

und des total verschiedenen, aber nicht minder charakteristischen Absorptionsspektrums der Liebermannschen Cholestolreaktion<sup>1)</sup>.

Noch auffallender tritt der obige Unterschied in Erscheinung, wenn man die Verdünnung mit Essigsäureanhydrid vornimmt, nachdem das Reaktionsgemisch der Essigschwefelsäurereaktion in Farbe und Spektrum vollständig »ausreagiert« und die Lösung braungelb geworden war. Bei Abwesenheit von Cholesterin tritt in der Lösung weder in Farbe noch im Spektrum irgend welche Veränderung ein. Dagegen erhält man bei Anwesenheit von Cholesterin die bekannte Liebermannsche Cholestolreaktion mit allen ihren Farben- und Spektralerscheinungen in charakteristischster Weise.

Bremen, im Januar 1908.

#### 47. C. Harries und Paul Hohenemser: Über den monomolekularen Succindialdehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. Januar 1908.)

Die verschiedenen Modifikationen des Succindialdehyds sind bereits vor einigen Jahren<sup>2)</sup> beschrieben worden. Es wurde damals gezeigt, daß dieser Dialdehyd bei der Darstellung zunächst immer in einer glasigen Form erhalten wird, die beim mehrfachen Destillieren im Vakuum in eine dünnflüssige Form übergeht. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß die glasige Form in der Kälte mindestens die fünffache Molekulargröße besitzt, daß diese aber bei steigender Temperatur allmählich abnimmt, um beim Siedepunkt von 169° unter Atmosphärendruck die einfache Molekulargröße anzunehmen. Messungen an der dünnflüssigen Form ergaben nach mehrstündigem Stehen eine dreifache Molekulargröße bei der kryoskopischen Methode.

Nun hat vor kurzem der eine von uns in Gemeinschaft mit P. Temme<sup>3)</sup> gezeigt, daß man das monomolekulare Glyoxal durch Destillation des polymeren Glyoxals mit Phosphorpentoxyd erhalten kann. Dieser Erfolg regte dazu an, dieselben Versuche auf den glasigen Succindialdehyd<sup>4)</sup> anzuwenden, um aus demselben vielleicht leichter

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **31**, 100 [1898] und Monatsh. für prakt. Dermat. **45**, 399.

<sup>2)</sup> C. Harries, diese Berichte **35**, 1184 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 165 [1907].

<sup>4)</sup> Der Succindialdehyd wurde nach dem bekannten Verfahren aus Pyrrol über das Dialdoxim mit salpetriger Säure gewonnen. Hierbei ist zu bemer-

das dünnflüssige Monomere zu gewinnen. Indessen war das Ergebnis negativ. Die glasige Form verkohlt mit Phosphorpentoxyd vollständig.

Wir kehrten daher, um den monomolekularen Dialdehyd näher zu charakterisieren, zu dem älteren Verfahren zurück, nämlich häufige Destillation unter vermindertem Druck. Es hat sich dabei herausgestellt, daß der monomolekulare Succindialdehyd ein dünnflüssiges Liquidum darstellt, der durch sehr geringe Mengen Wasser, ähnlich wie das Glyoxal, polymerisiert wird. Der Unterschied ist nur der, daß das Glyoxal in ein ganz unlösliches Produkt, das sogenannte Paraglyoxal, welches sich schwierig in Glyoxal zurückverwandeln läßt, verändert wird, während der Succindialdehyd einfach in die glasige Form übergeht, die durch Destillation wieder verhältnismäßig leicht das Monomere liefert.

Der Siedepunkt des reinen, monomeren Succindialdehyds liegt etwas niedriger als bisher mitgeteilt wurde, nämlich bei  $56.5^{\circ}$  unter 8.5 mm Druck, während früher  $65-66^{\circ}$  unter 11 mm Druck angegeben worden ist. Dieser letztere Siedepunkt wird immer zuerst beobachtet, wenn der Dialdehyd nicht ganz wasserfrei ist. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt bei  $169-170^{\circ}$ , wie früher angegeben wurde, doch ist dabei eine wenn auch kleine Zersetzung zu bemerken.

Schnell und glatt führt man den glasigen, rohen Dialdehyd in die monomere Form in folgender Weise über. Man destilliert zunächst unter gewöhnlichem Druck und fängt den Vorlauf solange gesondert auf, bis das Thermometer  $169^{\circ}$  anzeigt, hierbei geht wasserhaltiger Dialdehyd über, dann trennt man und destilliert die Gesamtmenge in ein Vakuumdestillationskölbchen; hierbei steigt das Thermometer zum Schluß bis auf  $171^{\circ}$ . Wird die von  $169-171^{\circ}$  siedende Fraktion nunmehr 2—3 Mal im Vakuum rektifiziert, wobei man den bei  $56-57^{\circ}$  bei 8—10 mm Druck übergehenden Anteil gesondert auffängt, so erhält man den Dialdehyd ganz rein als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich nunmehr gut verschlossen längere Zeit dünnflüssig erhält. Die Substanz wird von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und besitzt den früher erwähnten intensiv stechenden, süßlichen Geruch nach Formaldehyd. Mit dem so bereiteten Liquidum sind folgende Messungen ausgeführt worden.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode im Beckmannschen Apparat; die Bestimmungen wurden direkt

---

ken, daß die letztere aus Arsenik und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.3 und nicht 1.4 dargestellt werden muß. Salpetrige Säure aus Arsenik und konzentrierter Salpetersäure liefert fast nur Bernsteinsäure.

mit dem frisch destillierten Produkt an drei verschiedenen Proben ausgeführt:

- a) Eisessig 25.58 g, angew. Subst. 0.2234 g,  $D = 0.30$ .  
 b) Eisessig 26.56 g, angew. Subst. 0.2252 g,  $D = 0.30$ .  
 c) Eisessig 25.59 g, angew. Subst. 0.2449 g,  $D = 0.285$ .

$M_1$  ber. 86, gef. 107.68, 104.57, 111.21.

Aus diesen Werten geht hervor, daß der Aldehyd in der dünnflüssigen Form bei gewöhnlicher Temperatur monomolekular ist. Die spezifische Gewichtsbestimmung an zwei verschiedenen Proben ergab folgende Werte:

$$D_{21} = 1.0642. \quad D_{21.5} = 1.069.$$

Molekular-refraktion und -dispersion.  $D_{21} = 1.064$ .

C-Linie	D-Linie	F-Linie
$n_C^{19} = 1.42514$	$n_D^{19} = 1.42717$	$n_F^{19} = 1.49305$
Mol.-Refr. gef. 20.67	gef. 20.78	gef. 21.01.
Ber. für CHO.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> CHO	ber. 20.88	ber. 21.28.
20.73		
[Ber. für Enolformel CHO.CH <sub>2</sub> .CH:CH.OH 23.39	ber. 23.35	ber. 24.03.]

Molekular-Dispersion.

$MD_{C-F}$ gef. 0.34	$MD_{C-D}$ gef. 0.11	$MD_{D-F}$ gef. 0.23.
Ber. Dialdehyd 0.55	ber. 0.15	ber. 0.40.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, daß der monomolekulare Aldehyd als wahrer Dialdehyd, O:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:O, vorhanden ist und in dieser Beziehung dem monomeren Glyoxal, O:CH.CH:O, gleicht<sup>1)</sup>.

Bei der optischen Untersuchung im Pulfrichschen Apparat mit heizbaren Prismen zeigen die einzelnen Proben, welche von verschiedenen Darstellungen herrühren, gerade so, wie bei der spezifischen Gewichtsbestimmung, kleine Differenzen. Es wurde daher die Molekularrefraktion noch einmal mit den Werten einer anderen Probe bestimmt. Hierbei ergab sich aber auch vollständige Übereinstimmung mit den für die Dialdehydformel berechneten Zahlen:

$$D_{21.5} = 1.069. \quad n_d^{21.5} = 1.42617.$$

Mol.-Refr. ber. 20.88, gef. 20.62.

Die entsprechenden Konstanten für den glasigen Aldehyd waren früher von dem einen von uns<sup>1)</sup> schon bestimmt worden. Sie hatten bis  $n_d^{19} = 1.48744$ ,  $d_{19} = 1.23$  ergeben, aus denselben konnte kein glatter Schluß auf die molekulare Struktur der Verbindung gezogen werden. Es war damals noch versucht worden, auf optischem Wege die allmählich stattfindende Depolymerisation bei steigender Temperatur

<sup>1)</sup> Vergl. J. W. Brühl, diese Berichte 40, 1153 [1907].

durch Bestimmung des Brechungsindex zu verfolgen, und bei ca.  $65^\circ$  war auch eine kleine, anormale Änderung im Brechungswinkel konstatiert worden. Es wurde damals der Schluß gezogen, daß bei  $65^\circ$  der Dissoziationspunkt vom  $M_3$  in  $M_1$  läge. Diese Versuche beanspruchen aber keine besondere Bedeutung, da sie noch mit dem einfachen Pulfrichschen Apparat ohne heizbares Prisma ausgeführt wurden und sich hiermit keine Genauigkeit bei steigender Temperatur erreichen läßt. Nachdem wir den monomolekularen Dialdehyd und seine optischen Eigenschaften kennen gelernt haben, lassen sich jetzt exaktere Schlüsse ziehen.

Vergleichende optische Untersuchung des monomolekularen (dünnflüssigen) und des polymeren (glasigen) Succindialdehyds.

Zu den folgenden Versuchen wurde ein glasiger Dialdehyd verwendet, der durch Selbstpolymerisation (Glasigwerden) aus dem reinen, monomeren Produkt entstanden war; er war also viel reiner, als die früher für diesen Zweck verwendete Substanz.

Der Brechungswinkel und -index für Natriumlicht von der reinen, monomeren und der glasigen Form<sup>2)</sup> war folgender:

Monomere Form	Glasige Form
$n_d^{16} = 51^\circ 28' = 1.42067;$	$n_d^{15} = 41^\circ 40' = 1.47947$
$n_d^{18} = 50^\circ 57' = 1.42397;$	$n_d^{20} = 41^\circ 50' = 1.47849$
$n_d^{21} = 50^\circ 35' = 1.42617;$	$n_d^{30} = 42^\circ 30' = 1.47457$
$n_d^{30} = 50^\circ 30' = 1.42667;$	$n_d^{35} = 42^\circ 50' = 1.47261$
$n_d^{35} = 50^\circ 45' = 1.42517;$	$n_d^{42} = 43^\circ 14' = 1.47016$
$n_d^{55} = 52^\circ = 1.41768;$	$n_d^{45} = 43^\circ 30' = 1.46867$
$n_d^{65} = 52^\circ 45' = 1.41320.$	$n_d^{48} = 43^\circ 45' = 1.46718$
	$n_d^{52} = 44^\circ 10' = 1.46470$
	$n_d^{58} = 44^\circ 25' = 1.46320$
	$n_d^{63} = 44^\circ 35' = 1.46220$
	$n_d^{66} = 45^\circ 10' = 1.45972$
	$n_d^{72} = 45^\circ 30' = 1.45673$
	$n_d^{74} = 45^\circ 50' = 1.45473$
	$n_d^{75} = 46^\circ 5' = 1.45323.$

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Die Dispersion des glasigen Dialdehyds ließ sich nicht bestimmen, da sich die rote wie die blaue Linie nicht scharf beobachten ließ.

Bei diesen Bestimmungen wurde so verfahren, daß vor jeder Ableseung die betreffende Temperatur ca. 10 Minuten bis zur Konstanz des Brechungswinkels eingehalten wurde.

Aus dieser Gegenüberstellung wird ersichtlich, daß die Indices bis zur gemessenen Temperatur von ca.  $75^{\circ}$ , soweit der Apparat zu

benutzen ist, vom flüssigen und glasigen Aldehyd sehr verschieden sind. Trägt man die Brechungswinkel auf die Ordinate und die dazugehörigen Temperaturen auf die Abszisse eines Koordinatensystems ein, so erhält man 2 Kurven. Verlängert man diese Kurven über die abgelesenen Werte hinaus, so beobachtet man ihren Schnittpunkt gegen  $133^{\circ}$ . Bei dieser Temperatur würden die Brechungswinkel und Dichten gleich und sodann eine vollständige Dissoziation des glasigen Aldehyds in die monomere Form erfolgt sein, wenn man allerdings annehmen darf, was nicht sehr wahrscheinlich ist, daß die beiden Kurven geradlinig verlaufen. Danach würde die Dissoziationstemperatur aber jedenfalls höher liegen, als früher geschätzt wurde.

Um noch weitere Beziehungen zwischen den beiden Formen des Succindialdehyds zu studieren, haben wir die Dielektrizitätskonstante nach der Kondensator-Methode von Nernst bestimmt. Hr. Dr. Preuner, der uns hierbei mit Rat und Tat unterstützte, danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst.

Es wurde beobachtet:

I. S	=	korrigierte Verschiebung für Succindialdehyd	=	4.55.		
s	=	»	»	Luft	=	1.35.
s <sub>0</sub>	=	»	»	Benzol	=	2.80.

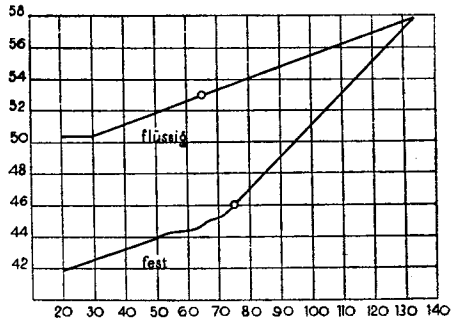
Daraus berechnet sich nach der Gleichung

$$D = (D_0 - 1) \frac{S - s}{s_0 - s} + 1$$

für D, die Dielektrizitätskonstante des glasigen Succindialdehyds (Temperatur =  $19^{\circ}$ ), der Wert **3.78**, wenn D<sub>0</sub> die Dielektrizitätskonstante des als Eichflüssigkeit dienenden Benzols gleich 2.26 gesetzt wird.

II. S	=	korrigierte Verschiebung für Succindialdehyd	=	4.9.		
s	=	»	»	Luft	=	0.35.
s <sub>0</sub>	=	»	»	Anilin	=	1.37.

Kurve der Brechungswinkel des flüssigen und festen Succindialdehyds.



Daraus berechnet sich für  $D$ , die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Succindialdehyds (Temperatur =  $20^{\circ}$ ), der Wert **28.5**, wenn  $D_0$  die Dielektrizitätskonstante des als Eichflüssigkeit dienenden Anilins = 7.2 gesetzt wird.

Die flüssige Form des Succindialdehyds hat also eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante, was auf eine Absorption elektrischer Wellen hindeutet. Auch die aus der Dielektrizitätskonstante der glasigen Form berechnete Molekularrefraktion ergibt einen viel zu großen Wert.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde durch die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit während der Messung erschwert. Sie hatte anfangs den ungefähren Wert  $1.0 \cdot 10^{-5}$  und sank innerhalb dreier Stunden auf etwa  $0.5 \cdot 10^{-5}$ . Da die Darstellung des Aldehyds Verunreinigungen ausschließt (auch die Zunahme des Widerstandes spricht gegen solche), ist die Leitfähigkeit verhältnismäßig groß, steht aber in Übereinstimmung mit den höchsten, an anderen Aldehyden von Walden<sup>1)</sup> beobachteten Werten.

Die beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit beim dünnflüssigen Aldehyd deutet nach unserer Ansicht auf eine molekulare Veränderung (Polymerisation) hin, äußerlich war indessen noch kein Unterschied zu bemerken.

Hrn. Dr. H. Neresheimer, der einige Kontrollversuche ausgeführt hat, danken wir freundlichst.

#### 48. Otto Diels und Karl Linn: Zur Kenntnis des Cholesterins.

(V. Mitteilung.)<sup>2)</sup>

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

(Eingegangen am 21. Januar 1908.)

Zur Beurteilung einiger für die Aufklärung des Cholesterins bedeutungsvoller Beobachtungen ist es von Wichtigkeit, die Frage zu entscheiden, ob Cholesterin — bekanntlich ein ungesättigter, sekun-

<sup>1)</sup> Ztschr. für physik. Chem. **46**, 103 [1903].

<sup>2)</sup> Zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung waren erhebliche Quantitäten Cholesterin erforderlich. Wir haben das letztere teilweise aus Gallensteinen hergestellt, die wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Körte verdanken. Ferner stellte uns Hr. Prof. Dr. Thierfelder größere Mengen eines aus Gehirn gewonnenen Präparates zur Verfügung. Vor allem aber waren wir durch eine Unterstützung der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften in den Stand gesetzt, reines Cholesterin käuflich zu erwerben. Wir gestatten uns, allen Spendern unseren ergebenen Dank auszusprechen.