

die Zersetzungsbedingungen, ihre möglichen Umlagerungen usw. gründlich zu studieren, und enthalten uns daher, bevor die Arbeiten zum Abschluß gelangt sind, einer bestimmten Meinung, ob sich bei den Oxydationswirkungen, wie Raschig annimmt, intermediär freie Carosche Säure bildet.

Weiterhin beabsichtigen wir zu untersuchen, ob die Amidosulfo-persäure als Hydroxylamin-Derivat mit Aldehyden und Ketonen gut definierte Kondensationsprodukte bilden kann, und ob ferner andre charakteristische Wasserstoffsperoxyd-Kondensationen unter Anwendung von Hydroxylamin auszuführen sind.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laborat., 25. März 1914.

### 182. A. Windaus und C. Resau:

#### Oxydationsversuche mit Cholesten (Über Cholesterin XVIII).

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie in Innsbruck.]

(Eingegangen am 8. April 1914.)

Aus dem Cholesterin haben Mauthner und Suida<sup>1)</sup> den entsprechenden Kohlenwasserstoff  $C_{27}H_{46}$ , das Cholesten, bereitet. Mit diesem Stoff haben wir einige Oxydationsversuche vorgenommen, über die wir kurz berichten wollen:

20 g Cholesten in 200 ccm Benzol wurden mit einer Lösung von 68 g Kaliumpermanganat und 30 g konzentrierter Schwefelsäure in 1700 ccm Wasser 16 Stunden geschüttelt. Nach Zersetzung des Braunsteins durch Schwefeldioxyd wurden die gebildeten Oxydationsprodukte in Äther aufgenommen und in der üblichen Weise in eine neutrale und eine saure Fraktion zerlegt.

Neutraler Anteil: Beim Eindunsten der Äther-Benzollösung schieden sich allmählich Krystalle ab, die mit gekühltem Petroläther verrieben und abgesaugt wurden; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bilden sie derbe Krystallaggregate, die nach dem Trocknen scharf bei  $135^{\circ}$  schmelzen. Ausbeute 4 g.

4.258 mg Sbst.: 12.58 mg  $CO_2$ , 4.34 mg  $H_2O$ <sup>2)</sup>.

$C_{26}H_{42}O_2$ . Ber. C 80.76, H 10.95.

Gef. » 80.58, » 11.40.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1259 g Sbst.: 10.17 g Benzol,  $0.161^{\circ}$  Erniedrigung. — 0.2039 g Sbst.: 10.17 g Benzol,  $0.256^{\circ}$  Erniedrigung.

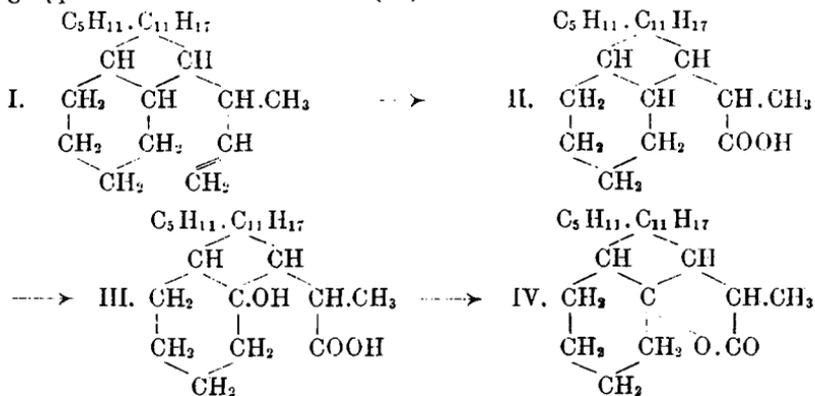
$C_{26}H_{42}O_2$ . Mol.-Gew. Ber. 386. Gef. 385, 392.

<sup>1)</sup> M. 15, 87 [1894].

<sup>2)</sup> Mikroanalyse nach Pregl.

Der neue Stoff besitzt also die Formel  $C_{26}H_{42}O_2$ ; er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Aceton, schwerer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, wenig löslich in kaltem Petroläther, unlöslich in Wasser. Bei einem Druck von etwa 12 mm läßt er sich bei 280—290° unzersetzt destillieren; er liefert die Liebermann-Burchardsche Farbenreaktion ebenso wie Cholesterin; dagegen addiert er kein Brom. Die Funktion der beiden Sauerstoffatome in der neuen Verbindung ist leicht festzustellen. Sie ist indifferent gegen Essigsäureanhydrid und liefert bei der Bestimmung der Wasserstoffzahl nach Zerewitinoff<sup>1)</sup> kein Methan; sie enthält also keine Hydroxylgruppe. Auch mit Aldehyd- oder Keton-Reagenzien wie Semicarbazid oder Nitrophenylhydrazin geht sie keine Umsetzung ein; dagegen löst sie sich leicht in kalter alkoholischer Lauge auf und bildet hierbei augenscheinlich das Kaliumsalz einer Oxysäure  $C_{26}H_{41}O_3$ . Diese Säure ließ sich indessen nicht isolieren, da beim Ansäuern der Lösung stets das Lacton  $C_{26}H_{42}O_2$  auskristallisierte.

Die Bildung des Lactons ist auf Grund der früher vorgeschlagenen Cholesterin-Formel<sup>2)</sup> leicht zu deuten: Bei der Oxydation des Cholestens (I) wird zunächst die Doppelbindung angegriffen und das endständige Kohlenstoffatom wegoxydiert. Die hierbei gebildete Säure (II) wird an einem in  $\gamma$ -Stellung befindlichen tertiären Wasserstoffatom hydroxyliert (III) und endlich treten Hydroxyl- und Carboxylgruppe zum Lacton zusammen (IV):



Saure Fraktion: Der saure Anteil der Oxydationsprodukte war ein gelbgefärbter Sirup, der nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnte; er wurde darum unter vermindertem Druck bei 26 mm und 320° destilliert. Unsere Hoffnung, daß dieses ohne weitgehende Zersetzung gelingen würde, erfüllte sich indessen nicht; statt der erwarteten Säure erhielten wir einen neutralen Stoff. Zur Isolierung

<sup>1)</sup> B. 40, 2023 [1907].

<sup>2)</sup> Windaus, B. 45, 2423 [1912].

