

0.1667 g Sbst. (lufttrocken): 0.3570 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₅ (226.17). Ber. C 58.39, H 6.24. Gef. C 58.44, H 6.33.

0.1401 g Sbst. (getr. über P₂O₅ bei 78°): 0.3277 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₁₁H₁₃O₄ (208.16). Ber. C 63.44, H 5.81. Gef. C 63.54, H 5.99.

Das Semicarbazon, aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt bei 174—175°.

0.0768 g Sbst.: 0.1525 g CO₂, 0.0402 g H₂O. — 0.1060 g Sbst.: 14.55 ccm N₂ (19° 758 mm).

C₁₂H₁₅O₄N₃ (265.1). Ber. C 54.32, H 5.70, N 15.85. Gef. C 54.17, H 5.86, N 16.01.

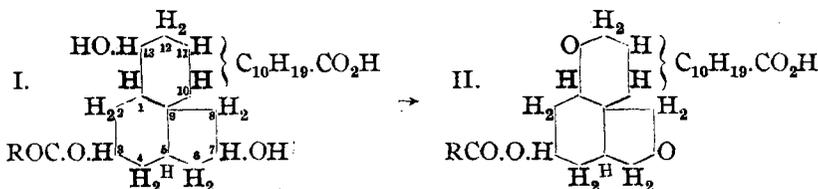
Die Methylierung des Ketons mit Diazomethan führte nur in äußerst geringer Menge zu dem oben beschriebenen Trimethoxy-keton.

319. W. Borsche: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren. VIII.: Über die Acylierung der Cholsäure¹⁾.

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

(Eingegangen am 6. August 1924.)

Bei gewissen Umformungen, die wir am Carboxyl der Cholsäure vorzunehmen wünschten, machten sich die in ihrem Molekül vorhandenen alkoholischen Hydroxyle störend bemerkbar. Es lag nahe, sie wie in anderen ähnlichen Fällen durch Acylierung vorübergehend auszuschalten. Wir haben darauf hinzielende Versuche schon vor längerer Zeit in Angriff genommen²⁾, sie aber nur gelegentlich weiter verfolgt und aberundet, weil sich die Acylierung aller drei Hydroxyle als unerwartet schwierig erwies. Sie ist uns bisher nur durch Acetylchlorid in Eisessig sicher gelungen und hat uns zu derselben Triacetyl-cholsäure, 4 R-C₂₃H₃₆·CO₂H(O·CO·CH₃)₃, geführt, die H. Wieland und Boersch durch Salzsäuregas aus einer Lösung von Cholsäure in Eisessig erhalten haben³⁾. Dagegen bekamen wir bei der Acylierung von Cholsäure-methylester in Pyridin, auch wenn wir einen reichlichen Überschuß von Säurechlorid anwandten, ganz überwiegend Mono-acylderivate, in denen das Hydroxyl in 3 acyliert war (I); denn sie lieferten bei der Oxydation mit CrO₃ acylierte Ester



der 3-Oxy-7.13-diketo-cholansäure („Redukto-dehydro-cholsäure“, 4 R-C₂₄H₃₆O₅) (II), die leicht zu Redukto-dehydro-cholsäure verseift werden können. Damit war ein bequemer Weg zu dieser Säure erschlossen. Er hat allerdings wesentlich an Interesse verloren, seit es geglückt ist, Dehydro-cholsäure durch katalytische Reduktion unter bestimmten Bedingungen auf einfachste Weise in Redukto-dehydrocholsäure zu verwandeln⁴⁾.

¹⁾ VII. Mitteilung: B. 57, 1435 [1924].

²⁾ Siehe darüber u. a. O. Weickert, Untersuchungen über die Konstitution der Cholsäure, Dissertat., Göttingen 1920, S. 34 ff.

³⁾ H. 110, 143 [1920]. ⁴⁾ Borsche und Hallwaß, B. 55, 3318 [1922].

Beschreibung der Versuche.

1. Triacetyl-cholsäure, $4 \text{ R-C}_{23}\text{H}_{36} \cdot \text{CO}_2\text{H}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$ ⁵⁾.

8 g Cholsäure werden in 80 ccm Eisessig gelöst, unter Kühlung und Rühren mit 4.8 g = 2 Mol. Acetylchlorid vermischt und danach 3 Tage im verschlossenen Gefäß sich selbst überlassen. Dann trägt man in Eiswasser ein und reinigt die in weißen Flocken ausfallende Rohsäure nach dem Trocknen durch Umkrystallisieren aus Essigester. Farblose Nadelchen, deren Schmelzpunkt wir wie H. Wieland und Boersch bei 257° fanden.

3.134 mg Subst.: 7.735 mg CO₂, 2.464 mg H₂O.

C₃₀H₄₆O₈. Ber. C 67.38, H 8.67. Gef. C 67.34, H 8.80.

Über die Ausbeute an Triacetyl-cholsäure, die sie erhielten, machen H. Wieland und Boersch in ihrer Veröffentlichung keine näheren Angaben. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Hrn. H. Wieland an uns war sie „wechselnd und nie erheblich“. Bei unserem Verfahren beträgt sie 30–35% der theoretischen, die wir immer ohne Schwierigkeit erreichten. Darüber hinaus haben wir sie allerdings auch durch mannigfache Abänderung der Versuchsbedingungen bisher nicht steigern können.

Triacetyl-cholsäure-methylester bildet sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf eine Lösung von Cholsäure-methylester in Eisessig nur in sehr geringer Menge, dagegen glatt, wenn man Triacetyl-cholsäure in Aceton mit ätherischer Diazomethanlösung verestert und danach stark einengt. Er krystallisiert aus dem Rückstand bei freiwilligem Verdunsten in farblosen Nadeln, die in Büscheln zusammenstehen, und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 180–181°.

0.2056 g Subst.: 0.0910 g AgJ. — C₃₁H₄₆O₈. Ber. OCH₃ 5.66. Gef. OCH₃ 5.85.

2. 3-Carbäthoxy-cholsäure-methylester,

$4 \text{ R-C}_{23}\text{H}_{36}(\text{CO}_2\text{CH}_3)(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ ⁶⁾.

Aus 4.2 g Cholsäure-methylester in 25 ccm Pyridin durch 3.8 g Chlorkohlensäure-äthylester. Nach 24 Stdn. wird in 250 ccm 10-proz. Essigsäure eingetragen. Ölige, nur langsam erstarrende Fällung. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 147°. Ausbeute 2.6 g + 1.3 g.

0.1514 g Subst.: 0.3756 g CO₂, 0.1248 g H₂O.

C₂₈H₄₆O₇. Ber. C 67.94, H 9.38. Gef. C 67.68, H 9.22.

Carbäthoxy-redukto-dehydrocholsäure-methylester: 5 g des carbäthoxylierten Cholsäure-methylesters werden in 25 ccm Eisessig gelöst und unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit 2 g CrO₃ in 2 ccm Wasser + 10 ccm Eisessig oxydiert. Nach 1/2 Tag wird durch Einrühren in 300 ccm Wasser gefällt und aus Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Feine Nadeln, die bei 125° schmelzen, übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat, das aus Redukto-dehydrocholsäure-methylester und Chlorkohlensäure-äthylester in Pyridin gewonnen war. Ausbeute etwa 3 g.

0.1296 g Subst.: 0.3256 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

C₂₈H₄₂O₇. Ber. C 68.53, H 8.64. Gef. C 68.52, H 8.49.

1.2 g des Stoffes wurden mit 10 ccm *n*-Natronlauge + 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Verdünnen keine Trübung mehr eintrat. Das Verseifungsprodukt krystallisierte aus Aceton + Wasser in feinen, farblosen Nadeln und schmolz bei 186–187° wie Redukto-dehydrocholsäure. Ebenso zeigte das Dioxim daraus den Schmp. 255° und die sonstigen Eigenschaften des Redukto-dehydrocholsäure-dioxims.

⁵⁾ Nach Versuchen von Hrn. R. Frank.

⁶⁾ Nach Versuchen der HHrn. O. Weickert u. F. Hallwaß.

3. 3-Anisoyl-cholsäure-methylester,
 4 R-C₂₃H₃₆(CO₂CH₃)(OH)₂(O.CO.C₆H₄.OCH₃)⁷⁾.

Aus 2.1 g Cholsäure-methylester in 21 ccm Pyridin durch 3.4 g Anisäurechlorid. Die Reinigung des Rohproduktes war mit erheblichen Verlusten verbunden. Derbe, zu Sternchen vereinigte Nadeln (aus Methylalkohol) vom Schmp. 188^o.

0.0903 g Sbst.: 0.0784 g AgJ. — C₃₃H₄₈O₇. Ber. OCH₃ 11.15. Gef. OCH₃ 11.48.

4. 3-*p*-Nitrobenzoyl-cholsäure-methylester,
 4 R-C₂₃H₃₆(CO₂CH₃)(OH)₂(O.CO.C₆H₄.NO₂)⁸⁾.

Aus 4.2 g Cholsäure-methylester in 35 ccm Pyridin und 7.5 g pulverisiertem *p*-Nitro-benzoylchlorid, das in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen wurde. Binnen kurzem war die Mischung zu einem Krystallbrei erstarrt, den wir nach halbtägigem Stehen wie üblich aufarbeiteten. Das Rohprodukt wurde durch Digestion mit kalter verd. Natriumcarbonat-Lösung von *p*-Nitro-benzoesäure befreit und nach dem Trocknen wiederholt aus einem Gemisch von Chloroform, in dem es sich spielend leicht löst, und Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Spieße, die sich bei 217—218^o verflüssigen. Ausbeute etwa 70% d. Th.

0.1258 g Sbst.: 0.3086 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.1089 g Sbst.: 2.5 ccm N (19^o, 755 mm).
 C₃₂H₄₄O₆N. Ber. C 67.22, H 7.94, N 2.44. Gef. C 66.92, H 8.13, N 2.65.

p-Nitrobenzoyl-reduktodehydrocholsäure-methylester: 0.57 g des Cholsäure-esters in 6 ccm Eisessig wurden mit 0.2 g Chromtrioxyd bei Zimmertemperatur bis zu vollständigem Farbumschlag sich selbst überlassen, danach durch Wasser ausgefällt. Der Niederschlag setzte sich aus seiner Lösung in Essigester + Methylalkohol in farblosen Tafeln mit schräg abgeschnittenen Ecken ab. Sie schmolzen bei 191—192^o und stimmten in ihren Eigenschaften völlig mit einem Präparat überein, das wir uns zum Vergleich aus Redukto-dehydrocholsäure-methylester und *p*-Nitro-benzoylchlorid bereitet hatten.

320. Paul Baumgarten: Über den Abbau des Pyridins zu Glutaconsäuredialdehyd und dessen Rückverwandlung in Pyridin (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1924.)

Nach Th. Zincke¹⁾ vereinigt sich Pyridin mit 2.4-Dinitro-1-chlorbenzol zu Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (I), und dieses wird durch die Behandlung mit Alkali oder etlichen primären und sekundären Aminen zu intensiv gefärbten Abkömmlingen des Glutaconaldehyds (II, III) aufgespalten. W. König²⁾ fand, daß auch Bromcyan, Phosphor-pentachlorid und andere mehr mit Pyridin Additionsprodukte liefern, welche gleichfalls durch gewisse Amine unter Sprengung des Pyridinringes in diese Derivate übergehen.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. R. Frank.

²⁾ Nach Versuchen der HHrn. O. Weickert und R. Frank.

¹⁾ A. 330, 361, 333, 296, 338, 107, 341, 365, 353, 380, 408, 285; J. pr. [2] 82, 1.

²⁾ J. pr. [2] 69, 105, 70, 19, 83, 412 u. 325; vergl. auch Reitzenstein und Breuning, J. pr. [2] 83, 97, und die Aufspaltung des Pyridins durch Natriumbisulfid von Bucherer und Schenkel, B. 41, 1346 [1908], 43, 2598 [1910].