

β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -methylester (II).

1 g β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -chlorid wurde in Methylalkohol bei Zimmer-Temperatur gelöst und nach kurzem Stehen die Lösung auf Eis gegossen. Der Ester scheidet sich sogleich in fester Form aus und wird bald krystallinisch. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser entstehen seidenglänzende, tafelförmige Prismen. Schmp. 89°.

0.1133 g Sbst.: 0.1129 g AgJ. — $C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. OCH_3 12.87. Gef. OCH_3 13.11.

Der normale Methylester der β -Benzoyl-picolinsäure schmilzt bei 91°, das Gemisch beider zeigt eine starke Depression. Zumeist haben die ψ -Ester einen höheren Schmelzpunkt als die normalen, doch sind auch einzelne Ausnahmen dieser Regel bekannt.

Die Verbindung zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der ψ -Ester. In konz. Schwefelsäure gibt sie momentan eine schwache Gelbfärbung, eine Farbreaktion, die auch der freien Säure zukommt, nicht aber dem normalen Ester. Wäßrige Salzsäure vermag den ψ -Ester zum Unterschied von seinem Isomeren schon bei Zimmer-Temperatur zu verseifen. Seine alkohol. Lösung ist gegen Alkali außerordentlich empfindlich; fast momentan erfolgt Umlagerung in den normalen Ester, eine Erscheinung, welche zuerst von Egerer und H. Meyer⁶⁾ unter der Einwirkung alkohol. Salzsäure auf den ψ -Ester der Benzoyl-benzoesäure beobachtet und erklärt wurde.

Unsere Verbindung ist gegenüber alkohol. Salzsäure weniger empfindlich, gegen die schwächsten Alkalien, bei Gegenwart von Alkohol, aber in so hohem Maße, daß man sich hüten muß, bei der Isolierung derselben die alkohol. Lösung mit Soda in Berührung zu bringen.

Zweifellos hat schon Jeteles (l. c.) das ψ -Chlorid der β -Benzoyl-picolinsäure in Händen gehabt, die Verbindung aber nicht richtig erkannt, weil er bei der Umsetzung mit Alkohol infolge von Umlagerung, die er nicht zu verhindern wußte, Normal-Ester erhielt.

22. Otto Diels und Willy Gädke: Über die Bildung von Chrysen bei der Dehydrierung des Cholesterins.

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

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Vor etwa 1¹/₂ Jahren¹⁾ haben wir mitgeteilt, daß sich Cholesterin durch Erhitzen mit Palladium-Kohle dehydrieren läßt, und daß es dabei gelingt, einen aromatischen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 250° und dem Molekulargewicht 220 zu fassen.

Bald danach haben die HHrn. H. Fischer und A. Treibs²⁾ über Resultate berichtet, die sie bei der Zersetzung des Cholesterins und eines von Mauthner und Suida³⁾ durch Destillation von Cholesterylchlorid gewonnenen Abbauproduktes am „Glühdraht“ — also bei hoher Temperatur — erhalten haben.

Unter den Zersetzungsprodukten des Cholesterins konnten sie in geringer Menge Styrol, in erheblichem Betrage Naphthalin identifizieren. Aus dem Mauthner-Suidaschen Zersetzungsprodukt des Cholesterylchlorids gelang es ihnen, außer wenig Naphthalin, äußerst geringe Mengen einer „in

⁶⁾ Monatsh. Chem. **34**, 69 [1913].

¹⁾ B. **58**, 1231 [1925]. ²⁾ A. **446**, 241 [1925]. ³⁾ Monatsh. Chem. **17**, 42 [1896].

flimmernden Krystallen“ erscheinenden, bei 252° schmelzenden Substanz zu isolieren, die nach ihrer Ansicht möglicherweise mit dem von uns bei der Dehydrierung des Cholesterins erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch ist.

Wir haben die Dehydrierung des Cholesterins — zunächst unter den früher mitgeteilten Bedingungen — weiter studiert und dabei Resultate erhalten, die uns beachtenswert erscheinen und nach mancher Richtung Anregung zur Spekulation und für weitere Untersuchungen geben dürften. Unsere neuen Beobachtungen lassen keinen Zweifel, daß bei der Dehydrierung des Cholesterins mit Palladium-Kohle — abgesehen von den aus den Seitenketten des Cholesterins stammenden, niedrig siedenden Produkten — mehrere krystallinische, aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen. Aus dem Gemisch der niedrig schmelzenden läßt sich, wie es scheint, ein Kohlenwasserstoff herausarbeiten, der bei etwa 180° schmilzt und sich gegen Brom ungesättigt verhält. Ein zweiter Kohlenwasserstoff, der bei allen Dehydrierungen, aber stets nur in geringer Menge, gefaßt wurde, hat den hohen Schmelzpunkt von etwa 325° und vermag Brom nicht zu addieren.

Das Hauptprodukt der Dehydrierung ist der bereits in der ersten Mitteilung kurz beschriebene Kohlenwasserstoff, der bei 250° schmilzt. Er ist identisch mit Chrysen. Seine glatte Überführbarkeit in Nitrochrysen⁴⁾, Dibrom-chrysen⁵⁾ und Chrysochinon⁶⁾, deren Eigenschaften in der Literatur eingehend beschrieben sind, läßt keinen Zweifel an diesem Resultat.

Ob die Kohlenwasserstoffe, die bei der Dehydrierung außer Chrysen entstehen, in irgendeiner Beziehung zu diesem stehen, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ebenowenig haben wir bis jetzt einen Zusammenhang mit den von den HHrn. H. Fischer und A. Treibs aufgefundenen Kohlenwasserstoffen entdecken können⁷⁾. Insbesondere möchten wir hervorheben, daß wir bei unserer Dehydrogenisations-Katalyse des Cholesterins niemals die Bildung von Naphthalin — auch nicht in Spuren — beobachtet haben.

Die Wertung unserer Resultate stößt auf gewisse Schwierigkeiten: Zunächst liegt natürlich die Möglichkeit vor, daß das Chrysen seine Entstehung nicht einer glatten Dehydrierung des Cholesterins, sondern einer sekundären Synthese aus niedrigen Spaltstücken verdankt, wie sie unter den Bedingungen unserer Dehydrierungsmethode denkbar wäre. Wir halten diese Möglichkeit für wenig wahrscheinlich. Einmal deswegen, weil die Temperatur bei der Dehydrierung verhältnismäßig niedrig ist, und weil bei den hunderten von Dehydrierungsversuchen Chrysen und die anderen Kohlenwasserstoffe immer in nahezu gleichem Verhältnis entstehen. Auch deswegen, weil wir niemals niedrigere Zerfallsprodukte beobachtet haben, die für eine sekundäre Bildung von Chrysen in Betracht kommen könnten.

Die Hauptschwierigkeit scheint uns indessen darin zu bestehen, die Bildung des Chrysens mit den heutigen Anschauungen über die Struktur des Cholesterins in Einklang zu bringen oder seine Entstehung für die Frage nach der Konstitution des Cholesterins zu verwerten. In der von

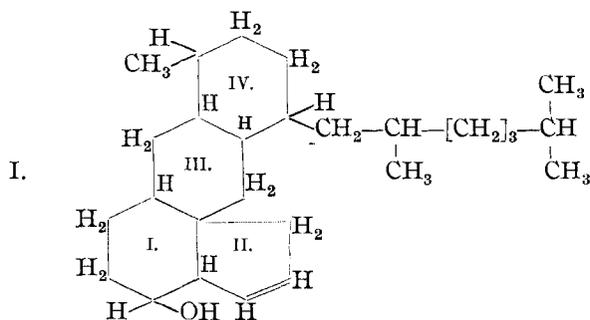
⁴⁾ B. **23**, 2444 [1890]; A. **158**, 306 [1871]; Journ. prakt. Chem. [2] **9**, 281; B. **23**, 722 [1890].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **9**, 275.

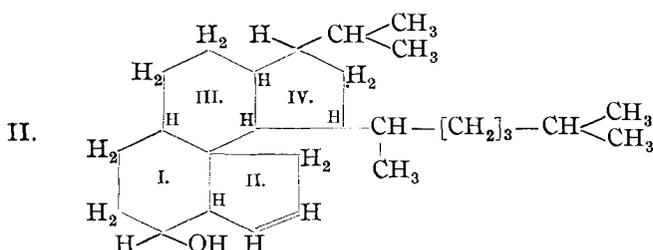
⁶⁾ A. **158**, 309 [1871].

⁷⁾ Es sei denn, daß die von diesen Autoren aus den Zersetzungsprodukten der Verbindung C₁₉H₂₈ in ganz geringer Menge isolierte Substanz vom Schmp. 252° mit Chrysen identisch ist.

A. Windaus⁸⁾ vorläufig aufgestellten Cholesterin-Formel (I) wird bekanntlich Ring IV als Sechsring angenommen. Dagegen haben in der allerjüngsten Zeit die HHrn. H. Wieland, O. Schlichting und R. Jacobi⁹⁾ auf Grund experimenteller Untersuchungen auf die Möglichkeit hingewiesen, daß dieser Ring nur aus 5 Gliedern besteht. Sollte diese Vermutung zutreffen, so hätte man dem Cholesterin eine andere Struktur (II) beizulegen. Beide Auffassungen lassen die Deutung der Chrysen-Bildung schwierig erscheinen.

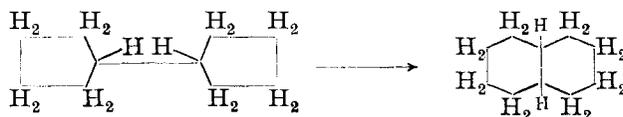


Vorläufige Formel von Windaus.



Neue Formel von Wieland, Schlichting und Jacobi.

Vielleicht bieten die höchst bemerkenswerten Beobachtungen von N. D. Zelinsky, J. Titz und L. Fatejew¹⁰⁾ die Möglichkeit einer Erklärung. Diese Autoren haben gefunden, daß unter gewissen Bedingungen eine Umlagerung des Systems des Di-*cyclo*-pentyls in Dekahydro-naphthalin stattfindet, das durch Dehydrierung glatt in Naphthalin übergeht:



Solche Umlagerungen, wie sie von den genannten Forschern an mehreren Beispielen experimentell durchgeführt worden sind, spielen sich wahrscheinlich auch bei der Dehydrogenisations-Katalyse des Cholesterins ab und führen in ihrem Verlauf zum Chrysen.

⁸⁾ Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1919**; B. **52**, 162 [1919].

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **161**, 80 [1926].

¹⁰⁾ B. **59**, 2580, 2590 [1926].

Die weitere Untersuchung, um deren Überlassung wir bitten, soll nach drei Richtungen fortgeführt werden:

1. Genaue Charakterisierung der bei der Dehydrierung von Cholesterin außer Chrysen entstehenden Kohlenwasserstoffe.
2. Identifizierung der bei der Dehydrierung durch Abspaltung der Seitenketten sich bildenden, niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe.
3. Versuch, noch mildere Bedingungen für die Dehydrierung zu finden, um, wenn möglich, die Zwischenprodukte der Chrysen-Bildung zu fassen.

Der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“, die uns die Mittel zur Beschaffung des Ausgangsmaterials zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Aufarbeitung des Rohproduktes der Dehydrierung.

Eine nicht unwesentliche Vorreinigung des bei der Dehydrierung gewonnenen Produktes läßt sich durch eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum erreichen¹¹⁾. Dabei erhält man aus 28 g Rohprodukt:

1. Eine Fraktion (I), die bei 0.07—0.08 mm von 140—165° aufgefangen wird, in der Vorlage — bis auf ganz geringe ölige Beimischungen — zu einer schwefelgelben Masse erstarrt, nach dem Abpressen auf Ton 3.2 g wiegt und sehr unscharf bis etwa 140° schmilzt.
2. Eine Fraktion (II), die bei 0.12—0.1 mm zwischen 180—200° übergeht und in der Vorlage sofort fest wird. Auf Ton abgepreßt, beträgt die Menge dieses, gleichfalls gelb aussehenden Produktes 9.8 g.
3. Eine Fraktion (III), die bei 0.1 mm zwischen 200—230° siedet. Nach dem Erstarren bildet sie einen gelb bis orange gelb gefärbten Stoff, der in einer Ausbeute von 7 g erhalten wird.
4. Eine Fraktion (IV), die bei 0.07 mm zwischen 230—300° destilliert und 3 g eines festen, gelblich weißen Produktes liefert.
5. Einen gelbbraunen Beschlag am Thermometer und im Kolbenhals, in einer Menge von etwa 2 g.

Eine Trennung der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Bestandteile gelingt bis zu einem gewissen Grade durch Behandlung mit einer alkoholischen Phenol-Lösung.

Trennung von Fraktion I.

3.2 g des aus Fraktion I abgeschiedenen Produktes werden in einer siedenden Lösung von 29 g Phenol in 45 ccm Alkohol aufgelöst. Die beim Abkühlen ausfallenden Krystalle werden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Krystallisation Ia, Filtrat Ib. Das auskrystallisierte Produkt — leuchtend gelbe, blättrige Krystalle (1 g) vom Schmp. 180—190° — wird zunächst aus Essigsäure-anhydrid (0.85 g vom Schmp. 189—198°) und dann nochmals aus Phenol-Alkohol (2:3) umkrystallisiert. Die Ausbeute sinkt dabei auf 0.4 g, der Schmelzpunkt steigt auf 203—211°.

Filtrat Ib wird mit Wasser versetzt, der ausfallende, flockige Niederschlag abgesaugt, getrocknet (1.6 g) und aus wenig Essigsäure-anhydrid

¹¹⁾ Da die Destillate hoch siedend und sofort krystallinisch erstarren, so haben wir uns mit großem Vorteil einer Destillations-Vorrichtung bedient, die von O. Diels und D. Riley, B. 48, 901 [1915], beschrieben und für die vorliegenden Versuche aus Quarzglas angefertigt worden ist.

umkrystallisiert. Die so erhaltenen gelblichen, blättrigen Krystalle schmelzen bei 130–137°.

Trennung von Fraktion II.

9.8 g der Fraktion II werden mit einer Lösung von 90 g Phenol in 135 ccm Alkohol gekocht, heiß filtriert und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Alkohol gut gewaschen und auf Ton abgepreßt (3.8 g). Sie zeigen einen dünnblättrigen Habitus, sind nahezu weiß und schmelzen zwischen 190–200°.

Krystalle IIa, Filtrat IIb: Zur weiteren Reinigung wird Krystallisation IIa zunächst aus Essigsäure-anhydrid (3.1 g vom Schmp. 210–216°), dann nochmals aus 165 ccm Phenol-Alkohol (2:3) umkrystallisiert. Man erhält dann 2 g einer Krystallisation, die von 222–228° schmilzt.

Aus Filtrat IIb wird durch Wasser eine flockige Substanz ausgefällt, die abgesaugt, getrocknet (5.1 g) und aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wird. Die so gewonnene Krystallisation (3.3 g) zeichnet sich durch blättrige Struktur aus, ist gelblich gefärbt und schmilzt von 128–133°.

Trennung von Fraktion III.

7 g der Fraktion III, in einer kochenden Lösung von 108 g Phenol in 162 ccm Alkohol aufgelöst, ergeben nach dem Abkühlen, Abfiltrieren und Trocknen der ausgeschiedenen Krystalle 3.7 g eines leuchtend schwefelgelben Produktes von blättrig-krystallinischem Aussehen, das von 215–222° schmilzt. Krystallisation IIIa, Filtrat IIIb. Durch Umkrystallisieren des Produktes IIIa erst aus Essigsäure-anhydrid (3.2 g, Schmp. 220–226°), dann aus 250 ccm Phenol-Alkohol (2:3) werden schließlich 2.5 g blättrige, glänzende Krystalle vom Schmp. 224–230° erhalten.

Aus Filtrat IIIb läßt sich durch Wasser ein Stoff in weißen Flocken abscheiden, der nach dem Absaugen, Trocknen (3.3 g) und Umlösen aus kochendem Essigsäure-anhydrid eine gelbe Krystallisation (1 g) vom Schmp. 160–167° gibt.

Die niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoffe.

Die aus den Filtraten I, IIb und IIIb gewonnenen, prächtig aussehenden Krystallisationen verhalten durch die sehr unscharfen Schmelzpunkte (130–137°, 128–133°, 160–167°), daß in ihnen Gemische vorliegen. Beim häufigen Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt immer höher, und es scheint so, als ob schließlich ein Kohlenwasserstoff herausgearbeitet werden kann, dessen Schmelzpunkt bei etwa 180° liegt. Wir haben feststellen können, daß das niedrig-schmelzende Kohlenwasserstoff-Gemisch lebhaft Brom aufnimmt, zunächst, wie es scheint, unter Addition; beim späteren Verlauf der Bromierung treten auch geringe Mengen von Bromwasserstoff auf, so daß vermutlich ein kleiner Teil des Ausgangsmaterials auch durch Brom substituiert wird. Es ist uns gelungen, ein gut krystallisiertes Bromid vom Schmp. 195° zu fassen. Über seine Zusammensetzung und die der niedriger schmelzenden Kohlenwasserstoffe soll später berichtet werden.

Chrysen, C₁₈H₁₂.

Die Substanzmengen IIa (2 g) und IIIa (2.5 g), sowie 2.5 g eines früher dargestellten Präparates vom Schmp. 222–230° — zusammen also 7 g —

werden zunächst aus 110 ccm siedendem Benzol umkrystallisiert, wobei man 4.1 g fast farblose, glänzende, blättrige Krystalle vom Schmp. 235—239° erhält. Die völlige Reinigung dieser Substanz ist mit den üblichen Lösungsmitteln schwierig. Schnell und glatt gelingt sie mit Thiophen. Werden 2.35 g des bei 235—239° schmelzenden Produktes aus 25 ccm Thiophen und schließlich noch einmal aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, so erhält man eine scharf bei 246—248° schmelzende Substanz, die zur Analyse bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde:

0.1036 g Sbst.: 0.3584 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.0786 g Sbst.: 0.2717 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 4.650 mg Sbst.: 16.030 mg CO₂, 2.34 mg H₂O. — 4.647 mg Sbst.: 16.020 mg CO₂, 2.30 mg H₂O.

C₁₈H₁₂. Ber. C 94.73,

H 5.27.

Gef. „ 94.38, 94.3, 94.05, 94.04, „ 6.09, 6.15, 5.63, 5.54.

Die Ausbeuten an reinem Chrysen sind durch die mühselige Reinigung sehr herabgedrückt. Es ist aber nicht zu bezweifeln, daß dieser Kohlenwasserstoff bei weitem den Hauptbestandteil des bei unserer Dehydrierungsmethode entstehenden Gemisches vorstellt.

Zur Identifizierung des Chrysen wurden Nitro-chrysen, Dibrom-chrysen und Chrysochin dargestellt.

Nitro-chrysen.

Zur Nitrierung wird eine Probe der bei 246—248° schmelzenden Substanz in kochendem Eisessig oder Essigsäure-anhydrid gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen starker Salpetersäure ($d = 1.4$) noch einige Augenblicke weiter zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich der Nitrokörper in orangegelben, kugligen Krystalldrusen in guter Ausbeute ab und läßt sich durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig in völlig reinem Zustande gewinnen.

5.038 mg Sbst.: 14.610 mg CO₂, 1.81 mg H₂O. — 4.765 mg Sbst.: 13.815 mg CO₂, 1.75 mg H₂O. — 3.010 mg Sbst.: 0.156 ccm N (18°, 716 mm). — 3.657 mg Sbst.: 0.186 ccm N (17°, 716 mm).

C₁₈H₁₁O₂N. Ber. C 79.12, H 4.0, N 5.1. Gef. C 79.11, 79.06, H 4.02, 4.12, N 5.72, 5.64.

Der Schmelzpunkt des Nitro-chrysen wurde entsprechend den Angaben der Literatur bei etwa 207° gefunden.

Dibrom-chrysen.

Zur Bromierung werden 0.75 g Substanz in 70 ccm siedendem Eisessig gelöst und in die heiße Flüssigkeit 1.1 g Brom eingetragen. Unter Entwicklung reichlicher Mengen von Bromwasserstoff wird die Lösung entfärbt, und noch in der Hitze beginnt die Abscheidung weißer Krystallnadeln. Nach dem Erkalten werden diese abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus siedendem Essigsäure-anhydrid gereinigt.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.810 mg Sbst.: 9.915 mg CO₂, 1.14 mg H₂O. — 4.910 mg Sbst.: 10.120 mg CO₂, 1.21 mg H₂O. — 4.174 mg Sbst.: 1.716 mg Br. — 3.938 mg Sbst.: 1.618 mg Br.

C₁₈H₁₀Br₂. Ber. C 55.96, H 2.59, Br 41.45.

Gef. „ 56.22, 56.21, „ 2.68, 2.76, „ 41.12, 41.10.

Die Verbindung hat den Schmp. 275°.

Chrysochinon.

Beim Vermischen einer heißen Lösung von 0.1 g Substanz in 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0.2 g Chromtrioxyd in 3 ccm Eisessig, die man mit wenigen Tropfen Wasser vermischt hat, tritt sofort Farbumschlag in grün ein. Man läßt die Lösung noch 1–2 Min. kochen, läßt dann 3–4 Stdn. stehen, erhitzt wieder zum Sieden und fügt nun vorsichtig so viel Wasser hinzu, daß gerade eben eine Trübung auftritt. Beim Abkühlen scheidet sich dann eine Substanz in zinnoberroten Flocken ab, die filtriert, mit Essigsäure ausgewaschen, auf Ton getrocknet und schließlich aus wenig siedendem Thiophen umkrystallisiert wird. Man gewinnt so das Chinon in dicken, leuchtend roten Krystallen. Es zeigt die charakteristische, höchst intensive Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure, die bereits von Liebermann¹²⁾ beobachtet worden ist, in typischer Weise, und da auch sein Schmelzpunkt — 230–231° — mit dem in der Literatur verzeichneten übereinstimmt, so ist an seiner Identität mit Chrysochinon nicht zu zweifeln.

Aufarbeitung der Fraktion IV.

Werden 3 g der Fraktion IV 2-mal aus siedendem Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, so erhält man blättrige Krystalle von leuchtend gelbgrüner Farbe, die bei 268–275° schmelzen. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich eine Umkrystallisation aus siedendem Thiophen oder Methyl-*cyclopentanon*, wobei der Schmelzpunkt beträchtlich steigt und zu 290–305° gefunden wurde.

Zur Analyse wurde ein derartiges Präparat bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

5.036 mg Sbst.: 17.395 mg CO₂, 2.51 mg H₂O. — 4.785 mg Sbst.: 16.540 mg CO₂, 2.38 mg H₂O.

Gef. C 94.20, 94.26, H 5.58, 5.57.

Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß dieser Kohlenwasserstoff seine intensiv gelbe Farbe einer besonderen Anordnung von Doppelbindungen verdankt, so wurde seine Reduktion versucht.

0.25 g der von 290–305° schmelzenden Substanz wurden in 130 ccm siedendem Eisessig gelöst und in die kochende Flüssigkeit im Verlauf von 20 Min. 6 g Magnesium-Späne eingetragen. Während dieser Operation wird die Lösung, die zunächst tief-gelb gefärbt ist und eine starke, grüne Fluoreszenz zeigt, fast vollständig entfärbt, und die Fluoreszenz verschwindet gleichfalls. Nachdem das Metall sich gelöst hat, fügt man nochmals 50 ccm Eisessig hinzu und filtriert von kleinen Verunreinigungen siedend heiß. Aus dem nahezu farblosen Filtrat scheiden sich flimmernde Krystallblättchen ab, die nach dem Abkühlen filtriert, mit Alkohol gewaschen und auf Ton abgepreßt werden. Ausbeute 0.2 g. Zur Reinigung wurde diese Substanz aus siedendem Methyl-*cyclopentanon* umkrystallisiert. Man erhält sie dann in farblosen, glänzenden, unregelmäßig gezackten Blättchen, die beim Erhitzen im Capillarrohr von etwa 315° zu sintern beginnen und bei 324–325° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

¹²⁾ A. 158, 311 [1871].

4.400 mg Sbst.: 15.125 mg CO₂, 2.14 mg H₂O. — 4.609 mg Sbst.: 15.865 mg CO₂, 2.24 mg H₂O.

Gef. C 93.78, 93.88, H 5.45, 5.44.

Nach dem Ergebnis der Analyse scheint der bei 324—325⁰ schmelzende Kohlenwasserstoff kein Reduktionsprodukt des bei 290—305⁰ schmelzenden zu sein. Es handelt sich offenbar um einen Reinigungsprozeß, bei dem die tiefgelb gefärbte Verunreinigung verschwindet und der Schmelzpunkt beträchtlich steigt.

23. Ad. Grün und R. Limpächer: *Synthese der Lecithine.* (2. Mitteilung¹⁾.)

[Aus d. Hauptlaborat. d. Firma Georg Schicht A.-G., Außig a. d. E.]

(Eingegangen am 29. November 1926.)

Das erste synthetische Lecithin erhielten wir durch ein Verfahren, im wesentlichen gekennzeichnet durch die aufeinanderfolgende Einwirkung von Phosphorpentoxyd und Cholin-Bicarbonat auf α, β -Distearin und die Zerlegung des intermediär gebildeten cholin-phosphorsauren Distearin-cholin-phosphorsäure-esters. Wie nicht anders zu erwarten, bewährte sich die Methode ebensogut bei ihrer Anwendung auf α, α' -Distearin (oder α, γ -Distearin). Die Umsetzung desselben verlief nicht weniger glatt als die des unsymmetrischen Diglycerids, dementsprechend waren auch die Ausbeuten gleich hoch. Selbstverständlich hatten wir auch eine weitgehende Übereinstimmung der Eigenschaften beider Lecithin-Präparate erwartet. Trotzdem überraschte es uns selbst, in den Schmelzpunkten und in den Löslichkeits-Verhältnissen praktisch kaum Unterschiede zu finden, während die Schmelzpunkts-Differenz bei den als Ausgangsprodukte verwendeten Diglyceriden rund 10⁰ beträgt (α, β -Distearin 69⁰, α, α' -Distearin 79⁰), und die Löslichkeit der unsymmetrischen Verbindung in Alkohol etwa 5-mal, in Äther etwa 7-mal größer ist, als die der symmetrischen.

Es drängt sich selbstverständlich die Frage auf, ob nicht die aus symmetrischem und aus unsymmetrischem Distearin synthetisierten Lecithine infolge Umlagerung bei der Darstellung identisch sind. Die Möglichkeit ist gegeben. Wir haben ja kürzlich mitgeteilt, daß sich die strukturisomeren Diglyceride durch langes Erwärmen ihrer Schmelzen oder Erhitzen ihrer Lösungen bis zur Erreichung eines Gleichgewichts-Zustandes ineinander umlagern können²⁾. Um schon durch bloßes Erhitzen der Schmelzen eine merkliche Umlagerung herbeizuführen, müßte es allerdings viel länger dauern, als bei der sehr rasch verlaufenden Umsetzung des Distearins der Fall ist, andererseits läßt sich aber eine etwaige Beförderung der Umlagerung durch die anderen Komponenten der Reaktion bzw. durch die jede Umsetzung bedingende Lockerung des Molekül-Verbandes kaum abschätzen. Ferner konnte auch bei dem zum Reinigen des Produktes nötigen Erwärmen in Petroläther eine teilweise Umlagerung erfolgen, obwohl dieses Lösungsmittel notorisch am harmlosesten ist. Es scheint demnach nicht ganz ausgeschlossen, daß wir

¹⁾ I. Mitteilung: B. **59**, 1350 [1926].

²⁾ Bericht über die 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1194 [1926].