

Für die Analyse wurde das Aminoacetal unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei der allergrößte Teil von 163—164° überging.

0.2419 g Sbst.: 0.4823 g CO₂, 0.2483 g H₂O.

C₆H₁₅O₂N (133.12). Ber. C 54.09, H 11.35.

Gef. » 54.38, » 11.48.

Das Chloroplatinat, in der üblichen Weise in alkoholischer Lösung dargestellt, gab folgendes Resultat.

0.1558 g Sbst.: 0.0452 g Pt. — 0.3006 g Sbst.: 0.0872 g Pt.

C₁₂H₃₀O₄N₂.H₂PtCl₆ (675.77). Ber. Pt 28.83. Gef. Pt 29.01, 29.01.

Ich habe mich überzeugt, daß das Präparat auch alle sonstigen Eigenschaften des Aminoacetals besitzt; insbesondere wird es durch kalte, rauchende Salzsäure in das Hydrochlorid des Aminoaldehyds verwandelt.

Inwieweit dieses Verfahren zur Bereitung von Aminoacetalen bzw. Aminoaldehyden aus den Homologen des Glykokolls geeignet ist, werde ich an einigen Beispielen prüfen lassen. Bei manchen komplizierteren Aminosäuren, z. B. dem Tyrosin, bei dessen Methylester ich auch durch obige Reduktion die Bildung einer stark reduzierenden Substanz beobachtet habe, wird sicherlich eine kleine Modifikation notwendig sein, weil die Trennung des Acetals vom Ester durch Alkali hier nicht möglich ist.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Adolf Sonn unterstützt worden, wofür ich ihm besten Dank sage.

190. K. Langheld: Über das Verhalten der Cholsäure gegen Ozon.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. März 1908.)

Ähnlich dem Cholesterin besitzt die Cholsäure, die nach allgemeiner, aber noch nicht bewiesener Annahme diesem chemisch verwandt sein soll, eine hohe Beständigkeit gegen oxydative Eingriffe. Durch starke Mittel wird sie sofort zu niedrigen Säuren abgebaut. Trotzdem sie den Gegenstand zahlreicher Arbeiten gebildet hat, beschränkt sich unsere Kenntnis über ihre Konstitution eigentlich darauf, daß sie als eine Monocarbonsäure mit zwei primären und einer sekundären Alkoholgruppe erkannt ist. Ich bin nun augenblicklich damit beschäftigt, ihr Verhalten gegen 10-prozentiges Ozon zu unter-

suchen, um vielleicht auf diese Weise eine Aufteilung des Moleküls zu erreichen.

Zu diesem Zweck ließ ich Ozon auf eine Aufschlammung reiner, bei 120° getrockneter Cholsäure in Chloroform einwirken. Die Substanz ging dabei langsam in Lösung. Bald nach ihrem völligen Verschwinden begann sich ein sirupöser Körper abzuscheiden. Nach etwa zweistündiger Ozonisation pro Gramm angewandter Substanz wurde das Chloroform von dem ausgeschiedenen Produkt abgegossen. Zur Reinigung wurde mit Essigester aufgenommen und mit Ligroin gefällt. Es ist dieses die gleiche Methode, wie sie von Harries¹⁾ zur Reindarstellung des Kautschukozonids angewendet worden ist. Beim Trocknen im Vakuum wurde die Substanz fest. Sie zeigte die von Harries²⁾ für Ozonide angegebenen typischen Eigenschaften. Beim Kochen mit Wasser bildeten sich Wasserstoffperoxyd und reduzierende Spaltstücke. Die Verbrennungswerte ließen erkennen, daß eine Anlagerung von 4 O stattgefunden hatte.

0.1247 g Sbst.: 0.2831 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

C₂₄H₄₀O₉. Ber. C 61.01, H 8.47.

Gef. » 61.85, » 8.25.

Dieser Befund steht mit den von Harries³⁾ bei der Ozonisation ungesättigter Säuren gemachten Beobachtungen in Einklang. Die Ozonidbildung ist besonders deshalb interessant, weil sich die Cholsäure gegenüber Permanganat und Brom wie ein gesättigter Körper verhält. Sie besitzt also eine versteckte doppelte Bindung. Die Erscheinung, daß nachweislich ungesättigte Substanzen die genannten Reaktionen zuweilen nicht geben, ist schon häufiger beobachtet worden. Ich erinnere nur an ähnliche Feststellungen von Harries und Hübner⁴⁾ beim Pentamethyl-cyclopentenol.

Die Spaltung des Ozonids durch Kochen mit Wasser ist nur äußerst unvollständig. Harries⁵⁾ machte gleiche Beobachtungen bei den Ozoniden hydroaromatischer Körper. Es liegt demnach die Vermutung nahe, daß die Cholsäure derartige Ringsysteme enthält, eine Annahme, die in dem geringen Wasserstoffgehalt der Substanz eine Stütze findet. Erwärmte man das Ozonid im Vakuum auf 120—130°, so trat Zersetzung ein. Es bildeten sich hierbei destillierbare Produkte von aldehydischem Charakter und ausgesprochen aromatischem Geruch. Sie reagierten mit Phenylhydrazin und Semicarbazid.

Ich bin augenblicklich mit ihrer und der Untersuchung des Rückstandes beschäftigt und hoffe, darüber in Kürze berichten zu können.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1195 [1905]. ²⁾ Ann. d. Chem. 343, 311 [1905].

³⁾ l. c.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 296, 296 [1897].

⁵⁾ l. c.

Die von mir in der Rindergalle gefundenen Substanzen¹⁾, die gleichzeitig die Cholesterin- und Gallensäuren-Farbreaktionen geben, veranlaßten mich, zu meiner persönlichen Information auch das Cholesterin mit Ozon zu behandeln. Es dürfte als einfach ungesättigter Körper eigentlich nur ein Molekül Ozon binden. Es vermag aber zum mindesten zwei, vielleicht aber noch mehr O₃-Komplexe anzulagern. Das Ozonid ließ sich ebenfalls durch trockne Destillation im Vakuum spalten. Ich sehe von einer Veröffentlichung meiner hierbei erhaltenen Resultate ab, da Hr. O. Diels bereits seit einiger Zeit mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt ist.

**191. N. T. M. Wilsmore und A. W. Stewart: Keten.
Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. Staudinger
und Klever²⁾.**

(Eingegangen am 26. März 1908.)

Die oben zitierte Abhandlung können wir im allgemeinen als eine Bestätigung der von uns vorher publizierten Arbeiten³⁾ über die Entdeckung und die Eigenschaften des Ketens begrüßen. Allein in dieser Abhandlung finden wir die Behauptung ausgesprochen, daß Keten selbst in mäßiger Reinheit zuerst nicht von uns, sondern von Staudinger und Klever nach dem allgemeinen Verfahren des ersteren dargestellt worden ist. Dieser Behauptung fühlen wir uns berechtigt, entschieden entgegenzutreten. Der Ausdruck Wilsmores⁴⁾ »I have not yet succeeded in obtaining the new compound in a very pure state«, welcher den HHrn. Staudinger und Klever den Anlaß zur Begründung dieser Behauptung gegeben haben dürfte, hat wohl einen ganz anderen Sinn, als wie ihn Staudinger und Klever wiedergeben: »Wie dieser (Wilsmore) angibt, hat er bis jetzt bei diesem Verfahren kein reines Produkt erhalten können.« Offenbar liegt in dem obigen Satz Wilsmores das Gewicht auf dem Wort »very«: die gewöhnlich verlangte Analysenreinheit war nach den in unserer ersten Notiz gegebenen analytischen Daten zweifellos schon bei unseren ersten Präparaten vorhanden. Auch die Anwesenheit

¹⁾ Diese Berichte **41**, 378 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 594 [1908].

³⁾ Wilsmore und Stewart, *Nature* **75**, 510 [März 1907], vielleicht leichter zugänglich in *Journ. Chem. Soc. (Abstr.)* **92**, 478 [1907]; Wilsmore, *Journ. Chem. Soc.* **91**, 1938 [1907].

⁴⁾ Wilsmore, *loc. cit.*