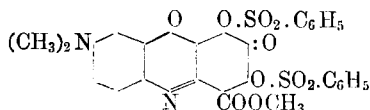


Dem Körper muß seiner Entstehungsweise und seinen Reaktionen zufolge die Formel:



zuerteilt werden.

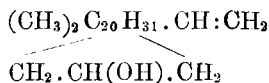
Er ist äußerst schwer löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Alkalien. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau, beim Verdünnen wird sie rot; bei längerem Stehen der Lösung tritt die Grünfärbung des Oxyprune wieder auf.

Zürich, Chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

108. A. Windaus: Über Cholesterin. X.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Aus den bisherigen Untersuchungen über Cholesterin geht hervor, daß die Formel $C_{27}H_{46}O$ dieser Verbindung sich auflösen läßt in



Das Cholesterin ist also ein einwertiger sekundärer Alkohol, dessen $CH(OH)$ -Gruppe zwischen zwei Methylengruppen in einem hydrierten Ringe steht. Weiter enthält das Cholesterin eine Doppelbindung, welche die δ, ϵ (oder ϵ, ζ)-Stellung zur Hydroxylgruppe einnimmt und einer endständigen Vinylgruppe angehört¹⁾.

Wenn auch die hier skizzierten Anschauungen aus einer größeren Anzahl von Versuchen abgeleitet sind, so erscheint es doch auf diesem schwierigen Gebiete erwünscht, neues Material für die Richtigkeit der bisherigen Formulierungen herbeizuschaffen. In dieser Richtung noch nicht untersucht war die von Diels und Abderhalden mittelst unterbromigsaurem Kalium dargestellte Dicarbonsäure $C_{27}H_{44}O_4$, die durch Aufspaltung des hydrierten Ringes an der sekundären Alkoholgruppe entsteht²⁾,

¹⁾ Siehe hierzu die demnächst im Archiv der Pharmazie erscheinende Zusammenstellung über neuere Cholesterinarbeiten.

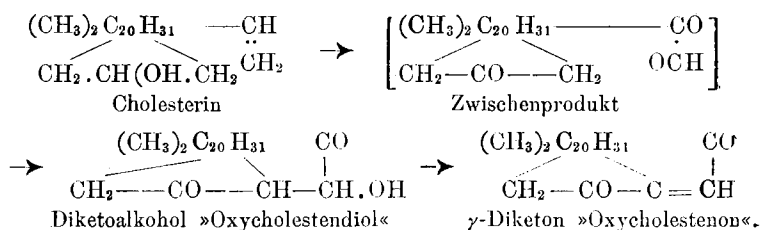
²⁾ Diese Berichte **36**, 3177 [1903]; **37**, 3092 [1904].

Mit Einwilligung der HHrn. Prof. Diels und Prof. Abderhalden denen ich für ihr Entgegenkommen zu lebhaftem Danke verpflichtet bin, habe ich nunmehr Versuche zum Abbau der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ in Angriff genommen.

Die Säure wird schwieriger von Kaliumpermanganat oxydiert als dies gewöhnlich bei ungesättigten Säuren der Fall ist. Immerhin werden bei Zimmertemperatur allmählich im Verlaufe mehrerer Stunden 5 Atome Sauerstoff aufgenommen, während ein sechstes nur noch sehr langsam verbraucht wird. Bei dieser Oxydation entsteht in einer Ausbeute von 35 % eine krystallisierte Tricarbonsäure von der Formel $C_{27}H_{40}O_8$.

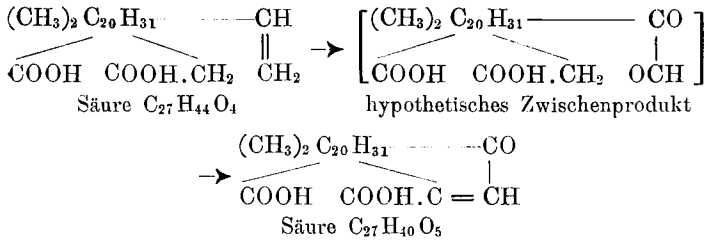
Um, wenn möglich, ein Zwischenprodukt der Reaktion aufzufinden und dadurch über den Bildungsmechanismus der Tricarbonsäure Aufschluß zu erlangen, habe ich bei weiteren Versuchen die Oxydation mit nur drei Atomen Sauerstoff durchgeführt. Hierbei gelang tatsächlich die Isolierung einer gut krystallisierten zweibasischen Säure, der die Formel $C_{27}H_{40}O_5$ zukommt. Diese Säure besitzt merkwürdigerweise noch eine Doppelbindung, welche sich in α, β -Stellung zu einer negativen Gruppe befinden dürfte; beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure addiert sie nämlich sehr leicht ein Molekül Wasserstoff und liefert eine krystallisierte Dicarbonsäure $C_{27}H_{42}O_5$, deren fünftes Sauerstoffatom als Carbonylsauerstoff charakterisiert werden konnte.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch die Säure $C_{27}H_{40}O_5$ eine Ketogruppe enthält und eine α, β -ungesättigte Ketodicarbonsäure darstellt. Die Bildung einer solchen aus dem Ausgangsmaterial erscheint leicht verständlich, wenn wir uns daran erinnern, in welcher Weise das Cholesterin bei der Oxydation mit Chromsäure in ein ungesättigtes γ -Diketon, das »Oxycholestenon« übergeht. Eine ausführliche Untersuchung hat gezeigt, daß dieser Vorgang wahrscheinlich durch die folgenden Formeln wiederzugeben ist ¹⁾:



¹⁾ Diese Berichte **39**, 2262 [1906]. Dasselbst auch schematische Strukturformeln.

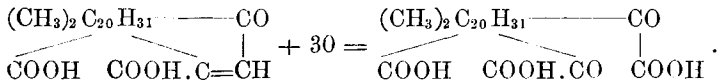
Nehmen wir entsprechende Reaktionen für die Bildung der neuen Säure an, so würden wir zu folgenden Formulierungen gelangen:



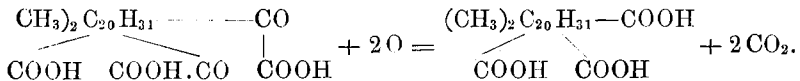
Die weiteren Untersuchungen haben die Richtigkeit dieser Formelbilder sehr wahrscheinlich gemacht.

Wird die neue Säure $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_5$ mit der drei Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat behandelt, so resultiert die Tricarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_8$, die, wie oben erwähnt, auch aus dem Ausgangsmaterial ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$) mit 6 Atomen Sauerstoff entsteht. Die nähere Untersuchung dieser Säure hat sich sehr langwierig und schwierig gestaltet, weil bei allen diesen Produkten die Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen besonders groß ist und die Auffindung krystallisierender Derivate meist erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelingt; in manchen Fällen haben hier saure Alkalisalze, besonders Rubidiumsals, gute Dienste geleistet. Die Säure $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_8$ ist eine gesättigte Tricarbonsäure; sie liefert ein Monoxim und enthält also mindestens eine Ketogruppe, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß auch das achte Sauerstoffatom in Form von Carbonyl vorhanden ist.

Die Bildung der Tricarbonsäure aus der ungesättigten Säure $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_5$ dürfte in folgender Weise zu deuten sein:



Danach würden sich also die beiden Ketogruppen in α -, α' -Stellung zu zwei Carboxylen befinden. Daß dies wirklich der Fall ist, geht daraus hervor, daß die Säure $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_8$ sehr leicht von Chromsäure oxydiert wird und hierbei unter Abspaltung von zwei Mol. Kohlendioxyd eine krystallisierte Tricarbonsäure $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_6$ liefert:



Die erhaltenen Resultate stehen also in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Annahmen über die Konstitution des Cholesterins.

Säure $C_{27}H_{40}O_5$.

100 g der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ wurden in 10 Portionen in je 100 ccm 3-prozentiger Kalilauge gelöst und unter Kühlung mit 200 ccm einer 3.5-prozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Mangansuperoxyd abfiltriert, die Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert; der Verdunstungsrückstand des Äthers wurde mit der 10-fachen Menge kalten Äthers stehen gelassen und der ungelöst bleibende Niederschlag, der aus nicht angegriffenem Ausgangsmaterial besteht, abfiltriert; seine Menge beträgt ca. 12—15%. Die ätherische Lösung wurde abdestilliert und der Rückstand aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert; die sich abscheidenden Krystalle unterscheiden sich durch ihre größere Löslichkeit, sowie durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt vom Ausgangsmaterial, doch enthalten sie immer noch geringe Mengen des letzteren und können durch Umkrystallisieren nur schwer ganz davon befreit werden. Leicht gelingt ihre Reindarstellung über das neutrale Natriumsalz. Zur Bereitung desselben wurden die Krystalle in absolutem Alkohol gelöst und mit *n*-Natronlauge in geringem Überschuß versetzt. Hierbei schied sich das in absolutem Alkohol unlösliche Natriumsalz krystallinisch ab und konnte durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht völlig rein erhalten werden. Die aus dem Natriumsalz mittels Schwefelsäure freigemachte Säure wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Hierbei fällt sie in Form kurzer, ziemlich derber Prismen heraus, welche beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 216—217° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute etwa 22 g.

0.1750 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4692 g CO_2 , 0.1468 g H_2O . —
0.1706 g Sbst.: 0.4577 g CO_2 , 0.1459 g H_2O .

$C_{27}H_{40}O_5$. Ber. C 72.92, H 9.07.

Gef. » 73.12, 73.17, » 9.38, 9.56.

Titration: 0.5741 g Sbst. verbrauchten 26.5 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*.Lauge. —
0.1804 g Sbst. verbrauchten 8.3 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*.Lauge. — 0.2442 g Sbst. verbrauchten 11.2 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*.Lauge.

Äquivalentgewicht für $C_{27}H_{40}O_5$ (zweibasisch) ber. 222, gef. 217, 217, 218.

Die neue Säure ist leicht löslich in Äther, Essigäther, Aceton, Alkohol, Chloroform, etwas schwerer löslich in kaltem Eisessig und in Benzol, unlöslich in Wasser.

Recht charakteristisch ist der ziemlich schwer lösliche saure Methyl-ester, der übrigens ebenfalls zur Reindarstellung der Säure benutzt werden kann; er entsteht, wenn die Säure in der zehnfachen Menge einer 5-prozentigen methylalkoholischen Schwefelsäure gelöst wird und die Lösung im Vakuum bis zur Krystallisation eingedunstet wird. Der Ester bildet glänzende,

mehrere Millimeter lange Prismen und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 136—137°. Wie die Titration beweist, handelt es sich um einen sauren Ester. 0.4326 g Sbst. verbrauchen 9.50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Äquivalentgewicht für $C_{28}H_{42}O_5$: Ber. 458. Gef. 455.

0.1623 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4380 g CO_2 , 0.1417 g H_2O .

$C_{28}H_{42}O_5$. Ber. C 73.31, H 9.23.

Gef. » 73.56, » 9.76.

Reduktion: Die Säure $C_{27}H_{40}O_5$ ist ungesättigter Natur; sie wird von einer Kaliumpermanganatlösung etwa ebenso rasch wie das Ausgangsmaterial angegriffen, und sie nimmt, wenn auch langsam, Brom auf; vor allem ist sie dadurch ausgezeichnet, daß sie leicht durch Natriumamalgam oder Zinkstaub und Essigsäure reduziert wird, und dies ist um so bemerkenswerter, weil das Ausgangsmaterial gegen diese Reduktionsmittel völlig indifferent ist.

5 g Säure $C_{27}H_{40}O_5$ wurden mit 100 ccm Eisessig, 5 g Zinkstaub und 10 ccm Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das aus der Lösung durch Extraktion mit Äther gewonnene Reduktionsprodukt wurde aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert und hierbei in langen, sternförmig angeordneten Nadeln erhalten, die bei 158—159° schmolzen. Die neue Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich.

0.1781 g Sbst.: 0.4725 g CO_2 , 0.1601 g H_2O .

$C_{27}H_{42}O_5$. Ber. C 72.60, H 9.48.

Gef. » 72.36, » 10.06.

Titration: 0.2772 g Sbst. verbrauchen 12.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Äquivalentgewicht $C_{27}H_{42}O_5$ zweibasisch. Ber. 223. Gef. 222.

Die Säure besitzt also dieselbe Formel, wie die »Cholestanondisäure«¹⁾, ist aber sicher von letzterer verschieden. Ob es sich um ein Stereoisomeres oder um ein Strukturisomeres handelt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Methylester. Auch diese Säure liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Schwefelsäure leicht einen sauren Ester, der in feinen, weichen Nadeln krystallisiert und nach vorherigem Sintern bei 132° schmilzt.

Titration: 1.3828 g Sbst. verbrauchen 29.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Äquivalentgewicht $C_{28}H_{44}O_5$ einbas. Ber. 460. Gef. 464.

Oxim. Während die ungesättigte Säure $C_{27}H_{40}O_5$ gegen Hydroxylamin indifferent ist, kann das Reduktionsprodukt $C_{27}H_{42}O_5$ leicht in eine Monoximsäure verwandelt werden. Das in der üblichen Weise²⁾ dargestellte Oxim unterscheidet sich von der Stammsubstanz durch die Unlöslichkeit in Chloroform; es läßt sich am besten aus Essigäther-Petroläther umkrystallisieren und

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3756 [1903]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2012 [1906].

liefert hierbei ein Filzwerk feiner, langer Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 230—231° schmelzen.

0.1604 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{27}H_{43}NO_5$. Ber. N 3.02. Gef. N 3.47.

Säure $C_{27}H_{40}O_8$.

Die Säure $C_{27}H_{40}O_8$ wird erhalten, wenn man die Säure $C_{27}H_{40}O_5$ mit 3 Atomen Sauerstoff oder die Säure $C_{27}H_{44}O_4$ mit 6 Atomen Sauerstoff behandelt. In letzterem Falle gestaltet sich das Verfahren folgendermaßen:

100 g Säure von Diels und Abderhalden ($C_{27}H_{44}O_4$) wurden in 10 Portionen in je 100 ccm 3-prozentiger Kalilauge gelöst und mit je 350 ccm einer 4-prozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung von Mangansuperoxyd, und nach dem Stehen über Nacht war das Kaliumpermanganat bis auf einen kleinen Rest verbraucht. Nach dem Abfiltrieren des Mangansuperoxyds wurde die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdunsten hinterließ derselbe einen gelben, zähflüssigen Sirup, der zunächst durchaus keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Dieser Sirup ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther, Essigäther, wenig löslich in Petroläther; mit Wasser bildet er eine kolloidale Lösung; deshalb gelingt es auch nicht, das in Alkohol, Aceton oder Eisessig aufgelöste organische Material durch Zusatz von Wasser abzuschneiden. In nicht zu verdünnten Mineralsäuren ist der Sirup dagegen unlöslich, und deshalb gelingt die Ausfällung, wenn man statt reinen Wassers eine konzentrierte Mineralsäure verwendet. Auf Grund dieser Beobachtung glückte es nun auch, den Säuresirup zur Krystallisation zu bringen, indem er in 10 Teilen Eisessig gelöst wurde und nunmehr in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure bis zur Trübung versetzt wurde; die Trübung wurde durch einige Tropfen Eisessig zum Verschwinden gebracht und die Lösung stehen gelassen; über Nacht schieden sich dann reichlich glänzende Krystalle ab, welche die Form kurzer, an den Enden zugespitzter Prismen besitzen. Sie wurden abfiltriert, mit einem Gemisch von Essigsäure und Salzsäure, schließlich mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 35 g. Zur völligen Reinigung wurde dasselbe Verfahren nochmals wiederholt, d. h. die Säure in Eisessig gelöst und durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wieder zur Abscheidung gebracht. Die reine Säure läßt sich nunmehr auch aus anderen Lösungsmitteln krystallisiert erhalten, während dies bei dem Rohsirup nie gelungen ist.

Zur Analyse wurde sie aus einem Gemisch von Essigäther und Petroläther umkrystallisiert. Sie ist äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, gut löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Xylol und Petroläther. Mit Wasser bildet sie eine sehr stark schäumende kolloidale Lösung. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt sie sich unter Aufschäumen bei 230—231°.

0.1681 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4069 g CO₂, 0.1336 g H₂O. —
0.1615 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.1259 g H₂O. — 0.1568 g Sbst.: 0.3803 g CO₂,
0.1275 g H₂O.

C₂₇H₄₀O₈. Ber. C 65.82, H 8.19.

Gef. » 66.01, 65.64, 66,15, » 8.89, 8.72, 9.10.

Nicht ausgeschlossen ist auch die Formel C₂₇H₄₂O₈.

Titrationen: 0.1856 g Sbst. verbrauchten 11.2 ccm ¹/₁₀-n. Lauge. —
0.3402 g Sbst. verbrauchten 20.7 ccm ¹/₁₀-n. Lauge.

Äquivalentgewicht für C₂₇H₄₀O₈ (dreibasisch). Ber. 164. Gef. 166, 164.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.825 g Sbst., 17.20 g absoluter
Alkohol: 0.107° Erhöhung.

C₂₇H₄₀O₈. Ber. 492. Gef. 516.

Wenn auch durch diese Bestimmungen die Formel der Säure ziemlich sicher festgestellt war, erschien es doch erwünscht, weitere Anhaltspunkte für die Größe des Molekulargewichts aufzufinden. Dies geschah durch Darstellung einiger wohl charakterisierter saurer Salze. Während nämlich die Salze der Erdalkalien und der Schwermetalle in Wasser unlöslich und amorph sind, gelingt es leicht, schön krystallisierte Salze des Kaliums und des Rubidiums zu bereiten.

Zur Darstellung des ²/₃-sauren Kaliumsalzes wurden 2 g Säure in 100 ccm 95-prozentigem Alkohol gelöst und mit ²/₃ der berechneten Menge n-Kalilauge in der Wärme versetzt. Beim Abkühlen fand dann allmählich eine reichliche Abscheidung von Krystallen statt, welche aus Rosetten derber Nadeln bestanden; zur vollständigen Reinigung wurde das abgetrennte Salz, dessen Menge 1.8 g betrug, in 16 ccm 50-prozentigem Alkohol gelöst und durch Zusatz von absolutem Alkohol wieder zur Ausfällung gebracht. Das so gebildete Kaliumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

0.1527 g Sbst.: 0.3179 g CO₂, 0.1039 g H₂O. — 0.3633 g Sbst.: 0.1101 g
K₂SO₄. — 0.1987 g Sbst.: 0.0617 g K₂SO₄. — 0.2887 g Sbst.: 0.0751 g KCl.

C₂₇H₃₈K₂O₈. Ber. C 56.98, H 6.73, K 13.77.

Gef. » 56.78, » 7.61, » 13.61, 13.94, 13.65.

Ganz in derselben Weise wie das Kaliumsalz wurde auch ein ²/₃-saurer Rubidiumsalkali bereitet.

0.4222 g Sbst.: 0.1523 g RbCl.

C₂₇H₃₈Rb₂O₈. Ber. Rb 25.84. Gef. Rb 25.49.

0.3132 g Sbst. verbrauchten 4.78 ccm ¹/₁₀-n. Lauge.

Äquivalentgewicht. Ber. 661. Gef. 655.

Durch diese Versuche ist die Molekulargröße der neuen Säure festgestellt und bewiesen, daß es sich um eine Tricarbonsäure von der Formel $C_{27}H_{40}O_8$ handelt. Noch nicht aufgeklärt ist indessen die Funktion der beiden Sauerstoffatome, die nicht in Form von Carboxyl vorhanden sind.

Oxim. Eines dieser Sauerstoffatome konnte als Ketosauerstoff charakterisiert werden. Die in der üblichen Weise bereitete Oximsäure ist allerdings amorph, neigt zur Bildung kolloidaler Lösungen und läßt sich nicht rein darstellen; dagegen gelang es auch hier, ein $\frac{2}{3}$ saures Kaliumsalz zur Krystallisation zu bringen. Dieses Salz, das nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnen wurde und in zugespitzten Prismen krystallisiert, enthält nur ein Atom Stickstoff, wodurch bewiesen ist, daß nur eines der beiden Sauerstoffatome mit dem Hydroxylamin in Reaktion getreten ist.

0.1842 g Sbst.: 0.3747 g CO_2 , 0.1225 g H_2O . — 0.2028 g Sbst.: 5.40 ccm N (20.5°, 759 mm). — 0.2183 g Sbst.: 0.0552 g KCl.

$C_{27}H_{39}O_8NK_9$. Ber. C 55.52, H 6.74, N 2.37, K 13.42.
Gef. » 55.48, » 7.44, » 3.02, » 13.27.

Die Bindungsweise des 8. Sauerstoffatoms in einwandfreier Weise festzustellen, gelang nicht. Gegen Benzoylchlorid und Natronlauge, sowie gegen Phenylisocyanat ist die Säure indifferent, auch von Alkalien oder Mineralsäuren wird sie selbst in der Wärme nicht verändert. Für die Feststellung, ob das 8. Sauerstoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden sei, schien die Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff¹⁾ geeignet, die unter Verwendung von Methylmagnesiumjodid gestattet, die Hydroxylzahl organischer Verbindungen zu bestimmen.

Auf meine Bitte haben die HHrn. Prof. Dr. Tschugaeff und Zerewitinoff die große Freundlichkeit besessen, die Hydroxylzahl der Tricarbonsäure zu bestimmen, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle vielmals danken möchte.

$C_{27}H_{40}O_8$. Ber. 3(OH) 10.36. Ber. 4(OH) 13.82.

Gewicht der Substanz g	Volum d. Methans (0°, 760 mm) ccm	Prozentgeh. an(OH) gefunden	Hydroxylzahl im Molekül
0.1022	14.76	11.04	3.20
0.0690	9.96	11.03	3.19
0.0864	12.04	10.65	3.08

Aus diesen Bestimmungen geht also mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Tricarbonsäure $C_{27}H_{40}O_8$ nur 3 Hydroxylgruppen

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2023 [1907].

enthält, die den 3 Carboxylen angehören. Das 8. Sauerstoffatom ist also nicht in Form von Hydroxyl vorhanden.

Wie aus der Oxydation der Tricarbonensäure $C_{27}H_{40}O_8$ zu der Tricarbonensäure $C_{25}H_{40}O_6$ hervorgeht, kann das 8. Sauerstoffatom nicht etwa ätherartig gebunden sein; es bleibt also kaum eine andere Annahme, als daß das 8. Sauerstoffatom einer Ketogruppe angehört. Wahrscheinlich ist also die Säure $C_{27}H_{40}O_8$ eine Diketotricarbonensäure.

Säure $C_{25}H_{40}O_6$.

In guter Übereinstimmung steht diese Annahme mit dem Verhalten der Säure zu Oxydationsmitteln.

10 g Tricarbonensäure $C_{27}H_{40}O_8$ in 100 ccm Eisessig wurden mit einer Lösung von 4 g Chromsäure in 20 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure versetzt und die Mischung 1 1/2 Stunden auf 70° erhitzt; beim Erwärmen setzt unter Aufschäumen eine lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, die längere Zeit anhält. Nach der angegebenen Zeit wird die Oxydation unterbrochen, die Lösung mit 40 ccm Wasser versetzt und abkühlen gelassen. Dabei tritt eine reichliche Abscheidung feiner, verfilzter Nadeln ein, die abfiltriert und aus etwa 70-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert werden. Ausbeute 60 %. Die neue Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Essigäther, Eisessig, schwerer löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Aus Benzol-Petroläther oder Alkohol-Wasser scheidet sie sich gallertig ab, aus verdünnter Essigsäure krystallisiert sie in Form feiner, verfilzter Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Dieses Krystallwasser wird bei 100° nicht vollständig abgegeben, erst gegen 130° treten die letzten Reste Wasser aus; die bei 100° getrocknete Säure ist sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen sintert die Substanz gegen 130° ein wenig zusammen, bei 204—205° schmilzt sie unter Zersetzung.

0.1758 g Sbst. (lufttrocken): 0.4276 g CO_2 , 0.1522 g H_2O .

$C_{25}H_{42}O_7$. Ber. C 66.06, H 9.31.

Gef. » 66.33, » 9.68.

0.7088 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 130° 0.0254 g H_2O und färbten sich dabei gelblich.

$C_{25}H_{42}O_7$. Ber. $1H_2O$ 3.97. Gef. $1H_2O$ 3.61.

0.1805 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.4549 g CO_2 , 0.1547 g H_2O .

$C_{25}H_{40}O_6$. Ber. C 68.76, H 9.24.

Gef. » 68.72, » 9.59.

Titration: 0.3402 g Sbst. (lufttrocken) verbrauchen 21.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Äquival.-Gew., $C_{25}H_{42}O_7$ (dreibasisch). Ber. 151. Gef. 156. — 0.2192 g Sbst. (bei 130° getrocknet) verbrauchten 15.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Äquival.-Gew., $C_{25}H_{40}O_6$ (dreibasisch). Ber. 145. Gef. 145.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.4196 g Sbst., 19.6 ccm absoluter Alkohol: 0.081° Erhöhung.

$C_{25}H_{40}O_6$. Ber. 436. Gef. 412.

Zur Charakterisierung der Säure eignen sich besonders die prächtig krystallisierenden $\frac{1}{3}$ -sauen Rubidium- und Caesiumsalze; sie wurden in der Weise gewonnen, daß die Säure in 95-prozentigem Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge *n*-Rubidiumhydroxyd- bezw. Caesiumhydroxydlösung versetzt wurde und die ausgefällten Salze aus 60-prozentigem Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, umkrystallisiert wurden.

Das Rubidiumsalz krystallisiert in langgestreckten, rechteckigen Blättchen.

0.1863 g Sbst.: 0.3930 g CO_2 , 0.1344 g H_2O . — 0.3695 g Sbst.: 0.0850 g Rb Cl. — 0.3194 g Sbst.; 0.0744 g Rb Cl.

$C_{25}H_{39}O_6$ Rb. Ber. C 57.61, H 7.55, Rb 16.40.

Gef. » 57.53, » 8.07, » 16.26, 16.47.

Das Caesiumsalz krystallisiert in Prismen.

0.1828 g Sbst.: 0.3565 g CO_2 , 0.1177 g H_2O . — 0.2158 g Sbst.: 0.0643 g Cs Cl.

$C_{25}H_{39}O_6$ Cs. Ber. C 52.80, H 6.92, Cs 23.39.

Gef. » 53.19, » 7.20, » 23.52.

Auf Grund dieser Analysen halte ich die Formel $C_{25}H_{40}O_6$ für erwiesen. Es soll indessen nicht verschwiegen werden, daß ich lange Zeit die Zusammensetzung der Säure nicht richtig erkannt hatte. Dies kommt daher, daß die Säure auch bei 100° hartnäckig geringe Mengen Wasser zurückhält und daher fast regelmäßig zu geringe Werte für Kohlenstoff liefert. Außerdem bildet sie ein abnorm zusammengesetztes Kaliumsalz, in welchem auf ein Kalium etwa 17 Kohlenstoffatome kommen. Da die Formel mit 25 Kohlenstoffatomen nunmehr festgestellt ist, kann es sich wohl nur um ein übersaures Salz von der Formel $C_{50}H_{77}O_{12}K_3$ handeln, bestehend aus einem Molekül neutralem Kaliumsalz, $C_{25}H_{37}O_6K_3$, und einem Molekül freier Säure, $C_{25}H_{40}O_6$.

Dieses in feinen Nadeln krystallisierende Salz wird regelmäßig erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer zur völligen Neutralisation ungenügenden Menge *n*-Kalilauge versetzt.

0.1604 g Sbst.: 0.3573 g CO_2 , 0.1292 g H_2O . — 0.2095 g Sbst.: 0.4643 g CO_2 , 0.1543 g H_2O . — 0.1635 g Sbst.: 0.0436 g K_2SO_4 . — 0.2622 g Sbst.: 0.0603 g KCl.

$C_{50}H_{77}O_{12}K_3$. Ber. C 60.79, H 7.86, K 11.90.

Gef. » 60.75, 60.44, » 9.01, 8.24, » 11.97, 11.80.

0.2957 g Sbst. verbrauchen 9.20 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Lauge. — Äquival.-Gew., $C_{50}H_{77}O_{12}K_3$ (dreibasisch). Ber. 329. Gef. 321.

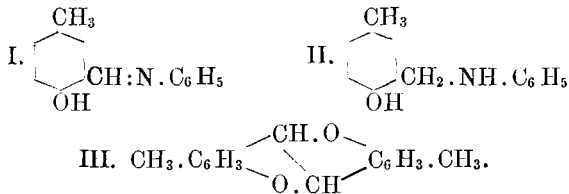
Die Entstehung dieses Salzes hatte mich zunächst bestimmt, der Säure die Formel $C_{17}H_{28}O_4$ zuzuschreiben, und erst nach zahlreichen vergeblichen Versuchen hat die Auffindung der $\frac{1}{2}$ -sauren Rubidium- und Caesiumsalze eine einwandfreie Formulierung gestattet.

Schließlich sei mitgeteilt, daß die Säure $C_{25}H_{40}O_6$ bei weiterer Oxydation eine Anzahl unbekannter, wasserlöslicher Säuren von niedrigerem Molekulargewicht und großem Krystallisationsvermögen liefert; doch hat die Untersuchung dieser Säuren noch nicht zu endgültigen Resultaten geführt.

109. O. Anselmino: Reduktionsprodukte Schiffischer Basen.

(Eingegangen am 18. Februar 1908).

Bei der Reduktion Schiffischer Basen entstehen, wie O. Fischer¹⁾ am Beispiel des Benzylidenanilins gezeigt hat, die entsprechenden sekundären Basen. Auch aus dem *o*-Oxy-*m*-methyl-benzylidenanilin (I) erhält man durch Reduktion mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol oder mit Zinkstaub und Eisessig bei mittlerer Temperatur das zugehörige Benzylanilin (II). Bei höherer Temperatur dagegen wirkt der Eisessig teilweise spaltend, und der Aldehyd wird zu einer Substanz (III) reduziert, die dem von Harries²⁾ aus Salicylaldehyd erhaltenen Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid analog ist.



Dieses Reduktionsprodukt tritt ebenfalls wie das von Harries in zwei Modifikationen auf, von denen die eine bei 172° und die andere, beständigere bei 194° schmilzt.

Ein drittes Resultat erhält man bei der Reduktion des Anils mit Aluminiumamalgam in kalter ätherischer Lösung oder in einem siedenden Gemisch von Benzol und Äther. Der Versuch wurde bei 5° und bei 60° ausgeführt, um eine eventuelle Verschiedenheit des roten und gelben Anils³⁾ festzustellen.

¹⁾ Diese Berichte **19**, 748 [1886].

²⁾ Diese Berichte **24**, 3175 [1891].

³⁾ Diese Berichte **40**, 3465 [1907].