

Verseifung des Carbäthoxylglycyl-glycinesters (α -Reihe).

0.66 g Ester wurden mit 2.1 Äquivalenten $\frac{2}{3}$ -Barytlösung auf dem Wasserbad erwärmt. Der Ester löste sich sofort und schon nach 2 Minuten trübte sich die Flüssigkeit. Nach 15 Minuten wurde das Carbonat abfiltriert. Seine Menge war 0.0226 g. Aus der noch alkalisch reagierenden Mutterlauge fielen beim weiteren Erhitzen nur noch Spuren von Carbonat aus.

In diesem Falle sind demnach 4% der theoretischen Menge Kohlensäure abgespalten worden. Bei Verwendung von 3 Äquivalenten Baryt sind die Zahlen fast die gleichen.

437. Otto Diels: Zur Kenntnis des Cholesterins.

(VII. Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1908.)

Eine soeben erschienene Notiz der Hrn. Charles Dorée und John Addyman Gardner¹⁾ über die Ozonisierung von Cholesterin und Cholestenon veranlaßt mich, über ähnliche Versuche zu berichten, die ich bereits vor längerer Zeit in Angriff genommen habe, die indessen noch nicht zum Abschluß gelangt sind.

Die Mitteilung der genannten Autoren, die durch Spaltung des Cholestenonozonids die von A. Windaus²⁾ durch Oxydation des Cholestenons gewonnene Säure $C_{26}H_{42}O_3$ erhielten, kann als weitere Bestätigung der bereits von Windaus ziemlich fest begründeten Anschauung über die Lage der Doppelbindung im Cholesterinmolekül dienen. Daß ferner die Spaltung des Cholesterinonozonids eine Oxy-säure ergeben wird, welche der aus dem Cholestenonozonid entstehenden Ketosäure entspricht, ist durchaus zu erwarten. Auch diese Reaktion würde lediglich im Rahmen unserer heutigen Anschauungen über die Konstitution des Cholesterins liegen.

Wenn aber die oben genannten Autoren der Ansicht sind, daß durch einen analogen Spaltungsverlauf der Ozonide des Cholesterins und Cholestenons zum ersten Male der Beweis für die gleiche Struktur des Kohlenstoffskeletts der beiden Substanzen erbracht ist, so muß bemerkt werden, daß diese Frage bereits entschieden ist; zuerst haben O. Diels und K. Linn³⁾ auf indirektem Wege, später R. Willstätter⁴⁾ durch die Hydrierung des Cholesterins zu dem von O. Diels

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **24**, 173 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2008 [1906].

³⁾ Diese Berichte **41**, 260 [1908]. ⁴⁾ Diese Berichte **41**, 2199 [1908].

und E. Abderhalden¹⁾ entdeckten β -Cholestanol in einwandfreier Weise die Zusammengehörigkeit von Cholesterin und Cholestenon dargestellt.

Ich glaube demnach, daß der Abbau der genannten Ozonide zu den entsprechenden Säuren in theoretischer Beziehung nichts Neues bringt; dagegen halte ich es nicht für unmöglich, daß er für die präparative Darstellung der betreffenden Säuren Bedeutung erlangen kann.

Was nun meine Beobachtungen bei der Überführung von Cholesterin in das entsprechende Ozonid betrifft, so scheinen mir die Verhältnisse nicht ganz so zu liegen, wie aus der kurzen Notiz der englischen Forscher hervorgeht. Das Rohozonid des Cholesterins, wie es bei der Ozonisierung des Cholesterins in Chloroform entsteht, enthält höchst wahrscheinlich mehr Sauerstoff, als der Formel $C_{27}H_{46}O.O_3$ entspricht. Ähnliche Beobachtungen hat bereits K. Langheld²⁾ gemacht, der der Ansicht ist, daß mindestens zwei, vielleicht noch mehr Ozonkomplexe an das Cholesterinmolekül angelagert werden.

Das Rohozonid verliert nach meinen Beobachtungen bei der Behandlung mit kaltem Alkohol einen Teil des Sauerstoffs und verwandelt sich in ein Ozonid von der Zusammensetzung $C_{27}H_{46}O.O_2$, welches sehr stabil ist und sogar aus warmem Aceton umgelöst werden kann.

Derartige anormale Ozonide mit 4 Sauerstoffatomen sind nun nach den umfassenden Untersuchungen von C. Harries³⁾ charakteristisch für Substanzen, die ungesättigt sind und gleichzeitig Carbonyl enthalten. Da die letztere Bedingung für Cholesterin nicht zutrifft, so werde ich durch weitere Versuche die Ursachen für dieses anormale Verhalten aufzuklären suchen.

Die Spaltung des Cholesterinozonids — und zwar in gleicher Weise des Rohozonids, wie des durch Behandlung mit Alkohol und Umlösen aus Aceton gereinigten Präparates — durch Wasser verläuft langsam und unvollständig.

Man beobachtet hierbei das Auftreten eines sehr charakteristischen Geruches, der etwa an den des Methylhexylketons erinnert. Ob eine ähnliche Substanz aus dem Cholesterin wirklich entsteht, wage ich vorläufig auch nicht andeutungsweise zu behaupten. Ich halte aber meine Beobachtung doch für beachtenswert und zwar aus folgendem Grunde: Außer Cholesterin habe ich auch Cholestenon, Cholesteryl-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 889 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 378 [1908].

³⁾ Ann. d. Chem. **343**, 318 [1905].

acetat, Cholesterylchlorid und Cholesten ozonisiert und konnte bei der Behandlung der betreffenden Ozonide mit siedendem Wasser stets die Entstehung eines angenehmen Geruchs feststellen, der — soweit die rohe Beobachtung darüber einen Schluß zuläßt — auf ein und dieselbe Verbindung hindeutet. Wenn man ferner berücksichtigt, daß man auch bei anderen Oxydationsversuchen des Cholesterins derselben wohlriechenden Substanz begegnet¹⁾, so ist der Schluß unabweisbar, daß durch oxydative Spaltung der Cholesterinderivate eine Verbindung, vermutlich von Aldehyd- oder Ketoncharakter und offenbar längerer Kohlenstoffkette abgespalten wird. —

Die Versuche zur Isolierung dieser Substanz werden fortgesetzt, ebenso soll das Studium der Cholesterinozonide nach verschiedenen Richtungen erweitert und ergänzt werden.

Cholesterin-Ozonid, $C_{27}H_{46}O_3$.

5 g Cholesterin werden in 25 ccm trockenem Chloroform gelöst und ohne Kühlung ozonisiert. Die zunächst deutlich wahrnehmbare Erwärmung läßt alsbald wieder nach und der Versuch ist nach etwa 2 Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt wird durch sehr lange fortgesetztes Eindunsten im Vakuum vom Chloroform befreit, wobei schließlich eine glänzende, farblose, schaumartige Masse zurückbleibt, die außerordentlich spröde ist und sich leicht zu einem weißen Pulver zerreiben läßt. Die Analysen dieses Produkts führten zu folgendem Ergebnis:

0.1440 g Sbst.: 0.3660 g CO_2 , 0.1277 g H_2O . — 0.1443 g Sbst.: 0.3662 g CO_2 , 0.1290 g H_2O .

Gef. C 68.93, 69.2, H 9.93, 9.93.

Diese Resultate sind indessen ziemlich sicher mit einem kleinen Fehler behaftet, weil es unmöglich ist, das rohe Ozonid durch Evakuieren von den letzten Spuren Chloroform zu befreien. Dies gelingt indessen in einfacher Weise durch Behandlung des Rohozonids mit kaltem Alkohol, wobei ich es vorläufig dahingestellt sein lasse, ob hierbei noch irgend eine andere Veränderung mit der Substanz vor sich geht.

5 g Rohozonid werden mit 5 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter häufigem Umschütteln etwa 1 Tag damit digeriert. Die anfangs durchsichtige, glasartige Substanz verwandelt sich dabei in ein weißes, körniges Pulver, welches scharf abgesaugt und mit weiteren

¹⁾ Nach eigenen Beobachtungen, sowie nach einer Privatmitteilung des Hrn. Prof. A. Windaus. Vergl. auch W. Loebisch, diese Berichte **5**, 510 [1872].

5 ccm Alkohol ausgewaschen wird. Das Gewicht des trockenen Rückstandes beträgt etwa 3 g. Zur Analyse wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1538 g Sbst.: 0.4070 g CO₂, 0.1445 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 0.3856 g CO₂, 0.1370 g H₂O.

C₂₇H₄₆O₅. Ber. C 72.00, H 10.22.
Gef. » 72.17, 72.12, » 10.40, 10.44.

Diese Verbindung ist nun offenbar das eigentliche Ozonid. Sie läßt sich aus viel siedendem Aceton umlösen, wird dabei anscheinend nicht verändert und scheidet sich beim Erkalten als weißes, kaum kristallinisches Pulver wieder aus:

0.1480 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.1377 g H₂O.

C₂₇H₄₆O₅. Ber. C 72.00, H 10.22.
Gef. » 72.42, » 10.41.

Die Substanz zeigt mit der durch direkte Behandlung des rohen Cholesterinozonids mit Alkohol gewonnenen beim Erhitzen völlige Übereinstimmung. Sie verwandelt sich bei etwa 140° unter Gasentwicklung in einen feinblasigen Schaum und fließt dann allmählich zu einer gelblichen Flüssigkeit zusammen.

Das Cholesterinozonid ist sehr beständig, und dementsprechend findet beim direkten Erhitzen in freier Flamme keine Explosion oder Verpuffung, sondern nur eine ziemlich lebhaftere Verbrennung statt.

Das nicht mit Alkohol behandelte Cholesterinozonid gibt beim kurzen Aufkochen mit Wasser eine starke Wasserstoffsüperoxydreaktion, die auch bei längerem Kochen am Rückflußkühler nicht verschwindet. Gleichzeitig tritt eine Spaltung des Ozonids ein, wobei eine angenehm riechende Verbindung, aber offenbar nur in sehr kleiner Menge entsteht. Sie scheint Aldehydcharakter zu besitzen, da eine ammoniakalische Silberlösung von der wäßrigen Lösung der fraglichen Substanz wenn auch nur schwach reduziert wird. Die Hauptmenge des Ozonids geht bei der Behandlung mit siedendem Wasser in ein in der Wärme geschmolzenes, in der Kälte spröde werdendes Harz über.

Langsamer als das rohe Ozonid wird die mit Alkohol behandelte Substanz von heißem Wasser angegriffen und man kommt hier schneller zum Ziele, wenn man das Ozonid mit Wasser im Einschlußrohr bei etwa 140—150° einige Stunden digeriert. Auch hier erhält man als Hauptmenge ein sprödes, gelbbraunes Harz und außerdem eine trübe, wäßrige Lösung, die den eben erwähnten, angenehmen, intensiven Geruch besitzt. Eine Charakterisierung der riechenden Substanz, sowie des Hauptreaktionsproduktes konnte bisher nicht durchgeführt werden. Ich betrachte daher die hier kurz mitgeteilten Experimente als orientierende Vorversuche und ergänze sie durch folgende Mit-

teilungen: Cholesterylacetat, Cholesterylchlorid, Cholestenon und Cholesten werden ebenso wie Cholesterin leicht von Ozon angegriffen und in Ozonide verwandelt, die sich aus Chloroformlösung als spröde Massen abscheiden und relativ sehr beständig sind. Sie werden von kochendem Wasser sehr langsam angegriffen unter Bildung harzartiger Substanzen, deren Reinigung in völlig befriedigender Weise bisher nicht durchgeführt werden konnte. Außerdem tritt stets derselbe angenehme Geruch auf, so daß aus allen diesen Ozoniden ein gleiches Spaltstück zu entstehen scheint.

438. Rudolf Schenck und V. Falcke: Über das Wasserstoffpersulfid.

[Mitteilung aus dem Physik.-chem. Labor. der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

Um den Parallelismus zwischen dem Polyphosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ und dem Polyschwefelwasserstoff zu studieren, haben wir schon vor mehr als Jahresfrist und zwar mit Erfolg Versuche unternommen, den letzteren Stoff im reinen Zustande darzustellen. Die jüngste Zeit hat nun mehrere Publikationen¹⁾ über das Wasserstoffpersulfid gebracht, insbesondere enthält das Heft Nr. 9 dieser Berichte größere Untersuchungen von Ignaz Bloch und Fritz Höhn über diesen Gegenstand. Diese Arbeiten veranlassen uns, unsere bisherigen Resultate der Öffentlichkeit zu übergeben. Sie zeigen in den wesentlichen Punkten Übereinstimmung mit dem, was diese Autoren über das Wasserstoffpersulfid berichten, und stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von Bruni und Borgo.

Zur Darstellung des Rohprodukts gingen wir aus vom Kaliumpolysulfid. Eine sulfit- und sulfatfreie Lösung des letzteren erhielten wir, indem wir 112 g Kaliumhydroxyd in 2 l Wasser lösten, die Lösung unter Luftabschluß mit Schwefelwasserstoff sättigten, weitere 112 g Kaliumhydroxyd zugaben und in der Wärme ungefähr 150 g Schwefelblumen in kleinen Portionen zusetzten, deren Auflösung in einer halben Stunde fast völlig beendet war. Die rasch filtrierte Lauge wurde schnell gekühlt und sofort in 2 l reine konzentrierte Salzsäure eingegossen. Hierbei schied sich ein hellgelbes Öl ab,

¹⁾ Bruni und Borgo, Chem. Zentralbl. 1908, I, 595; W. Strecker, diese Berichte 41, 1105 [1908]; I. Bloch und F. Höhn, diese Berichte 41, 1461 [1908].