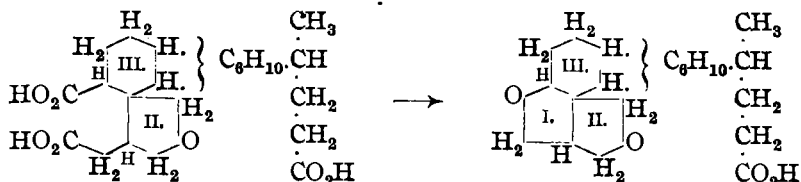


285. W. Borsche: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, VII: Über ein Keton $C_{22}H_{32}O$ aus Desoxy-biliansäure¹⁾.

[Aus d. Allgem. Chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 22. Juli 1924.)

H. Wieland und Kulenkampff²⁾ haben gezeigt, daß Desoxy-biliansäure, $3 R-C_{24}H_{36}O_7$, bei der Destillation im Hochvakuum glatt CO_2H_2 verliert und unter Rückbildung eines „Ringes I“ in Brenz-desoxy-biliansäure, $4 R-C_{23}H_{34}O_4$, übergeht:



Destilliert man sie dagegen im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe, so findet man in der Vorlage neben Brenz-desoxy-biliansäure noch einen anderen, schön krystallisierenden Stoff, der sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als Produkt nochmaliger Abspaltung von $CO_2 + H_2O$ aus letzterer, als ein ungesättigtes Keton $5 R-C_{22}H_{32}O$ erweist. Die Ausbeute daran ist leider recht gering (bisher etwa 5% des Ausgangsmaterials), so daß seine genauere Untersuchung nur langsam fortschreitet. Ohne den Ergebnissen dieser Untersuchung damit vorgreifen zu wollen, halte ich es vorläufig für das Wahrscheinlichste, daß die Wasserabspaltung zwischen dem Carbonyl in Ring II und dem carboxylierten Methylen der Seitenkette stattgefunden hat. Denn das Keton vereinigt sich mit Anisaldehyd zu einem Kondensationsprodukt $C_{22}H_{30}O:CH.C_6H_4.OCH_3$, und zu derartigen Kondensationsreaktionen sind nach den früher mitgeteilten Beobachtungen nur solche Ketone der Cholsäure-Gruppe befähigt, die ein Carbonyl in Ring I enthalten. Auf der anderen Seite liefert die Annahme, daß das Keton $5 R-C_{22}H_{32}O$ über eine α, β -ungesättigte Säure hinweg entstanden sei, die einfachste Erklärung für die Abspaltung des Carboxyls, das sich bei der Wärmezersetzung der Gallensäuren bisher immer als besonders stabil erwiesen hat, vom Ende der Seitenkette.

Beschreibung der Versuche.

4.36 g Desoxy-biliansäure werden in einem Kölbchen mit tief angesetzter Vorlage bei 12–15 mm eingeschmolzen und auf 300° erhitzt, bis die Schmelze ruhig fließt (etwa $\frac{3}{4}$ Stde.), dann langsam überdestilliert. Dabei ist anfangs deutlich Wasserabspaltung und vorübergehende Verschlechterung des Vakuums zu beobachten. Nachdem sich der ursprüngliche Druck wieder eingestellt hat, geht ein hellgelbes Harz über. Man unterbricht, sobald die öligen Tropfen im Ablaufrohr sich dunkler zu färben beginnen. Im Kolben bleiben 0.8–1 g dunkelbraunen, nicht krystallisierenden Rückstandes, kaum löslich in heißem Alkohol, leicht in Chloroform. Das Destillat wird mit 10 ccm Alkohol aus der Vorlage herausgelöst. Aus der Lösung krystallisieren bis zum nächsten Tage gewöhnlich ungefähr 0.15 g des Ketons $C_{22}H_{32}O$. Das Filtrat davon wird einige Stunden mit Tierkohle gekocht.

¹⁾ VI. Mitteilung: B. 57, 1373 [1924].

²⁾ H. 108, 295 [1919].

Es liefert nach dem Einengen und Impfen neben dem Rest des Ketons (0.05 g) reichlich Brenz-desoxy-biliänsäure (1.5–2 g), die durch warme verd. Natronlauge voneinander getrennt werden. Das Keton braucht zur Lösung etwa die 20-fache Menge siedenden Alkohols. Es setzt sich daraus oder aus heißem Eisessig in farblosen, seidenglänzenden Nadeln ab und schmilzt bei 143°.

0.1140 g Sbst.: 0.3530 g CO₂, 0.1072 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 0.3156 g CO₂, 0.0952 g H₂O.

C₂₂H₃₂O. Ber. C 84.55, H 10.34. Gef. C 84.46, 84.36, H 10.52, 10.44.

In trockenem Chloroform addiert das Keton Brom unter augenblicklicher Entfärbung, das Additionsprodukt war aber bisher noch nicht zur Krystallisation zu bringen. Dagegen krystallisieren gut das Oxim, gewonnen aus 0.2 g Keton, 0.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.4 g kryst. Natriumacetat in 8 ccm Alkohol durch halbtägiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus Methylalkohol farblose, derbe Nadeln, die sich bei 100° aufblähen, dann wieder fest werden und bei 169–170° schmelzen.

0.0618 g Sbst.: 0.1776 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

(C₂₂H₃₂:NOH)₂, H₂O. Ber. C 78.51, H 10.19. Gef. C 78.40, H 10.39.

Das [4-Cyan-2-nitro-phenyl]-hydrazon fällt fast sofort in leuchtend orangefarbenen Nadeln aus, wenn man die heißen Lösungen von 0.2 g Keton in 15 ccm Alkohol und 0.1 g [Cyan-nitro-phenyl]-hydrazin in 8 ccm Alkohol + 2 ccm *n*-Salzsäure mischt. Ausbeute beinahe quantitativ. Kaum löslich in kochendem Alkohol, leichter in Eisessig, Schmp. 258–259° (unt. Zers.).

0.0607 g Sbst.: 0.1637 g CO₂, 0.0436 g H₂O.

C₂₀H₃₀O₂N₄. Ber. C 73.66, H 7.68. Gef. 73.58, H 8.03.

Anisalverbindung: 0.25 g des Ketons in 25 ccm Alkohol werden mit 0.15 g Anisaldehyd und dann mit 5 Tropfen 25-proz. Natronlauge versetzt. Nach 3–4 Tagen saugt man ab und krystallisiert aus heißem Eisessig um. Farblose Blätter; sie schmelzen bei 215–216° zu einer trüben, sich bei 219° klärenden Flüssigkeit.

0.0715 g Sbst.: 0.2184 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₃₀H₃₈O₂. Ber. C 83.66, H 8.90. Gef. C 83.33, H 8.98.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch Iso-desoxybiliänsäure, bei 15 mm destilliert, kleine Mengen eines ungesättigten Ketons zu liefern scheint. Doch reichte vorläufig die Ausbeute daran nicht aus, um es zu reinigen und zu charakterisieren.

286. C. Neuberg und O. Rosenthal: Zusammenhang von carboligatischer Synthese mit carboxylatischem Abbau. (Verwendung von Acetaldehyd als Abfangmittel.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie u. Biochemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 31. Juli 1924.)

Die Verknüpfung synthetischer Vorgänge mit der biochemischen Zuckerspaltung gibt sich ohne weiteres dadurch zu erkennen, daß Hefe in einer Lösung von Kohlenhydraten und Nährstoffen niedrigen Molekulargewichtes sich vermehrt, d. h. daß sie aus einfachen Materialien ihre komplizierten Leibessubstanzen aufbaut. Ein ähnliches Verhalten tritt als Gesamtleistung im Stoffwechsel aller Organismen zutage. Einen Einblick indessen, wie, losgelöst von der lebenden Zelle, auf rein enzymatischem Wege, die Synthese