

432. A. Windaus: Über Cholesterin. XI.

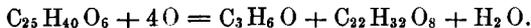
[Aus der Medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 16. Juli 1908).

In der letzten Mitteilung¹⁾ habe ich eine Reihe von schön kristallisierten Säuren beschrieben, die bei einem schrittweise durchgeführten Abbau des Cholesterins gewonnen werden können, und habe auch versucht, durch Formelbilder die hierbei sich abspielenden chemischen Vorgänge zu veranschaulichen. Eine der damals erhaltenen Säuren, die Tricarbonsäure, $C_{25}H_{40}O_6$, habe ich inzwischen der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen; das Hauptergebnis dieser Untersuchung ist, kurz zusammengefaßt, das folgende: Ein Teil der Säure wird hierbei zerlegt in α -Oxyisobuttersäure und in eine Tetracarbonensäure, $C_{21}H_{30}O_8$.



Ein anderer Teil der Säure, $C_{25}H_{40}O_6$, wird in ein Trinitrosubstitutionsprodukt verwandelt, das auf einem komplizierten Wege in Aceton und eine Tetracarbonensäure, $C_{22}H_{32}O_8$, gespalten werden kann. Der Gesamtvorgang läßt sich, wenn man die dabei auftretenden Zwischenprodukte nicht berücksichtigt, durch die Gleichung wiedergeben:



Welche Schlüsse sich aus diesen Reaktionen für die Konstitution des Cholesterins ergeben, soll im Laufe der Arbeit erörtert werden.

100 g Säure, $C_{25}H_{40}O_6$ ²⁾, wurden in Portionen von je 10 g mit einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 100 ccm rauchender Salpetersäure (1.50) versetzt und 8 Stunden auf 75° erhitzt. Auf Zusatz von 150 ccm heißen Wassers fiel ein weißes kristallinisches Pulver aus, dessen Menge sich beim Abkühlen noch vermehrte: Produkt A. Ausbeute etwa 15%.

Nach mehrstündigem Stehen wurde von diesem abfiltriert und das Filtrat unter wiederholtem Zusatz von Wasser bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde 4-mal mit je 250 ccm Wasser ausgekocht und ging hierbei größtenteils in Lösung. Die ver-

¹⁾ Diese Berichte 41, 611 [1908].

²⁾ Die Säure $C_{25}H_{40}O_6$ entsteht, wie neulich angegeben, bei der Einwirkung von Chromsäure auf die Säure $C_{27}H_{40}O_8$. An Stelle von Chromsäure kann auch Salpetersäure Anwendung finden, und es ist daher bei den vorliegenden Versuchen für das Endresultat gleichgültig, ob man von der Säure $C_{25}H_{40}O_6$ oder von ihrer Muttersubstanz, der Diketotricarbonensäure, $C_{27}H_{40}O_8$, ausgeht.

einigten wäßrigen Auszüge wurden nach dem Erkalten von ein wenig Harz, das sich nachträglich noch abgeschieden hatte, getrennt und dann im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Hierbei fand eine ziemlich reichliche Krystallisation statt; sobald diese sich nicht mehr vermehrte oder sobald sich den Krystallen amorphe Ausscheidungen beimischten, wurden die Krystalle abfiltriert und mit kaltem Wasser, in dem sie schwer löslich sind, ausgewaschen: Produkt B. Ausbeute nur 10%.

Das Filtrat von Produkt B, das die in Wasser leicht löslichen Stoffe enthält, wurde eingedunstet. Es sei als Produkt C bezeichnet.

Produkt A: Säure $C_{25}H_{37}N_3O_{12}$.

Das Produkt A wurde zunächst gründlich mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es ergab sich, daß der größte Teil des Materials in Essigäther, in Äther sowie in Eisessig sehr schwer löslich war, während ein kleiner Teil sich in diesen Lösungsmitteln leicht auflöste¹⁾. Zur vollständigen Reinigung wurde darum das Produkt A mit wenig Essigäther verrieben, filtriert und dann aus etwa 50 Teilen kochendem Eisessig umkrystallisiert. Hieraus scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus und bildet glänzende, weiße, rhombische Blättchen, die beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bei 234—235° unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmelzen. Die neue Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, wenig löslich in Äther und Essigäther, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther und Wasser. Die qualitative Prüfung auf Stickstoff ergab ein positives Resultat.

0.1726 g Sbst.: 0.3336 g CO_2 , 0.1091 g H_2O . — 0.1468 g Sbst.: 0.2851 g CO_2 , 0.0917 g H_2O . — 0.2242 g Sbst.: 14.5 ccm N (17.5°, 761 mm).

$C_{25}H_{37}N_3O_{12}$. Ber. C 52.50, H 6.53, N 7.37.

Gef. » 52.71, 52.97, » 6.98, 7.07, » 7.46.

Titrationen: 0.1596 g Sbst. verbrauchten 8.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. — 0.1668 g Sbst. verbrauchten 8.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Äquivalentgewicht: $C_{25}H_{37}N_3O_{12}$ (dreibasisch). Ber. 190. Gef. 188, 189.

Auf Grund der Analysen und Titrationsen lassen sich eine ganze Reihe von Formeln berechnen; und unter diesen die richtige herauszufinden, bereitet auch hier große Schwierigkeiten. Indessen hat die Untersuchung eines drittelsauren Rubidiumsalzes mit großer Wahrscheinlichkeit ergeben, daß die oben benutzte Formel, $C_{25}H_{37}N_3O_{12}$,

¹⁾ Dieser leicht lösliche Anteil besteht aus unverändertem Ausgangsmaterial ($C_{25}H_{40}O_6$).

zutreffend ist und daß die Säure demgemäß ein Molekulargewicht besitzt, welches das dreifache des Äquivalentgewichtes beträgt¹⁾.

Dieses schön krystallisierende, drittelsaure Rubidiumsalz wird erhalten, wenn man 1 g Säure in 90 ccm kochendem Alkohol löst und mit $\frac{1}{3}$ der zur völligen Neutralisation notwendigen Menge Rubidiumhydroxyd versetzt. Das sich sofort abscheidende Salz wird nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert und wiederholt aus 50% Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Das Salz bildet lange, feine Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind.

0.2456 g Sbst.: 0.4157 g CO₂, 0.1309 g H₂O. — 0.2364 g Sbst.: 13.55 ccm N (22°, 766 mm). — 0.2945 g Sbst.: 0.0545 g Rb Cl. -- 0.3046 g Sbst.: 0.1368 g Rb₂PtCl₆.

C₂₅H₃₆N₃O₁₂Rb. Ber. C 45.75, H 5.53, N 6.42, Rb 13.04.

Gef. » 46.16, » 5.96, » 6.51, » 13.08, 13.28.

Titration: 0.1934 g Sbst. verbrauchten 5.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Äquivalentgewicht für C₂₅H₃₆N₃O₁₂Rb (zweibasisch). Ber. 328. Gef. 331.

Schon neulich habe ich darauf hingewiesen, daß in dieser Gruppe von Oxydationsprodukten des Cholesterins die sauren Alkalisalze besonders gut krystallisieren und sich vielfach zur Isolierung und Charakterisierung der Säuren eignen. Dies habe ich inzwischen noch wiederholt beobachtet und mit Vorteil benutzt. Bei der Berechnung der Formeln und Molekulargewichte mit Hilfe dieser sauren Salze ist indessen Vorsicht geboten, weil häufig die Bildung übersaurer Salze beobachtet wird. Auch die hier beschriebene Säure liefert ein abnorm zusammengesetztes Kaliumsalz (C₅₀H₇₁O₂₄N₆K₃ = C₂₅H₃₄N₃O₁₂K₃ + C₂₅H₃₇N₃O₁₂).

Auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen ist es also sehr wahrscheinlich, daß die neue Säure eine dreibasische Säure von der Formel C₂₅H₃₇N₃O₁₂ ist, welche ebenso wie das Ausgangsmaterial noch 3 Carboxylgruppen enthält. Sie unterscheidet sich von letzterem nur dadurch, daß 3 Wasserstoffatome durch »N₃O₆« (3 Nitrogruppen) ersetzt worden sind. Zur Salzbildung sind, wie die Titration beweist, diese Nitrogruppen nicht befähigt. Auch löst sich die Säure farblos und ohne Zersetzung in Sodalösung oder kalter Kalilauge auf; bei längerem Kochen mit Kalilauge spaltet sie dagegen salpetrigsaures Kalium ab. Beim Behandeln mit Cyankalium oder Anilin erweist sie sich als beständig und verhält sich jedenfalls nicht wie ein Nitrosit oder Nitrosat. Gegen Oxydationsmittel, besonders gegen rauchende Salpetersäure, ist sie von einer ganz ungewöhnlichen Widerstandsfähigkeit.

Reduktion: Zu wichtigen Resultaten, die für die Formulierung der Säure von entscheidender Bedeutung sind, hat die Reduktion mit

¹⁾ Wegen der geringen Löslichkeit der Säure lassen sich zuverlässige Molekulargewichtsbestimmungen auf physikalischem Wege nicht durchführen.

Zinkstaub und Eisessig geführt. Hierbei entsteht nämlich unerwarteterweise als Hauptprodukt ein gut krystallisierendes Nitril von der Formel $C_{22}H_{31}O_6N$, das beim Kochen mit Kalilauge leicht Ammoniak abspaltet und eine Tetracarbonsäure, $C_{22}H_{33}O_8$, liefert. Bei der Reduktion der Trinitrotricarbonsäure entstehen also Produkte, die drei Kohlenstoffatome weniger enthalten, als das Ausgangsmaterial. Sobald dieser merkwürdige Befund durch analytische Untersuchungen sichergestellt schien, suchte ich nachzuweisen, in welcher Form diese drei Kohlenstoffatome aus dem Molekül abgespalten werden; es bereitete keine Schwierigkeiten, zu zeigen, daß dies in Form von Aceton geschieht.

Daß Nitrokörper durch saure oder alkalische Agenzien einen Zerfall erleiden können, ist in letzter Zeit wiederholt beobachtet worden¹⁾. Z. B. wird, wie Wieland²⁾ angibt, ω -Nitroacetophenon durch Salzsäure in Benzoesäure und Nitromethan gespalten. Auch das Auftreten von Nitrilen bei solchen Reaktionen ist nicht neu. So liefert das Oxim des ω -Nitroacetophenons bei der Spaltung Benzonnitril.

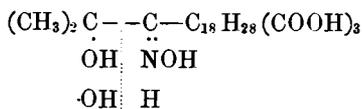
Welche Schlüsse lassen sich nun aus den angeführten Beobachtungen ableiten? Mir scheint es, daß die Spaltung der Trinitrotricarbonsäure in Aceton und das Nitril nur dann verständlich wird, wenn wir in ihr die Gruppierung $(CH_3)_2C \text{---} C \text{---}$



In dem Ausgangsmaterial, der Tricarbonsäure $C_{25}H_{40}O_6$, müßte dann die Gruppe $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \text{---}$ vorhanden sein, und wir kämen zu folgenden Formulierungen der eben besprochenen chemischen Umsetzungen:

Die Säure $C_{25}H_{40}O_6$, d. i. $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_{18}H_{28}(COOH)_3$, gibt ein Trinitroderivat, dessen Nitrogruppen nicht zur Salzbildung befähigt sind: $C_{25}H_{37}N_3O_{12}$ oder $(CH_3)_2C \text{---} C \text{---} C_{18}H_{26}(COOH)_3$

Bei der Reduktion könnte sich intermediär ein Produkt von etwa folgender Formel bilden:



und dieses zerfällt an der mit einer punktierten Linie bezeichneten Stelle hydrolytisch in Aceton und das Aldoxim $C_{22}H_{33}O_7N$, das unter

¹⁾ Compt rend. **131**, 748. — Diese Berichte **38**, 2032 [1905], sowie **39**, 2544 [1906].

²⁾ Diese Berichte **36**, 2558 [1903].

den angewandten Versuchsbedingungen in das entsprechende Nitril übergeht.

Als Nebenprodukt bei der eben besprochenen Reduktion entsteht in geringer Menge eine amorphe, harzartige Substanz, aus der beim Behandeln mit Hydroxylamin ein gut krystallisierendes Oxim von der Formel $C_{25}H_{33}O_7N$ gewonnen werden kann. In dem Harz ist also eine Ketosäure $C_{25}H_{33}O_7$ enthalten, welche wahrscheinlich die Konstitution $(CH_3)_2CH.CO.C_{18}H_{28}(COOH)_2$ besitzt. Sie dürfte in der Weise aus der Trinitrotricarbonsäure entstehen, daß die eine Nitrogruppe bei der Reduktion durch Wasserstoff ersetzt wird, während die $C(NO_2)_2$ -Gruppe in den Carbonylrest übergeht; für beide Vorgänge sind zahlreiche Beispiele bekannt.

Nitril, $C_{22}H_{31}O_6N$. 10 g Säure $C_{25}H_{37}N_3O_{12}$ wurden mit 300 ccm Eisessig und 15 g Zinkstaub 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, darauf wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das organische Material mit Äther aufgenommen, der Äther zur Entfernung der Essigsäure mit Kochsalzlösung wiederholt durchgeschüttelt, dann abdestilliert und der Rückstand aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Ist die Reduktion ohne Zusatz von Wasser durchgeführt worden, so gelingt die Krystallisation ohne Schwierigkeit; anderenfalls scheiden sich aus der Lösung anfangs halb feste, amorphe Massen aus, von denen abfiltriert werden muß (s. unten). Das krystallinische Material wird zur vollständigen Reinigung aus verdünnter Essigsäure wiederholt umkrystallisiert und bildet Nadeln und Prismen, die gegen 127° sintern und bei $137-138^\circ$ zusammenfallen.

0.1692 g Sbst.: 0.4012 g CO_2 , 0.1241 g H_2O . — 0.1589 g Sbst.: 0.3787 g CO_2 , 0.1157 g H_2O . — 0.2502 g Sbst.: 8.19 ccm N (24° , 754 mm).

$C_{22}H_{31}O_6N$. Ber. C 65.14, H 7.71, N 3.46.
Gef. » 64.67, 65.00, » 8.21, 8.15, » 3.62.

Titration: 0.1727 g Sbst. verbrauchten 12.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. — 1.0082 g Sbst. verbrauchten 74.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Äquivalentgewicht für $C_{22}H_{31}O_6N$ (dreibasisch).

Ber. 135. Gef. 137, 136.

In der neuen Substanz sind also die 6 Sauerstoffatome in Form von Carboxyl vorhanden. In welcher Form der Stickstoff gebunden sein konnte, ergab sich aus der Beobachtung, daß die stickstoffhaltige Säure bei andauerndem Kochen mit Kalilauge ihren gesamten Stickstoff als Ammoniak abgab und in eine stickstofffreie Tetracarbonsäure überging.

Tetracarbonsäure, $C_{22}H_{32}O_8$. 3 g Nitril wurden mit 120 ccm 5-prozentiger Kalilauge erhitzt, bis die Entwicklung von Ammoniak beendet war; dann wurde die alkalische Lösung mit verdünnter Salz-

säure angesäuert, die abgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen, der Äther verdunstet und der Rückstand aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Die neue Säure, die in rosettenförmig angeordneten Prismen krystallisiert, schmilzt nach vorherigem Sintern bei 189°. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Essigäther, etwas schwerer löslich in Äther, schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Petroläther.

0.1607 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.1217 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 0.3794 g CO₂, 0.1219 g H₂O.

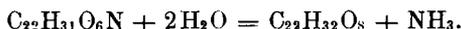
C₂₂H₃₂O₈. Ber. C 62.23, H 7.60.
Gef. » 62.57, 62.33, » 8.47, 8.22.

Titration: 0.2710 g Sbst. verbrauchten 25.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. — 0.2931 g Sbst. verbrauchten 26.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Äquivalentgewicht für C₂₂H₃₂O₈ (vierbasisch).

Ber. 106. Gef. 111, 110.

Wie aus den Analysen hervorgeht, wird also in der stickstoffhaltigen Tricarbonsäure ein CN-Rest bei der Verseifung durch COOH ersetzt:



Um die Formel der Tetracarbonsäure ganz sicher zu stellen, wurde noch ein $\frac{1}{4}$ -saurer Caesiumsalz in der üblichen Weise bereitet. Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz bildet lange, büschelförmig angeordnete Nadeln.

0.3060 g Sbst.: 0.1868 g Cs₂PtCl₆.

C₂₂H₃₁O₈Cs. Ber. Cs 23.90. Gef. Cs 24.10.

Nachweis des Acetons. Beim Übergang von C₂₅H₃₇N₃O₁₂ in C₂₂H₃₁O₆N werden drei Atome Kohlenstoff aus dem Molekül abgespalten. Daß dies in Form von Aceton geschieht, wurde auf dem folgenden Wege bewiesen:

6 g Säure C₂₅H₃₇N₃O₁₂ wurden in der oben beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig reduziert und während dieses Prozesses ein Teil der Lösung abdestilliert. Das Destillat gab eine sehr starke Jodoformreaktion. Es wurde mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht und aufs neue destilliert, wobei die jodoformgebende Substanz aus der alkalischen Lösung überging. Das Destillat, das keine Aldehydreaktionen zeigte, lieferte die Legalsche Probe auf Aceton. Um das Aceton mit Sicherheit zu identifizieren, wurden die beiden folgenden Reaktionen angestellt. Ein Teil des Destillats wurde nach Zusatz von Äthylalkohol mit Benzaldehyd und etwas Natronlauge behandelt; es schieden sich glänzende, gelbe Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren bei 111–112° schmolzen und ihren Schmelzpunkt nach Zusatz von reinem Dibenzalacetone nicht veränderten. Die Hauptmenge des Destillats wurde mit salzsaurem Nitrophenylhydrazin behandelt. Hierbei wurde fast sofort das Nitrophenylhydrazon in gelbbraunen Nadeln ausgefällt, die nach dem Umkrystallisieren

aus Alkohol bei 149—150° schmolzen und nach dem Vermischen mit Acetonitrophenylhydrazon ihren Schmelzpunkt nicht veränderten.

0.1318 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 763 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. N 21.79. Gef. N 21.52.

Ketosäure, $C_{35}H_{38}O_7$. Oben ist erwähnt, daß bei der Reduktion der Trinitrotricarbonsäure neben dem Nitril in geringer Menge ein harziges, amorphes Produkt ausfällt. Da dieses keine Neigung zeigte, in den krystallisierten Zustand überzugehen, wurde eine Reihe von Derivaten untersucht. Hierbei stellte es sich heraus, daß es beim Behandeln des Harzes mit Kalilauge und Hydroxylaminchlorhydrat leicht gelingt, ein sehr krystallisationsfähiges Oxim zu bereiten. Das mittels Äther in der üblichen Weise isolierte Oxim wurde durch Behandeln mit wenig Essigäther, in dem es schwer löslich ist, von geringen Mengen Harz befreit und zur völligen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hieraus krystallisiert es in vierseitigen Blättern, die bei 230—231° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1848 g Sbst.: 0.4361 g CO_2 , 0.1476 g H_2O . — 0.1916 g Sbst.: 0.4536 g CO_2 , 0.1589 g H_2O . — 0.1167 g Sbst.: 3.3 ccm N (15°, 718 mm). — 0.2766 g Sbst.: 7.80 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{25}H_{39}O_7N$. Ber. C 64.47, H 8.45, N 3.01.

Gef. » 64.36, 64.57, » 8.94, 9.28, » 3.11, 3.15.

Eine ausführliche Untersuchung dieses Oxims konnte wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung nicht durchgeführt werden.

Produkt B: Säure $C_{21}H_{30}O_8$.

Das Produkt B wurde im Vakuum getrocknet und wiederholt aus etwa 200 Teilen heißen Wassers umkrystallisiert. Obwohl es sich schon in etwa 100 Teilen kochenden Wassers löst, ist es vorteilhaft, die obige Menge zu verwenden, da es sich aus konzentrierteren Lösungen leicht ölig abscheidet. Die neue Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Äther, mäßig löslich in kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Petroläther. Aus Wasser krystallisiert sie in garbenförmig angeordneten Nadeln, die Krystallwasser enthalten. In der Hitze scheidet sich dagegen die Säure in kurzen, derben Prismen, sowie vierseitigen Tafeln ab, welche frei von Krystallwasser sind. Diese Krystalle werden leicht gewonnen, wenn man eine konzentrierte, wäßrige Lösung der reinen Säure auf dem Wasserbad eindampft. Die lufttrocknen Nadeln schmelzen beim Erwärmen gegen 70° in ihrem Krystallwasser; bei etwa 100° geht das Krystallwasser fort und es scheiden sich im Schmelzpunktsröhrchen Tafeln ab, die erst bei ca. 234° unter Aufschäumen schmelzen. Die krystallwasserfreien Tafeln, die aus heißem

Wasser gewonnen worden sind, schmelzen direkt bei ca. 234°. Sehr eigenartig ist das Verhalten der Nadeln, wenn sie im Vakuum über Schwefelsäure von ihrem Krystallwasser befreit worden sind; dann sintern sie nämlich bei ca. 135° allmählich zu einer durchscheinenden Masse zusammen, und in dieser bilden sich bei weiterem Erhitzen Tafeln aus, welche bei ca. 234° unter Zersetzung schmelzen.

Die Art der Abscheidung der Säure aus heißem und aus kaltem Wasser, sowie das Verhalten der Modifikationen bei der Schmelzpunktsbestimmung ist so außerordentlich charakteristisch, daß es leicht zur Identifizierung der Säure verwendet werden kann.

1.2340 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 105° 0.1670 g H₂O. — 0.7140 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 105° 0.0956 g H₂O.

Gewichtsverlust: Gef. 13.53, 13.39.

0.1611 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.3623 g CO₂, 0.1127 g H₂O. — 0.1607 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.3601 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₂₁H₃₀O₈. Ber. C 61.43, H 7.37.

Gef. » 61.33, 61.11, » 7.82, 7.67.

Titration: 0.1401 g Sbst. verbrauchten 13.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. — 0.2234 g Sbst. verbrauchten 21.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Äquivalentgewicht für C₂₁H₃₀O₈ (vierbasisch).

Ber. 103. Gef. 108, 103.

Molekulargewichtsbestimmung: 1.022 g Sbst., 23.73 g absol. Alkohol: 0.112° Erhöhung. — 0.522 g Sbst., 22.3 g absol. Alkohol: 0.069° Erhöhung.

C₂₁H₃₀O₈. Ber. 410. Gef. 442, 390.

Auf Grund der ermittelten Zahlen ist also die Formel C₂₁H₃₀O₈ sehr wahrscheinlich. Hiermit stimmt auch vorzüglich die Analyse eines $\frac{1}{4}$ -sauren Caesiumsalzes überein; das auf die übliche Weise bereitete Salz wurde zur Reinigung in wenig heißem Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von absolutem Alkohol in wohl ausgebildeten Krystallen wieder ausgefällt, die teils aus rhombischen, teils aus dreiseitigen Blättchen bestehen.

0.1842 g Sbst.: 0.3131 g CO₂, 0.0971 g H₂O. — 0.2412 g Sbst.: 0.1506 g Cs₂PtCl₆. — 0.3856 g Sbst.: 0.2397 g Cs₂PtCl₆.

C₂₁H₂₉O₈Cs. Ber. C 46.48, H 5.39, Cs 24.51.

Gef. » 46.36, » 5.90, » 24.65, 24.54.

Gegen Reagenzien ist die neue Säure von einer ganz ungewöhnlichen Widerstandsfähigkeit, wie die folgenden Versuche zeigen:

1 g Säure wurde im Silbertiegel mit 10 g Kaliumhydroxyd und einigen Tropfen Wasser 4 Stunden auf 270° erhitzt. Aus der Schmelze wurde die Säure quantitativ zurückgewonnen.

2 g Säure wurden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure (1.50) übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Auf Zusatz von 60 ccm Wasser fiel die Säure unverändert wieder aus.

1 g Säure wurde in der Hitze in 200 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure gelöst und mit 0.5 g Chromsäure (gelöst in wenig Wasser) versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Säure wurde nicht angegriffen, und eine Reduktion der Chromsäure fand überhaupt nicht statt.

1 g Säure wurde in 10 ccm 10-prozentiger Kalilauge gelöst und mit 25 ccm einer 4-prozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt und zwei Tage stehen gelassen. Auch in diesem Falle konnte die Säure unverändert zurückgewonnen werden.

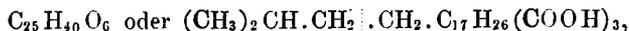
1 g Säure wurde fein gepulvert mit 5 ccm Brom übergossen und nach Zusatz von ein wenig Jod 3 Tage stehen gelassen. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff konnte nicht beobachtet werden; die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, in schweflige Säure eingegossen und mit Äther extrahiert. Die in den Äther übergegangene Säure erwies sich als bromfrei und war mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Nach diesen Versuchen ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Säure $C_{21}H_{30}O_8$ noch Doppelbindungen enthält. Das Minus an sechs Wasserstoffatomen, welches sie gegenüber dem entsprechenden Paraffinderivat besitzt, muß durch das Vorhandensein von drei hydrierten Ringen in ihrem Molekül bedingt sein.

Bei der Bildung der Säure $C_{21}H_{30}O_8$ aus $C_{25}H_{40}O_6$ werden vier Kohlenstoffatome aus dem Molekül abgespalten. Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, in welcher Form dies geschehen könnte, habe ich einige Versuche ausgeführt und dabei gefunden, daß die oben erwähnte Ketosäure (dargestellt aus dem kristallisierten Oxim)



mit Eisessig und rauchender Salpetersäure oxydiert, ebenfalls, und zwar in glatter Reaktion, die Säure $C_{21}H_{30}O_8$ liefert. Wenn ich auch aus Mangel an Material diesen Vorgang nicht genau habe untersuchen können, so ergibt sich doch, daß bei dieser Oxydation der Rest $(CH_3)_2CH.CO$ — abgespalten wird, und daß das Kohlenstoffatom, an welchem dieser Rest haftet, in Carboxyl verwandelt wird und demgemäß ursprünglich als Methylengruppe vorhanden gewesen sein muß. Übertragen wir dieses Resultat auf die Säure



so zeigt sich, daß bei der Spaltung neben $C_{21}H_{30}O_8$ Isobuttersäure entstehen sollte. Isobuttersäure kann aber unter den angegebenen

Versuchsbedingungen in Dinitroisopropan übergehen¹⁾. Außerdem findet, wie Bredt²⁾ gezeigt hat, bei Säuren, welche die Isopropylgruppe enthalten, noch eine Hydroxylierung des tertiären Wasserstoffatoms statt, und dann müßte sich bei der Spaltung α -Oxyisobuttersäure bilden, die gegen Salpetersäure ziemlich widerstandsfähig ist³⁾. Da die Auffindung von Isobuttersäure neben den großen Mengen Essigsäure aussichtslos erschien, und das Dinitropropan schon früher von mir bei ähnlichen Oxydationen beobachtet worden ist, habe ich hier besonders nach der α -Oxyisobuttersäure gesucht und die gesamten, in Wasser leicht löslichen Produkte, die oben als Produkt C bezeichnet worden sind, auf α -Oxyisobuttersäure verarbeitet.

Produkt C.

Die α -Oxyisobuttersäure ist dadurch ausgezeichnet, daß alle ihre Salze, außer dem Zinksalz, in Wasser leicht löslich sind. Ich habe darum die Hauptmenge der anderen Produkte als Calcium- und Bleisalze entfernt und die zurückbleibende Lösung, die keine durch Bleiacetat mehr fällbaren Stoffe enthielt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde eingedunstet, mit Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Zinkcarbonat $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und heiß filtriert. Beim Eindampfen der Lösung fielen etwa 3 g eines krystallinischen Zinksalzes aus, das wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde und hierbei in sechsseitigen Blättchen ausfiel, wie sie für oxyisobuttersaures Zink charakteristisch sind.

0.2460 g Subst. (lufttrocken) verloren bei 105°, 0.0293 g H₂O. — 0.2167 g Subst. (bei 105° getrocknet): 0.0647 g ZnO.

C₈H₁₄O₆Zn. 2H₂O. Ber. 2H₂O 11.72. Gef. 2H₂O 11.91.

C₈H₁₄O₆Zn. Ber. Zn 24.09. Gef. Zn 23.99.

Der Rest des Zinksalzes wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ eine Säure, die in zusammengewachsenen Prismen krystallisierte, sehr sublimationsfähig war und bei 79° schmolz. Die Analyse des vakuumtrockenen Materials ergab, daß es sich tatsächlich um α -Oxyisobuttersäure handelt.

0.1684 g Subst.: 0.2857 g CO₂, 0.1173 g H₂O.

C₄H₆O₃. Ber. C 46.13, H 7.75.

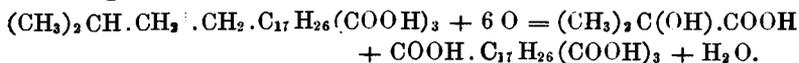
Gef. » 46.27, » 7.79.

¹⁾ Diese Berichte **15**, 2318 [1882].

²⁾ Diese Berichte **14**, 1780 [1881] und **32**, 3661 [1899].

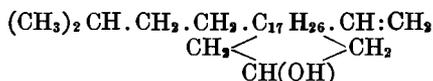
³⁾ Dies geht daraus hervor, daß sie in guter Ausbeute aus dem β -Isoamylenglykol mit warmer Salpetersäure entsteht. Ann. d. Chem. **107**, 197.

Es ist also geglückt, die 4 Kohlenstoffatome, die bei der Oxydation von $C_{25}H_{40}O_6$ zu $C_{21}H_{30}O_8$ abgespalten werden, als α -Oxyisobuttersäure wiederzufinden. Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit der oben gemachten Beobachtung, daß bei der Reduktion der Trinitrotricarbonsäure Aceton abgespalten wird.

Auf Grund der früheren Arbeiten¹⁾ konnte die Formel des Cholesterins aufgelöst werden in $CH_2 \begin{array}{l} C_{32}H_{37} \cdot CH:CH_2 \\ > CH(OH) \end{array} CH_3$ Setzen wir den neu nachgewiesenen Isoamylrest $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ — in dieses Schema ein, so gelangen wir zu folgendem Formelbild:



Es ergibt sich also, daß von den 27 Kohlenstoffatomen des Cholesterins nunmehr zehn in ihrer Anordnung im Molekül sicher erkannt sind.

433. Kurt H. Meyer: Über die Halochromie der Chinone.

[Aus den Chemischen Universitätsinstituten zu Leipzig und Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juli 1908.)

Die Frage nach der Konstitution der farbigen Doppelsalze des Triphenylchlormethans ist in den letzten Jahren eingehend behandelt, aber noch nicht endgiltig entschieden worden. A. v. Baeyer²⁾ nimmt an, daß die Farbsalze ohne Umlagerung aus den farblosen, normalen Estern vom Typ des Triphenylchlormethans entstehen, während Kehrman³⁾ und besonders Gomberg⁴⁾ die Ansicht vertreten, daß die Doppelsalze chinoid seien und sich durch eine Umlagerung aus den farblosen, benzoiden Verbindungen bilden.

¹⁾ Siehe die ausführliche Zusammenstellung im Archiv der Pharmazie **246**, 117.

²⁾ Diese Berichte **40**, 3083 [1907]. ³⁾ Diese Berichte **34**, 3815 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 1847 [1907].