Neuberg eine Schmelzpunktsdepression, die das α -Cholestanol durch hinzugefügtes Cholesterin erfährt und selbstverständlich erfahren muss — als Argument für letztere Anschauung vorbringen kann.

Aber auch in der Löslichkeit des Koprosterins und des α -Cholestanols finden sich charakteristische Unterschiede. So geben Bondzynski und Humnicki an, dass Koprosterin bereits von kaltem, absolutem Alkohol aufgenommen wird, während nach unserer Beobachtung α -Cholestanol von diesem Lösungsmittel in der Kälte sehr schwierig und auch in der Hitze nicht besonders leicht gelöst wird.

Auch auf die genau charakterisirten Derivate der beiden Substanzen erstrecken sich diese Unterschiede, wie man an den Benzoylkörpern sehen kann, wo ebenfalls im Schmelzpunkt, der Löslichkeit und der Krystallform so erhebliche Differenzen sind, dass an eine Identität dieser Verbindungen nicht zu denken ist.

Wir halten bei diesem Sachverhalt die Identität von Koprosterin und α -Cholestanol für ausgeschlossen, wobei wir natürlich die Voraussetzung machen, dass die Angaben von Bondzynski und Humnicki richtig sind, und möchten nochmals betonen, dass wir das von uns vorgebrachte experimentelle Material für unsere Auffassung als völlig ausreichend betrachten.

Die weitere Bearbeitung¹⁾ der von uns genau charakterisirten Reductionsproducte von Cholesterin und Cholestenon, sowie ihre eventuelle Verwerthung für die Discussion der Cholesterinfrage behalten wir uns vor.

206. Theodor Curtius:

Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinerster.

I. Abhandlung.

Theodor Curtius und August Darapsky: Ueber Diazoacetyl-amino-essigsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. März 1906)

Durch die freiwillige Zusammenlagerung von 4 Mol. Glycinerster zum Triglycylglycinerster,



der sogenannten »Biurethbase«²⁾, entsteht ein Aminosäureester, in welchem alle Bedingungen³⁾ vorliegen, um wie Glykocollester in ganz normaler Weise in einen Diazoester überzugehen. Dieselbe Möglich-

¹⁾ Zur Beschaffung von grösseren Mengen reinen Cholesterins, wie sie für derartige Untersuchungen nöthig sind, wurden uns Mittel aus der Gräfin Bose-Stiftung zur Verfügung gestellt, für deren Verleihung wir der Medicinischen Facultät der hiesigen Universität unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

²⁾ Th. Curtius, diese Berichte 16, 755 [1883]; 37, 1284 ff. [1904].

³⁾ Th. Curtius und E. Müller: Neue Untersuchungen über Diazofettsäureester, diese Berichte 37, 1264 [1904].