

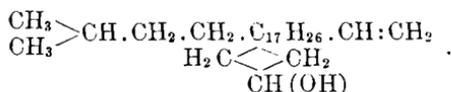
selbe Prozeß schon verhältnismäßig rasch bei 230° und geht jedenfalls auch noch in erheblichem Maße unter 200° vor sich —, so wird man wohl berechtigt sein, von der Mitwirkung eines Katalysators, der ähnlich wirkt wie Aluminiumchlorid, bei der Bildung der Naphthene im Erdöl in Anbetracht der langen Zeit abzusehen.

In einer folgenden Mitteilung soll ein weiterer möglicher Weg für die Bildung der Naphthene aus Olefinen, nämlich aus den aus diesen letzteren durch Polymerisation beziehungsweise Kondensation gebildeten Produkten angegeben und durch Versuche begründet werden.

673. L. Tschugaeff und A. Gasteff: Zur Kenntnis des Cholesterins. I. Anwendung der Xanthogen-Reaktion.

(Eingegangen am 22. November 1909.)

Dank den schönen Untersuchungen von J. Mauthner, A. Windaus, Diels und Abderhalden¹⁾, welche zur Kenntnis der chemischen Natur des Cholesterins besonders viel beigetragen haben, wissen wir, daß in dieser interessanten Verbindung ein einwertiger, einfach ungesättigter²⁾, sekundärer Alkohol vorliegt, dessen empirische Formel $C_{27}H_{46}O$ (nach J. Mauthner $C_{27}H_{44}O$) sich folgendermaßen auflösen läßt:



Es hat sich ferner herausgestellt, daß wir es in dem Cholesterin mit einem Körper der Terpengruppe zu tun haben, und namentlich verdanken wir J. Mauthner³⁾ den Nachweis, daß die vom Cholesterin sich ableitenden Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{46}$ (Cholestene)⁴⁾, ganz

¹⁾ Die Literatur über Cholesterin ist in dankenswerter Weise von A. Windaus (Arch. d. Pharm. **246**, 117) kürzlich zusammengestellt worden. Vergl. ferner A. Windaus, diese Berichte **41**, 611, 2568 [1908].

²⁾ Molinari und Fenaroli (diese Berichte **41**, 2785 [1908]), sowie Dorée (Journ. Chem. Soc. **95**, 638) nehmen übrigens auf Grund ihrer Versuche über die Einwirkung von Ozon auf Cholesterin und dessen Derivate in letzterem zwei Doppelbindungen an. Zur Entscheidung der Frage sind weitere Versuche dringend erwünscht. Vergl. O. Diels, diese Berichte **41**, 2596 [1908].

³⁾ Monatsh. f. Chem. **28**, 1113; Sitzungsberichte der K. Akad. d. Wiss. in Wien. Mat. Naturw. Kl. B. **116**, 1019.

⁴⁾ Mauthner schreibt den Cholestenen auf Grund der von ihm angenommenen Cholesterinformel die Zusammensetzung $C_{27}H_{44}$ zu.

ähnliche unter Isomerisationserscheinungen verlaufende Umwandlungen zeigen, wie solche in der Terpenreihe und vor allem bei den Derivaten der Pinen- und der Camphergruppe häufig auftreten.

Obschon unsere Kenntnisse in Bezug auf die Konstitution des Cholesterins und seine Derivate ziemlich weit fortgeschritten sind, herrscht über einige wichtige Cholesterinderivate noch vollkommenes Dunkel.

Vor allem liegen über die vom Cholesterin sich ableitenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{44}$, die sogenannten Cholesterilene¹⁾, noch recht dürftige Angaben vor.

In der Hoffnung, zur Kenntnis der chemischen Natur des Cholesterins etwas beitragen zu können, haben wir uns entschlossen, die von dem einen von uns aufgefundene²⁾ »Xanthogen-Reaktion« auf gewisse Vertreter der Cholesteringruppe anzuwenden, um auf diesem Wege zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gelangen, welche sich als unmittelbare Cholesterinderivate auffassen ließen.

In erster Linie haben wir, vom Cholesterin selber ausgehend, die entsprechenden Xanthogenate dargestellt und ihr Verhalten gegenüber höherer Temperatur einem näheren Studium unterzogen.

Die Alkalisalze der Cholesteryl-xanthogensäure lassen sich auf übliche Weise unschwer darstellen. Um bei der Bildungsreaktion des Cholesteryls, $C_{27}H_{45}OMe$, etwaige Umlagerungsreaktionen³⁾ auszuschließen, haben wir von der Fähigkeit sekundärer Alkohole⁴⁾ Gebrauch gemacht, tertiäre Alkohole aus ihren Alkoholaten zu verdrängen.

7 g über Natrium destilliertes Amylenhydrat, in der 8—10-fachen Menge trockenem Toluol gelöst, werden mit 2.6 g Kalium versetzt und bis zur Auflösung desselben, welche in der Regel $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden dauert, auf dem Sandbad gekocht.

20 g Cholesterin (über Phosphorsäureanhydrid getrocknet) werden alsdann in heißem Toluol (20—30 g) aufgelöst und zur Amylatlösung hinzugesetzt. Hierbei findet folgende Reaktion statt:



Man läßt nun die dickliche Masse erkalten, versetzt sie zunächst mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und nach der erfolgten Bildung

¹⁾ Die Besprechung der betreffenden Literaturangaben soll in einer zweiten, demnächst erscheinenden Abhandlung über Cholesterin erfolgen.

²⁾ L. Tschugaeff, diese Berichte **32**, 3332 [1899]; **33**, 735, 3118 [1900]; **35**, 2473 [1902]; **37**, 1481 [1904]. Untersuchungen in der Terpen- und Campherreihe. Moskau 1903. Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 1324 [1907].

³⁾ Vergl. G. Wagner, Journ. Russ. Phys.-chem. Gesellschaft **35**, 537 [1903].

⁴⁾ L. Tschugaeff, Journ. Russ. Phys.-chem. Gesellschaft **36**, 1253 [1904].

des Xanthogenats mit Jodmethyl bezw. mit Methylsulfat (etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge) und erwärmt während einiger Stunden auf dem Wasserbad.

Schließlich wird das erkaltete Reaktionsprodukt event. unter Zusatz von Äther (um dauernde Emulsionsbildung zu vermeiden) mit Wasser ausgeschüttelt, das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen und der krystallinisch erstarrende Rückstand aus Äther-Alkohol oder aus heißem Toluol umkrystallisiert.

Man erhält so den Methylester der Cholesteryl-xanthogensäure, $C_{27}H_{45}.O.CS.SCH_3$, als fast farblos aussehende Nadelchen vom Schmp. 126° . Die geschmolzene Substanz zeigt die strohgelbe Farbe der Xanthogenate. In den meisten organischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Chloroform, Äther), mit Ausnahme von Alkohol, ist der Körper ziemlich leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Er dreht die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links: $[\alpha]_D = -39^\circ$ in 9-prozentiger Toluollösung.

0.1751 g Sbst.: 0.1709 g $BaSO_4$. — 0.1771 g Sbst.: 0.1730 g $BaSO_4$. — 0.1573 g Sbst.: 0.1538 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{48}OS_2$. Ber. S 13.46. Gef. S 13.40, 13.41, 13.43.

Wird der Methylester vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt gegen 200° eine lebhaftere Zersetzung, welche nach dem für Xanthogensäureester der sekundären Alkohole bekannten Schema verläuft. Unter Entbindung von Methylmercaptan und Kohlenoxy-sulfid hinterbleibt im Destillationskölbchen ein fast farbloser Rückstand, welcher nach Zusatz von etwas Äther krystallinisch erstarrt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol erhielt man farblose Nadelchen, die sich als schwefelfrei erwiesen und den Schmp. 77° zeigten.

Polarisation: $[\alpha]_D = -107^\circ$ (in 11-prozentiger Toluollösung).

Bei der Analyse wurden auf die Formel $C_{27}H_{44}$ gut stimmende Zahlen erhalten.

0.1841 g Sbst.: 0.5933 g CO_2 , 0.1970 g H_2O . — 0.1969 g Sbst.: 0.6349 g CO_2 , 0.2123 g H_2O .

$C_{27}H_{44}$. Ber. C 87.96, H 12.04.
Gef. » 87.90, 87.94, » 11.97, 12.06.

Der Kohlenwasserstoff, in Chlorkohlenstoff gelöst, entfärbt Brom und zeigt die folgenden Cholesterin-Reaktionen:

Mit Schwefelsäure in Chloroformlösung: blutrote Färbung (Salkowskische Reaktion). Mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid in Chloroformlösung: rote, in Violett und Blau übergehende Färbung (Liebermann-Burchardsche Reaktion).

Mit Acetylchlorid und Chlorzink erhitzt: rosarote Färbung mit schön grüner Fluoreszenz (Tschugaeffsche Reaktion).

Nach allen diesen Eigenschaften zu urteilen, liegt wohl in dem eben beschriebenen Kohlenwasserstoff ein dem Cholesterin entsprechendes Cholesterylen, $C_{27}H_{44}$, vor.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die vorzüglich auf die Formel $C_{27}H_{44}$ stimmenden Analysen des obigen Kohlenwasserstoffs wohl als ein neues Argument für die Cholesterinformel $C_{27}H_{45}.OH$ (gegen $C_{27}H_{43}.OH$) angesehen werden können¹⁾.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt, und über die hierbei erhaltenen Resultate soll baldmöglichst mitgeteilt werden.

St. Petersburg, Chemisches Universitätslaboratorium.

674. Max Bazlen: Über Benzaldehyd-sulfoxylate.

(Eingegangen am 25. November 1909.)

In diesen Berichten **42**, 3812 [1909] veröffentlichten E. Fromm und F. Erfurt eine Arbeit über Benzaldehyd-sulfoxylat und Aceton-sulfoxylat und kamen hierbei zu folgendem Schluß: »So scheint es, als wenn in diesem Fall der Formaldehyd eine Sonderstellung einnähme, und von allen Aldehyden und Ketonen allein leicht ein echtes Sulfoxylat lieferte.« Betreffs Benzaldehyd speziell konstatierten die Autoren, »daß bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydrosulfit Benzaldehyd-sulfoxylat nicht oder höchstens in Spuren gebildet wird usw.«

Da diese Resultate von E. Fromm und F. Erfurt im Widerspruch stehen mit den Tatsachen und den Ergebnissen meiner früheren Arbeit auf diesem Gebiet²⁾, sehe ich mich veranlaßt, im Folgenden auf die Darstellungsweise und Eigenschaften, sowie die Untersuchungsmethoden des Benzaldehyd-sulfoxylats näher einzugehen und die Richtigkeit meiner früheren Angaben, sowie derjenigen des Pat. 180529 hier besonders nachzuweisen.

Natrium-Benzaldehyd-sulfoxylat.

178 g 98-prozentiges Natriumhydrosulfit werden unter Zusatz von 7 ccm Natronlauge von 50° Bé (Natronlauge-Zusatz ist notwendig

¹⁾ Vergl. dagegen J. Mauthner, Sitzungsberichte d. K. Akad. Wiss. in Wien, Mat.-nat. Kl. B. **118**, Abt. IIb, Juni 1909.

²⁾ Diese Berichte **38**, 1066 [1905].