

Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der jetzt chlor- und schwefelfreie Körper krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen und der Analyse nach mit dem von Michaelis beschriebenen Tri- α -naphthyl-arsindihydroxyd¹⁾ identisch sind.

0.1627 g Sbst.: 0.0478 g $Mg_3As_2O_7$.

$C_{30}H_{27}O_4As$. Ber. As 14.24. Gef. As 14.18.

Tri- α -naphthyl-arsinsulfid, $(C_{10}H_7)_3As:S$.

1 g α -Trinaphthylarsin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde mit 0.4 g Schwefelchlorür versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; dann wurden 0.7 g fein gepulvertes Ammoniumpentasulfid hinzugefügt und nochmals längere Zeit erwärmt. Danach wurde von unverbrauchtem Ammoniumpentasulfid abfiltriert, worauf sich aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung beim Verdunsten ein Körper ausschied, welcher, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Täfelchen vom Schmp. 285° bildete.

Er ist leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

0.1590 g Sbst.: 0.0734 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{21}SAs$. Ber. S 6.57. Gef. S 6.34.

281. Fr. Bödecker und H. Volk: Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren. II. Abhandlung: Über ein Isomeres der Apo-cholsäure.

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der J.-D.-Riedel-A.-G.]

(Eingegangen am 15. August 1921.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß beim Behandeln von Cholsäure mit wasserabspaltenden Mitteln neben unveränderter Cholsäure ein Gemisch ungesättigter Gallensäuren erhalten wird, aus dem durch Äther die schwerlösliche Apo-cholsäure, $C_{24}H_{38}O_4$, leicht und in guter Ausbeute abzutrennen ist. Die in Äther leicht löslichen, ungesättigten Säuren sind bisher noch nicht eingehender untersucht worden.

Dagegen fanden wir bei der Aufarbeitung des in Alkohol schwer löslichen Rückstandes, den wir zunächst als unveränderte Cholsäure ansprachen, eine neue, in feinen Nadeln krystallisierende, hochschmelzende Säure. Durch wiederholtes abwechselndes Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol läßt sie sich von Cholsäure und Apo-

¹⁾ A. 321, 245.

²⁾ Fr. Bödecker, B. 53, 1852 [1920].

cholsäure trennen. Vollkommen rein erhält man sie nur aus dem schön krystallisierenden Methylester. Sie zeigt dann den Schmp. 259—260°. Die Analysen der freien Säure, ihres Methylesters und ihres Bariumsalses weisen auf die Formel $C_{24}H_{38}O_4$ hin. Gegen Brom und Permanganat verhält sie sich ungesättigt. Es liegt also ein Isomeres der Apo-cholsäure vor. Im Gegensatz zu dieser ist sie nicht befähigt, den Choleinsäuren analoge Additionsprodukte zu bilden. Gewöhnlich entsteht sie nur in einer Ausbeute von wenigen Prozenten vom Gewicht der angewandten Cholsäure. Höhere Ausbeuten — bis zu 12 % — beobachteten wir bei stärkeren Konzentrationen der wasserabspaltenden Mittel.

Ein sekundäres Umlagerungsprodukt der Apo-cholsäure scheint in der neuen Säure nicht vorzuliegen, denn es ist uns bisher nicht gelungen, aus reiner Apo-cholsäure durch Behandeln mit Eisessig-Chlorzink oder verd. Schwefelsäure die neue hochschmelzende Säure auch nur spurenweise zu gewinnen. Diese Tatsache sowohl, wie die bedeutenden Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Säuren sprechen dafür, daß im Falle der hochschmelzenden, ungesättigten Säure ein anderes Hydroxyl an der Wasserabspaltung beteiligt ist, als bei der Bildung der Apo-cholsäure.

Versuche.

1. Darstellung der ungesättigten Säure $C_{24}H_{38}O_4$ vom Schmp. 259—260°.

Der in Alkohol schwer lösliche Anteil des bei der Darstellung von Apo-cholsäure erhältlichen Reaktionsproduktes wird aus Eisessig umkrystallisiert; die dabei erhaltenen Krystalle werden mit der doppelten Menge Alkohol übergossen, der etwa noch vorhandene Eisessig-Apo-cholsäure löst. Die isomere Säure bleibt ungelöst zurück. Nach dem Abnutschen wäscht man sie gut mit Alkohol nach. Der Schmelzpunkt der rohen Säure liegt bei etwa 220°. Zur weiteren Reinigung wird sie in der etwa 50-fachen Menge Alkohol aufgelöst. Ein Teil krystallisiert beim Erkalten und Stehenlassen in feinen Prismen aus. Aus der Mutterlauge lassen sich durch teilweises Eindunsten weitere Mengen gewinnen. Die vereinigten Krystallisate werden nochmals aus der 10-—15-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert, wodurch man die Säure in schmalen Prismen vom Schmp. 245—247° erhält. Sie enthält dann noch geringe Mengen von Verunreinigungen, die auch durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol schwer zu entfernen sind.

Um sie ganz rein zu erhalten, wird sie aus ihrem schön krystallisierenden und leicht zu reinigenden Methylester wieder in Frei-

heit gesetzt, in der 70-fachen Menge kochenden Alkohols gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt. Beim Erkalten krystallisiert die Säure in langen, feinen, wolligen Nadeln vom scharfen Schmp. 259—260° (korr.) aus. Sie ist in heißem Eisessig ziemlich leicht löslich. Von Alkohol wird sie schwer, von Aceton, Äther und Essigester kaum aufgenommen. Ihre Soda-alkalische Lösung entfärbt Permanganat in der Kälte sofort. Brom wird von einer Aufschwemmung der Säure in Methylalkohol bei 0° schnell entfärbt. Die neue Säure ist geschmacklos. Sie gibt ebenso wie die Apo-cholsäure die Pettenkofersche Reaktion. Im Vakuum bleibt die Säure bei 100° gewichtskonstant.

0.1486 g Sbst.: 0.4013 g CO₂, 0.1336 g H₂O. — 0.3002 g Sbst. verbrauchen 7.7 ccm ⁿ/₁₀-Lauge. — 0.2448 g Sbst. verbrauchen 6.21 ccm ⁿ/₁₀-Lauge.

C₂₄H₃₈O₄. Ber. C 73.79, H 9.82, Äquiv. 390.

Gef. » 73.65, » 10.06, » 390, 394.

Spez. Drehung: 0.5579 g Sbst. in 100 ccm absol. Alkohol; *l* = 2 dcm; abgelesener Winkel + 0.664; $[\alpha]_D^{27} = + 57.3^\circ$.

2. Alkali- und Erdalkali-Salze.

Die Alkalisalze der neuen Säure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Aus ihrer nicht zu verdünnten Lösung fällt Magnesiumchlorid in der Kälte das ölige Magnesiumsalz, das beim Kochen krystallinisch wird und sich in feine Nadeln verwandelt. Calcium- und Bariumsalz werden in der Kälte ebenfalls amorph erhalten. In der Wärme gewinnt man das letztere in Form verfilzter, krystallwasserhaltiger Nadeln.

0.3026 g Sbst. verloren bei 110° 0.0315 g H₂O und ergaben 0.0671 g BaSO₄.

(C₂₄H₃₇O₄)₂Ba. 6 aq. Ber. H₂O 10.56, Ba 13.41.

Gef. » 10.44, » 13.06.

3. Methylester, C₂₄H₃₇O₄.CH₃ + CH₃.OH.

3 g Säure vom Schmp. 245—247° werden in der entsprechenden Menge ⁿ/₁₀-Lauge gelöst, auf 300 ccm verdünnt und in der Siedehitze mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Man erwärmt noch einige Zeit bis zum Zusammenballen des Niederschlages und läßt erkalten. Darauf wird der Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Silbersalz wird, fein zerrieben, mit Methyljodid unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wird das überschüssige Methyljodid verjagt und der Rückstand einige Male mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Filtrate werden zuerst mit verd. Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und kurze Zeit mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdunsten des

Äthers bleibt der Ester als krystallinische Masse zurück. Er wird mehrere Male aus der 4—5-fachen Menge Methylalkohol, in dem er in der Wärme leicht und in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisiert. Man erhält ihn so in Form von schönen, derben Prismen, die beim Liegen an der Luft oberflächlich verwittern. Er schmilzt unscharf bei 85—90° unter Bläschenbildung. Der unscharfe Schmelzpunkt hat seine Ursache in einem Gehalt des Esters an Krystall-Methylalkohol, der sehr fest haftet und erst bei höherer Temperatur abgegeben wird. Im Vakuum über Schwefelsäure nahm der Ester nur 0.7 % und nach 18-stündigem Trocknen im Vakuum bei 55—60° 3.8 % ab, während 1 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ 7.3 % verlangen.

Der Ester ist leicht löslich in Aceton und Äther, mäßig in kaltem Methylalkohol, kaum löslich in Petroläther und Benzol.

0.1520 g Subst.: 0.3990 g CO_2 , 0.1438 g H_2O . — 0.3028 g Subst., in Alkohol gelöst, wurden 1 Stde. mit 13.6 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge am Rückflußkühler gekocht; zum Zurücktitrieren waren 6.7 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure notwendig.

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_4(\text{CH}_3) + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Ber. C 71.49, H 10.18, Verseif. Zahl 439.
Gef. » 71.59, » 10.58, » 436.

Spez. Dreh.: 0.9873 g Subst. in 50 ccm Methylalkohol; $l = 2$ dcm; abgelesener Winkel $\alpha = +2.38^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +60.27^\circ$.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 1.0283 g Subst. in 24.10 g Methylalkohol; Sdp.-Erhöhung 0.086° (K für Methylalkohol 8.9).

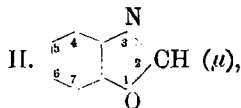
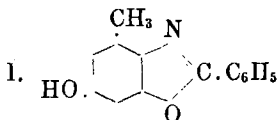
$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_4(\text{CH}_3) + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Mol.-Gew. Ber. 436. Gef. 442.

282. F. Henrich: Über einen Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Benzoxazol-Derivaten.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. August 1921.)

Bei meinen Arbeiten über das β -Amino-orcin (1-Methyl-2-amino-3,5-phenliol) hatte ich aus dem Orthokondensationsprodukt dieses Körpers mit Benzoylchlorid, durch Verseifung mit Natronlauge, das 2-(μ)-Phenyl-6-oxy-4-toluoxazol (I.) dargestellt¹⁾. Der Körper



wurde schon damals in großer Reinheit (schneeweiß) erhalten und zeigte in Lösungen von Alkali, konz. Schwefelsäure, Alkohol und

¹⁾ B. 30, 1104 [1897]; M. 19, 483 [1898].