

278. W. Borsche und R. Frank: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, IX.: Über die katalytische Reduktion einiger Ketonsäuren der Gallensäure-Gruppe¹⁾.

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

(Eingegangen am 7. Juli 1926.)

In der IV. Abhandlung der Reihe²⁾ haben Borsche und Hallwaß mitgeteilt, daß es ihnen gelungen sei, Dehydro-cholsäure (Tri keto-cholansäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_5$) mit Wasserstoff von Atmosphärendruck und Pd-Mohr als Katalysator in Eisessig bei $60-70^\circ$ zu Redukto-dehydrocholsäure (Oxy-diketo-cholansäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_5$) zu reduzieren. Das Ziel ihrer Versuche war aber nicht die Ausarbeitung eines neuen Darstellungsverfahrens für die Reduktosäure gewesen, sondern die Rückverwandlung von Dehydro-cholsäure in Cholsäure (Trioxy-cholansäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$), die bisher experimentell noch nicht durchgeführt ist.

Wir haben deshalb die Versuche von Hallwaß, sobald es uns möglich war, wieder aufgenommen und unter etwas energischeren Arbeitsbedingungen in der Tat alle drei $>\text{CO}$ -Gruppen der Dehydro-cholsäure zu $>\text{CH.OH}$ -Gruppen reduzieren können. Allerdings war uns auch damit die Regeneration des Naturproduktes aus der zugehörigen Dehydrosäure noch nicht geglückt. Unsere „künstliche“ Cholsäure stimmte zwar mit der ursprünglichen in ihren meisten Eigenschaften weitgehend überein, erwies sich aber durch ihr optisches Drehungsvermögen ($\alpha_D^{21} = 59^\circ 35'$ gegen $\alpha_D^{20} = 28^\circ 44'$ des Naturproduktes) doch deutlich als verschieden von ihr. Wir hatten es auch gar nicht anders erwartet. Denn bei der Reduktion der Tri keto- zur Trioxy-säure entstehen drei neue asymmetrische Kohlenstoffatome. Der Einfluß, den die im Dehydro-cholsäure-Molekül bereits vorhandenen Asymmetrie-Zentren auf den räumlichen Verlauf der Wasserstoff-Anlagerung ausüben, braucht nun aber, wie uns scheint, nicht notwendig zu bewirken, daß sich unter den Bedingungen des Laboratoriums-Versuches die im Naturprodukt vorhandene Konfiguration zurückbildet, um so weniger, als diese vielleicht auf ganz anderem Wege entstanden ist.

Genau dasselbe: weitgehende Übereinstimmung der übrigen Eigenschaften, Unterschiede im Drehungsvermögen, haben wir beim Vergleich von natürlicher und aus Dehydro-desoxycholsäure (α -Diketo-cholansäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$), regenerierter Desoxy-cholsäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$, Boedecker und Volk³⁾ bei der Reduktion von Dioxy-choladiensäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$, zu Apo-cholsäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, beobachtet. Wir glaubten deshalb annehmen zu dürfen, daß wir auch bei der Reduktion der β -Diketo-cholansäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$, zu einer Dioxy-cholansäure, $4\text{R-C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$, kommen würden, die sich von der Isó-desoxycholsäure⁴⁾ nur durch ihr optisches Verhalten unterscheiden würde. Das traf aber nicht zu. Unsere Säure schmolz erheblich tiefer als die Wielandsche, bei $207-208^\circ$.

Von weiteren Ketonsäuren der Gallensäure-Gruppe haben wir noch Biliansäure, Isobiliansäure, Desoxy-biliansäure, Desoxy-isobiliansäure und Ciliansäure katalytisch zu den entsprechenden Oxy-

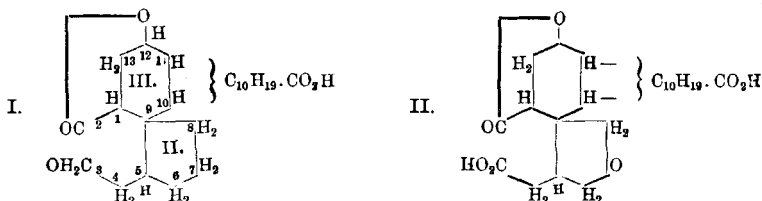
¹⁾ VIII. Mitteilung: B. 57, 1620 [1924].

²⁾ B. 55, 3318 [1922]. ³⁾ B. 55, 2302 [1922].

⁴⁾ Wieland, Honold und Pascual-Vila, H. 130, 329 [1923].

säuren zu reduzieren versucht, dabei aber die drei letztgenannten bisher unverändert zurückerhalten. Isobiliansäure, $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$, hat uns die gesuchte Dioxy-Verbindung $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_8$ geliefert, Biliansäure, $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$, wenigstens die Oxy-keto-Verbindung $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_8$. Beide krystallisieren beim Einengen der Lösungen nach der Reduktion in Form der um 1 Mol. Wasser ärmeren Lactone $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_7$ bzw. $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$ aus. Den Dimethylester der Keto-lactonsäure $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$ (aus Biliansäure) hat schon Hallwaß⁵⁾ aus Biliansäure-trimethylester durch Reduktion mit Aluminium-amalgam in geringer Menge erhalten. Einen dritten Weg zu ihr haben, während wir noch mit ihrer Untersuchung beschäftigt waren, Windaus und van Schoor erschlossen, indem sie Biliansäure durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung in das Natriumsalz einer Dioxy-tricarbonensäure $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_8$ verwandelten und die Oxy-lacton-dicarbonensäure $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_7$ daraus mit Chromsäure zur Keto-lacton-dicarbonensäure $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$ oxydierten. Hr. Windaus wies uns in diesem Zusammenhang darauf hin, daß die Keto-lacton-dicarbonensäure, die ja dieselbe Bruttoformel wie die Biliobansäure besitzt, ihren Eigenschaften nach wohl mit ihr identisch sein könnte. Der unmittelbare Vergleich beider Stoffe, den wir alsbald vornahmen, bestätigte diese Vermutung und veranlaßte uns weiter, Biliobansäure nach Clemmensen zu reduzieren und das Reduktionsprodukt, die carbonyl-freie Lacton-dicarbonensäure $3 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6$, mit der ebenso zusammengesetzten Cheno-desoxy-biliobansäure zu vergleichen, die Hr. van Schoor aus Cheno-desoxy-cholsäure durch Oxydation mit Hypobromit⁶⁾ und aus Cheno-desoxy-biliansäure durch katalytische Reduktion⁷⁾ erhalten hatte. Beide stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen miteinander überein. Daraus ergibt sich ein wichtiger Rückschluß für die Formulierung der Cholsäure.

Nach Windaus und van Schoor ist jetzt für die Cheno-desoxy-biliobansäure die Konstitutionsformel I sicher bewiesen:



Die Biliobansäure, die sich von der Cheno-desoxy-biliobansäure nur dadurch unterscheidet, daß die beiden H-Atome an C⁷ durch ein O ersetzt sind, muß also gemäß Formel II aufgebaut sein. Und daraus folgt, daß das Hydroxyl in Ring III des Cholsäure-Moleküls nicht, wie bisher angenommen wurde, an C¹³ haftet, sondern an C¹².

Die neue Formulierung der Cholsäure bedingt natürlich auch eine Abänderung aller für ihre Abbauprodukte abgeleiteten Konstitutionsformeln, soweit bei diesen Ableitungen die Stellung des Hydroxyls am Ring III eine Rolle spielt. In den einfachsten Fällen (Dehydro-cholsäure, β -Diketo-cholan-

⁵⁾ Dissertat., Göttingen 1922, S. 33—36.

⁶⁾ Windaus und van Schoor, H. 148, 225 [1925].

⁷⁾ Noch unveröffentlichte Versuche.

säure, Biliansäure usw.) ergeben sich diese Abänderungen von selbst, in den weiter abliegenden wird, wie uns scheint, vorher das zurzeit vorliegende Versuchsmaterial noch einer erneuten Durcharbeitung und Vervollständigung bedürfen.

Beschreibung der Versuche.

Unsere Versuche*) haben wir in der bekannten Skitaschen Apparatur zur katalytischen Hydrierung unter einem Druck von 3—3,5 Atmosphären bei 80° bis 90° vorgenommen. Als Lösungsmittel benutzten wir reinsten Eisessig der Firma Merck, als Katalysator Pt-Schwarz, das nach der Vorschrift von Willstätter bereitet war.

I. 3.7.12-Trioxo-cholansäure, $4 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$, aus Dehydro-cholsäure, $4 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_5$.

Angewandte Mengen: 4 g Dehydro-cholsäure, 40 ccm Eisessig, 1 g Pt-Schwarz. Versuchsdauer 6 Stdn. Die Hauptmenge des Wasserstoffs wird bereits in den ersten zwei Stunden aufgenommen; der Gesamtverbrauch daran erreicht nicht ganz den berechneten. Der Eisessig wird bei 20 mm abdestilliert, der nicht ohne weiteres erstarrende Rückstand mit verd. Natronlauge aufgenommen, durch Salzsäure in weißen Flocken wieder gefällt, im Vakuum getrocknet und wiederholt aus Essigester umkrystallisiert. Er setzt sich daraus in farblosen Nadeln ab, die für sich und mit natürlicher Cholsäure gemischt bei 196° schmelzen.

2.958 mg Subst. (bei 125° im Vakuum getrocknet): 7.617 mg CO₂, 2.748 mg H₂O.
C₂₄H₄₀O₅. Ber. C 70.54, H 9.87. Gef. C 70.26, H 10.24.

Die „synthetische Cholsäure“ scheint in Alkohol etwas leichter löslich zu sein als die natürliche. Sie besitzt ferner ein höheres Drehungsvermögen.

Synthetische Säure: Konzentration 4% (absol. Alkohol), abgelesener Winkel +2° 23'; $[\alpha]_D^{21} = +59^{\circ} 35'$.

Natürliche Säure: Konzentration 2.958% (absol. Alkohol), abgelesener Winkel +51'; $[\alpha]_D^{20} = +28^{\circ} 44'$.

Die Dehydro-säuren aus synthetischem und Naturprodukt stimmten dagegen wie vorausszusehen auch in ihrem Drehungsvermögen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Dehydro-cholsäure aus synthetischer Cholsäure: Konzentration 3.14% (Eisessig), abgelesener Winkel +56'; $[\alpha]_D^{18} = +29^{\circ} 44'$.

Dehydro-cholsäure aus natürlicher Cholsäure: Konzentration 4.22% (Eisessig), abgelesener Winkel +1° 16'; $[\alpha]_D^{19} = +30^{\circ}$.

Von sonstigen Abkömmlingen der synthetischen Cholsäure haben wir dargestellt die Triacetyl-Verbindung, den Methylester und die *p*-Nitro-benzoylverbindung des Methylesters, die in Krystallform und Schmelzpunkten (257° bzw. 152° bzw. 217—218°) vollkommen mit den aus natürlicher Säure bereiteten⁸⁾ übereinstimmen.

II. 3.7-Dioxy-cholansäure, $4 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$, aus Dehydro-desoxy-cholsäure, $4 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$.

Wir haben in diesem Fall bisher nur einen vorläufigen Versuch mit Dehydro-desoxycholsäure-methylester durchgeführt, von dem wir

*) Das Ausgangsmaterial dafür verdanken wir wiederum dem gütigen Entgegenkommen der J. D. Riedel A.-G. in Berlin-Britz.

⁸⁾ B. 57, 1620 [1924].

von anderen Versuchen her noch etwas besaßen. Er war durch Oxydation von Desoxycholsäure-methylester mit CrO_3 in Eisessig gewonnen.

Desoxycholsäure-methylester krystallisiert aus Methanol in derben Nadeln. Er sintert um 82° , schmilzt bei $92-93^\circ$ und enthält auch nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator noch Lösungsmittel, von dem er am einfachsten durch vorsichtiges Schmelzen befreit wird.

3.735 mg Sbst.: 2.232 mg AgJ. — $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$. Ber. OCH_3 7.63. Gef. OCH_3 7.90.

Dehydro-desoxycholsäure-methylester krystallisiert aus Essigester in feinen Nadeln vom Schmp. 238° .

3.764 mg Sbst.: 2.150 mg AgJ. — $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Ber. OCH_3 7.71. Gef. OCH_3 7.55.

Der Reduktionsversuch wurde mit 1 g davon, 15 ccm Eisessig, 0.2 g Pt-Schwarz angesetzt. Versuchsdauer 3 Stdn., aufgenommene Menge Wasserstoff etwa 100 ccm. Den öligen Eindampf-Rückstand lösten wir in Methylalkohol, aus dem sich allmählich Desoxycholsäure-methylester in derben, bei $92-93^\circ$ schmelzenden Nadeln abschied. Misch-Schmelzpunkt mit dem Methylester der natürlichen Säure 91° .

Drehungsvermögen des Methylesters:

a) der synthetischen Säure: Konzentration 0.866% (absol. Alkohol); abgelesener Winkel $+5'$. $[\alpha]_D^{17} = +9^\circ 37'$.

b) der natürlichen Säure: Konzentration 10.166% (absol. Alkohol); abgelesener Winkel $+9^\circ 34'$. $[\alpha]_D^{17} = +94^\circ$.

III. 7.12-Dioxy-cholansäure, 4 R- $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$, aus 7.12-Diketo-cholansäure, 4 R- $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$.

Angewandte Mengen: 2 g Säure in 20 ccm Eisessig, 0.5 g Pt-Schwarz. Die Wasserstoff-Aufnahme war bereits nach 1 Stde. beendet: 200 ccm statt 220 ccm. Der Eindampf-Rückstand der filtrierten Lösung krystallisierte freiwillig (Schmp. $196-200^\circ$). Aus Essigester erhielten wir ihn in Nadeln, die zu Sternchen vereinigt waren und bei $207-208^\circ$ schmolzen. Wieland, Honold und Pascual-Vila geben für ihre 7.12-Dioxy-cholansäure („ β -Iso-desoxycholsäure“ aus 3-Chlor-7.12-dioxy-cholansäure durch Chlorwasserstoff-Abspaltung und katalytische Reduktion der Dioxy-cholansäure) den Schmp. $226-227^\circ$ an⁹⁾.

2.835 mg Sbst.: 7.625 mg CO_2 , 2.590 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$. Ber. C 73.42, H 10.05. Gef. C 73.37, H 10.22.

Der Methylester der Säure kommt aus Aceton in Nadeln vom Schmp. 154° heraus.

2.971 mg Sbst.: 8.064 mg CO_2 , 2.721 mg H_2O . — 3.977 mg Sbst.: 2.300 mg AgJ. $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$. Ber. C 73.83, H 10.42, OCH_3 7.63. Gef. C 74.05, H 10.52, OCH_3 7.65.

IV. Biliobansäure, 3 R- $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$, aus Biliansäure, 3 R- $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$.

Angewandte Mengen: 2 g Biliansäure, 20 ccm Eisessig, 0.5 g Pt-Schwarz. Nach 1 Stde. waren etwa 140 ccm Wasserstoff = 1.4 Mol. aufgenommen. Weiter ließ sich die Hydrierung auch durch mehrstündiges erneutes Schütteln nicht treiben. Das Reduktionsprodukt wurde aus der filtrierten Lösung durch

⁹⁾ H. 130, 332 [1923].

Verdünnen abgeschieden¹⁰⁾. Es schmolz gewöhnlich um 290°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol verwandelte es sich in farblose Prismen, deren Schmelzpunkt bei 304° lag und durch beigemengte Biliobansäure, die nach den Verfahren von Pringsheim-Wieland oder Windaus und van Schoor gewonnen war, nicht erniedrigt wurde.

2.959 mg Sbst.: 7.217 mg CO₂, 2.201 mg H₂O.

C₂₄H₃₄O₇. Ber. C 66.32, H 7.89. Gef. C 66.02, H 8.32.

Die Hydrierung der Biliansäure lieferte uns bei normalem Verlauf etwa 80% der Theorie an reiner Biliobansäure. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, sie regelmäßig durchzuführen, obgleich wir viel Zeit und Mühe darauf verwandt haben, sie fest in die Hand zu bekommen. Nach unseren Erfahrungen wird sie in viel höherem Maße von der Qualität des Katalysators beeinflusst als die Reduktionen der Dehydrosäuren. Welcher Art diese Einflüsse sind, können wir noch nicht sicher sagen. Es scheint uns aber, als ob sie sich nur mit einem durch bestimmte Beimengungen verunreinigten bzw. mit einem Misch-Katalysator erreichen ließe. Denn je sorgfältiger wir unser Platin reinigten, um so unwirksamer wurde es. Auf der anderen Seite wurde ein für sich unwirksamer Katalysator wenigstens beschränkt wirksam, als wir ihm nach einer Vorschrift von Fäillebin¹¹⁾ 10% Ferrihydroxyd zusetzten.

Biliobansäure-dimethylester ist zuerst von Hallwaß durch Reduktion von Biliansäure-trimethylester mit amalgamiertem Aluminium erhalten¹²⁾.

Biliansäure-trimethylester: 4 g Biliansäure werden mit 20 ccm 2-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, danach in 150 ccm Äther eingetragen und mit 75 ccm Wasser ausgeschüttelt. Dann versetzt man die ätherische Schicht mit der erforderlichen Menge ätherischer Diazomethan-Lösung und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Am anderen Morgen ist der Trimethylester in gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 131° auskrystallisiert.

Zur Umwandlung in Biliobansäure-dimethylester wird 1 g davon in 75 ccm Benzol + 50 ccm Äther wie früher¹³⁾ beschrieben, mit 20 g amalgamiertem Aluminium reduziert. Den Eindampf-Rückstand des Filtrats vom Al(OH)₃ löst man in etwa 15 ccm warmem Methanol. Beim Erkalten krystallisiert daraus 0.1 g Biliobansäure-dimethylester in langen, bei 186° schmelzenden Nadeln, aus der Mutterlauge davon bei vorsichtigem Verdünnen der unveränderte Rest des Ausgangsmaterials.

0.1056 g Sbst.: 0.2596 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 0.1082 g AgJ.

C₂₆H₃₈O₇. Ber. C 67.48, H 8.29, OCH₃ 13.42. Gef. C 67.07, H 7.93, OCH₃ 13.05.

Das Monoxim des Esters krystallisiert nach Hallwaß aus verd. Methanol in rosettenartig zusammenstehenden Nadeln vom Schmp. 187°.

Wir haben Biliobansäure-dimethylester sowohl durch katalytische Reduktion von Biliansäure-trimethylester (0.5 g in 10 ccm Eisessig + 0.2 g Pt-Schwarz) wie auch durch Veresterung der reduzierten Biliansäure mit Diazo-methan dargestellt. Beide Präparate schmolzen übereinstimmend mit den Angaben von Hallwaß bzw. von Wieland und

¹⁰⁾ Die Präparate, die wir durch Eindampfen im Vakuum isoliert hatten, waren viel schwieriger zu reinigen und zeigten erst nach vielfachem Umkrystallisieren aus Aceton annähernd richtige Schmelzpunkte.

¹¹⁾ C. 1926, I 1150. ¹²⁾ Dissertat., Göttingen, Februar 1922, S. 33ff.

¹³⁾ B. 55, 3320 [1922].

Fukelmann¹⁴⁾ bei 186—187°; Misch-Schmelzpunkt mit Vergleichspräparaten anderer Herkunft unverändert.

2.998 mg Sbst.: 7.401 mg CO₂, 2.333 mg H₂O. — 3.858 mg Sbst.: 3.953 mg AgJ.
C₂₆H₂₈O₇. Ber. C 67.48, H 8.29, OCH₃ 13.42. Gef. C 67.36, H 8.71, OCH₃ 13.53.

Cheno-desoxy-biliobansäure, 3 R-C₂₄H₃₆O₆, aus Biliobansäure,
3 R-C₂₄H₃₄O₇.

0.4 g Biliobansäure in 30 ccm Eisessig wurden mit 20 g amalgamierter Zinkspäne 6 Stdn. gekocht und während dieser Zeit 50 ccm konz. Salzsäure anteilsweise hinzugefügt. Dann wurde vom ungelösten Zink abgossen, letzteres mit heißem Eisessig nachgewaschen und die Gesamtlösung mit Wasser ausgespritzt. Am nächsten Tage hatten sich 0.1 g krystallisierter Cheno-desoxy-biliobansäure vom Schmp. 248° abgeschieden. Aus den Mutterläugen davon konnten wir nur noch etwas unveränderte Biliobansäure (nach dem Reinigen 0.1 g) abscheiden.

Die Cheno-desoxy-biliobansäure krystallisierte aus Alkohol in farblosen Rhomben. Ihr Schmelzpunkt lag bei 253° und wurde durch Zusatz eines Vergleichspräparats aus Cheno-desoxy-cholsäure, das uns Hr. van Schoor freundlichst überließ, nicht verändert. Trotzdem enthielt sie nach den Analysen-Ergebnissen noch geringe Mengen von Verunreinigungen, von denen wir sie erst durch Umwandlung in ihren Dimethylester völlig befreien konnten. Letzterer krystallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln und schmolz bei 106°.

2.818 mg Sbst.: 7.169 mg CO₂, 2.172 mg H₂O. — 3.440 mg Sbst.: 3.555 mg AgJ.
C₂₆H₄₀O₆. Ber. C 69.64, H 8.93, OCH₃ 13.84. Gef. C 69.42, H 8.63, OCH₃ 13.65.

Bei der Verseifung des Esters mit verd. Natronlauge erhielten wir das Trinatriumsalz einer Oxy-tricarbonsäure 3 R-C₂₄H₃₈O₇, die aus stark verd. Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 255—256° herauskam. Wir haben sie mit Diazo-methan in ihren Trimethylester übergeführt und diesen analysieren lassen:

2.945 mg Sbst.: 7.274 mg CO₂, 2.473 mg H₂O. — 3.799 mg Sbst.: 5.500 mg AgJ.
C₂₇H₄₄O₇. Ber. C 67.44, H 9.23, OCH₃ 19.37. Gef. C 67.42, H 9.40, OCH₃ 19.15.

Der Ester krystallisierte aus seiner ätherischen Lösung auf Zusatz von Petroläther nach einiger Zeit in farblosen, derben Prismen und schmolz bei 94°. Er stimmte ebenso wie der Dimethylester der synthetischen Cheno-desoxy-biliobansäure und die Oxy-tricarbonsäure daraus in seinen äußeren Eigenschaften (die Drehung haben wir nicht bestimmt!) vollkommen mit den entsprechenden Präparaten aus Cheno-desoxy-cholsäure überein, über die Windaus und van Schoor an anderer Stelle berichten werden.

V. Redukto-isobiliobansäure, 3 R-C₂₄H₃₆O₇, aus Isobiliansäure,
3 R-C₂₄H₃₄O₈.

Angewandte Mengen: 1 g Isobiliansäure in 15 ccm Eisessig, 0.5 g Pt-Schwarz. Versuchsdauer 4 Stdn., doch war die Wasserstoff-Aufnahme bereits nach 1½ Stdn. beendet. Beim Eindampfen der Lösung blieb ein farbloses Harz zurück, das beim Kratzen mit einem Glasstab schnell erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete die Säure zu

¹⁴⁾ H. 130, 148 [1923].

Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 276⁰. Ihre Zusammensetzung entsprach nicht der Formel $C_{24}H_{34}O_7$ der erwarteten Isobiliobansäure, sondern deutete auf das um H_2 reichere Oxy-lacton.

2.768 mg Sbst.: 6.702 mg CO_2 , 2.903 mg H_2O .

$C_{24}H_{34}O_7$. Ber. C 66.32, H 7.87.

$C_{24}H_{36}O_7$. Ber. C 66.02, H 8.32. Gef. C 66.05, H 8.46.

Auch die Werte, die bei der Analyse des Dimethylesters der neuen Säure (aus Essigester, dann aus verd. Aceton Prismen vom Schmp. 162—163⁰) gefunden wurden, lagen nach dieser Richtung.

2.856 mg Sbst.: 7.032 mg CO_2 , 2.263 mg H_2O . — 4.016 mg Sbst.: 4.054 mg AgJ.

$C_{26}H_{38}O_7$. Ber. C 67.48, H 8.29, OCH_3 13.42.

$C_{26}H_{40}O_7$. Ber. C 67.02, H 8.66, OCH_3 13.32. Gef. C 67.17, H 8.87, OCH_3 13.36.

In Übereinstimmung damit gelang uns die Oximierung der Säure erst, nachdem wir sie mit Chromsäure oxydiert hatten. Wir werden später darauf zurückkommen.

279. Wilhelm Strecker und Rudolf Spitaler:

Versuche zur Konstitutions-Bestimmung anorganischer Verbindungen auf spektrochemischem Wege.

(Eingegangen am 2. Juli 1926.)

Während die Bestimmung der Molekularrefraktion bei organischen Verbindungen ein wichtiges Hilfsmittel zur Konstitutions-Bestimmung geworden ist, haben solche optischen Beobachtungen bei der Frage nach der Konstitution anorganischer Verbindungen nur in verhältnismäßig geringem Maße Verwendung gefunden. Der Grund für diese Erscheinung dürfte darin liegen, daß man für die Elemente und Gruppen, aus denen sich die organischen Verbindungen hauptsächlich zusammensetzen, eine große Zahl von Werten der Atom- und Molekularrefraktion besitzt, während das bei den anorganischen Verbindungen nicht der Fall ist. Denn die Bestimmung dieser Werte für die in den anorganischen Verbindungen enthaltenen Elemente und Gruppen wird dadurch erschwert, daß die Mehrzahl der anorganischen Verbindungen der optischen Untersuchung nur schwer zugänglich ist. Entweder handelt es sich um feste Substanzen, die nur in Lösung untersucht werden könnten, was die Genauigkeit stark beeinträchtigt, oder die flüssige Verbindung hat Eigenschaften, durch die die Untersuchung technisch unmöglich gemacht wird. Werte aber, die für ein Element aus einer organischen Verbindung bestimmt sind, in der das Element an Kohlenstoff gebunden war, dürfen keinesfalls auf eine rein anorganische Verbindung übertragen werden, da sich die Refraktionswerte eines Elementes sehr stark ändern, wenn es statt an Kohlenstoff an ein anderes Element gebunden ist. So kamen für unsere Versuche in erster Linie Verbindungen in Betracht, in denen anorganische Reste an organische Radikale gebunden waren, deren optische Konstanten genau feststanden, wie die Ester anorganischer Säuren und diesen ähnliche Verbindungen.

Zunächst wurde eine Reihe von Schwefelverbindungen untersucht, nämlich die Sulfide, die Sulfone, sowie die Ester der schwefligen Säure und der Schwefelsäure. Die Sulfide R.S.R gehen durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms in die Sulfoxyde R.S:O.R über. Wenn der