

587 [1908], Fußnote) gesagt habe, daß man mit »verdünnter Natronlauge« arbeiten muß.

Ich bestätige also in ihrem ganzen Umfange alle von mir erhaltenen und in diesen Berichten 40, 4154 [1907] und 41, 585 [1908] unter dem Titel: »Neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und Fettreihe« veröffentlichten Resultate.

473. E. Molinari und P. Fenaroli: Die doppelten Bindungen in der Formel der Cholesterine und Phytosterine.

(Eingegangen am 22. Juli 1908.)

Schon 1905 hatte der eine von uns¹⁾ Ozon auf Cholesterin einwirken lassen, um dessen Molekül auf die Gegenwart von doppelten Bindungen zu untersuchen. Jene Arbeit, die mit Dr. Bono unternommen war, wurde später unterbrochen, weil letzterer die Laboratoriumsstudien aufgab, um sich der Industrie zu widmen²⁾, Nach der Veröffentlichung der Abhandlung »Neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe³⁾ schrieb Hr. Prof. A. Windaus am 27. Oktober 1907 an den einen von uns:« . . . es würde mich nun außerordentlich interessieren, wenn sie auch die Ozonzahl des Phytosterins bestimmen würden. Obschon nämlich Phytosterin nur einmal Br₂ oder Jod addiert, bin ich zu der Vermutung gekommen (diese Berichte 40, 3681 [1907]), daß es im Gegensatz zum Cholesterin wahrscheinlich zwei Doppelbindungen enthält.« A. Windaus stellte tatsächlich (l. c.) ein Dihydro-phytosterin dar, das noch Brom addiert. Es könnte daher scheinen, daß eine doppelte Bindung bestände, die nur Wasserstoff bindet, und eine andere, die nur Brom addiert, im Gegensatz zum Cholesterin, das nach Windaus nur Brom und keinen

¹⁾ E. Molinari: Annuario della Società Chimica di Milano 1905, 85; diese Berichte 39, 2737 [1906].

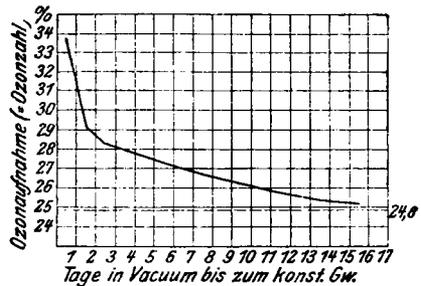
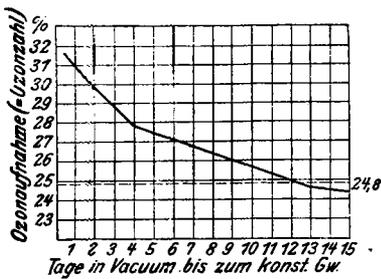
²⁾ In äther. Lösung erhielt man ein Ozonid, das eine zwischen C₂₇H₄₆O₃ und C₂₇H₄₆O₄ schwankende Zusammensetzung hatte. Das Acetylderivat entspricht am besten der ersten Formel.

³⁾ E. Molinari, diese Berichte 40, 4154 [1907].

Wasserstoff addiert¹⁾. Im Dezember 1907 überließ uns Prof. Windaus freundlichst 6 g Phytosterin rein ($C_{27}H_{46}O$), mit denen wir unsere ersten Ozonbestimmungen anstellten.

Ozonzahl des Phytosterins (aus Calabar-Bohnen).

Wasserfreies, in Chloroform gelöstes Phytosterin bindet leicht das Ozon eines ozonisierten Luftstromes. Wenn das Cholesterin gesättigt ist, so entfernt man den größten Teil des Lösungsmittels im ozonisierten Luftstrom. Die vollständige Entfernung erzielt man nur sehr langsam beim Trocknen im Vakuum. Das konstante Gewicht erhält man nach einigen Wochen, wie die von nachfolgendem Diagramm illustrierten Versuchen ergeben:



Die beiden Kurven nehmen mehr und mehr horizontale Richtung an und nähern sich immer mehr der theoretischen Ozonzahl 24.84, die der Addition zweier Moleküle Ozon entspricht²⁾:

¹⁾ Letzthin haben R. Willstätter und E. W. Mayer (diese Berichte 41, 2199 [1908]) das Dihydro-cholesterin (β -Cholestanol) dadurch erhalten, daß sie Cholesterin in ätherischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz reduzierten. Dieses β -Cholestanol scheint nun kein Brom zu fixieren, während sein Oxydationsprodukt (β -Cholestanon) in Chloroformlösung Brom addiert. Es bleibt deshalb immer noch der Zweifel bestehen, ob im Cholesterin eine oder zwei doppelte Bindungen existieren. Auch Langheld (diese Berichte 41, 1023 [1908]) hat gefunden, daß die Cholsäure dem Permanganat und dem Brom gegenüber sich wie eine gesättigte Verbindung verhält und trotzdem Ozon addiert und zwar genau O_4 . Er ließ Ozon auch auf Cholesterin einwirken und fand, daß es »zum mindesten zwei, vielleicht aber noch mehr O_3 -Komplexe anlagert«.

²⁾ Ber. für $C_{27}H_{46}O + O_3$ (d. h. für eine Doppelbindung) = 12.42.

» » $C_{27}H_{46}O + O_4$ (» » » » nach Harries)
= 16.58.

» » Ber. für $C_{27}H_{46}O + 2O_4$ (» » » » » » » »)
= 33.16.

1.0430 g Phytosterin addierten 0.2542 g Ozon. — 1.2100 g Phytosterin addierten 0.3083 g Ozon.

$C_{27}H_{46}O + 2O_3$. Ber. 24.84.

Gef. 24.50 (nach 15 Tagen im Vakuum).

» 25.20 (» 16 » » »).

Dieses Ozonid bildet eine weiße, krystallinische Masse, die sich bei gewöhnlichem Druck oberhalb 100° zersetzt; erhitzt man im Vakuum, so ist die Zersetzungstemperatur nur wenig niedriger. Das Ozonid macht Jod aus Jodkalium frei und gibt nur schwache Aldehydreaktion, wie die Zersetzungsprodukte des Ozonids selbst.

Die Analyse des Ozonids gab folgende Resultate:

0.1907 g Ozonid: 0.4700 g CO_2 , 0.1594 g H_2O .

$C_{27}H_{46}O_7$. Ber. C 67.16, H 9.64.

Gef. » 67.21, » 9.36.

Wir haben somit den sicheren Nachweis geführt, daß das Phytosterin zwei doppelte Bindungen enthält, die instande sind, genau 2 Moleküle Ozon zu binden.

In Anbetracht dessen schien es uns angezeigt, auch durch Untersuchung anderer Phytosterine unser Resultat zu bestätigen und es mit dem anderer Cholesterine von verschiedenem Ursprung zu vergleichen.

Schnelle Ozonzahl-Bestimmungsmethode.

Die Bestimmung der Ozonzahl in der oben angegebenen Weise ist eine langwierige Arbeit. In einigen Fällen sind 6—7 Wochen erforderlich, bis man zum konstanten Gewicht kommt, d. h. bis zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels durch Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur. Dank einer kleinen Neuerung in dem Verfahren ist es uns jedoch möglich geworden, die genaue Bestimmung der Ozonzahl in 2—3 Stunden auszuführen.

Da die Lösungsmittel der Ozonide im allgemeinen leicht flüchtige Substanzen sind, und sich die Ozonide selbst fast immer bei einer Temperatur über 100° zersetzen, so ist es möglich, in schneller und einfacher Weise die letzten Reste des Lösungsmittels aus dem Ozonid dadurch zu entfernen, daß man das gewogene Gefäß, welches das Ozonid enthält, direkt im Vakuum auf dem Wasserbad bei 60° erhitzt. In einer halben Stunde höchstens erhält man konstantes Gewicht.

Diese Schnellmethode kann im allgemeinen zur Bestimmung der Ozonzahl irgend einer beliebigen Substanz Anwendung finden (wenn das Ozonid bei 50 — 60° beständig ist).

Ozonzahl des Phytosterins (aus Nußöl).

Diese Substanz wurde uns in freundlicher Weise von Prof. A. Menozzi und Dr. Moreschi, denen wir auch an dieser Stelle bestens

danken, zur Verfügung gestellt. Die Sättigung des Phytosterins in Chloroformlösung wurde in der üblichen Weise mit einem ozonisierten Luftstrom vorgenommen und das Lösungsmittel zum Schluß der Operation nach der Schnellmethode entfernt. Das erhaltene Ozonid ist kristallinisch und dem oben beschriebenen gleich.

0.4584 g Sbst. addieren 0.1106 g Ozon.

$C_{27}H_{46}O + 2O_3$. Ber. 24.84. Gef. 24.12 (Ozonzahl).

Auch hier kann kein Zweifel bestehen, daß wir es mit zwei doppelten Bindungen zu tun haben, von denen jede ein Molekül Ozon binden kann.

Ozonzahl des Cholesterins.

Wir haben nach der üblichen Art das Ozonid von zwei Mustern Gallenstein-Cholesterin verschiedener Präparation hergestellt und erhielten folgende Resultate:

0.7011 g Sbst. addieren 0.1755 g Ozon. — 1.1748 g Sbst. addieren 0.2898 g Ozon.

$C_{27}H_{46}O + 2O_3$. Ber. 24.84. Gef. 25.00, 24.70.

Auch die Cholesterine enthalten demnach zwei doppelte Bindungen.

Die Verbrennung dieses Ozonides, welches hierbei das gleiche Verhalten wie die beiden anderen, eben beschriebenen Ozonide zeigte, gab uns folgende Resultate:

0.1979 g Sbst.: 0.4776 g CO_2 , 0.1585 g H_2O .

$C_{27}H_{46}O_7$. Ber. C 67.16, H 9.64.

Gef. » 65.82, » 8.91.

Wie schon C. Harries hervorgehoben hat, geben die Ozonide bei der Verbrennung keine sehr befriedigenden Resultate, wenn auch diese Analyse keinen Zweifel über die wirkliche Zusammensetzung aufkommen läßt.

Die HHrn. Prof. Menozzi und Dr. Moreschi überließen uns auch freundlichst eine Probe von Bombycesterin (aus Bombyx-Mori-Puppen). Zwei Proben gaben uns nach der üblichen Art folgende Ozonzahlen:

0.5903 g Sbst. addierten 0.1472 g Ozon. — 0.6107 g Sbst. addierten 0.1498 g Ozon.

$C_{27}H_{46}O + 2O_3$. Ber. 24.84. Gef. 24.93, 24.54.

Es ist somit bewiesen, daß Cholesterin wie Phytosterin zwei doppelte Bindungen enthält; die »Ozonzahl« eignet sich besser als irgend eine andere Reaktion dazu, die Anzahl der wahren doppelten Bindungen in den organischen Verbindungen festzustellen.

Milano, Laboratorio della Società d'Incoraggiamento d'Arti e Mestieri.