

Für die 3 untersuchten Dipeptide ist also das Verhältnis

% Spaltung	Leucyl-glycin ..	0.44
	Alanyl-glycin ..	0.23
	Glycyl-glycin ...	0.03

Der für Alanyl-glycin erhaltene Wert ist weniger genau als die beiden anderen, da der o-Wert berechnet ist.

Versuch 4. Im Anschluß an frühere Untersuchungen aus diesem Institut wurden Versuche über die Hemmung dieser Dipeptid-Spaltungen angestellt. Die Angaben der folgenden Tabelle beziehen sich wie gewöhnlich auf 0.1-n. Substrat und außerdem auf 0.1-n. Amino-säuren. Die optimale Acidität ist mit Lauge wiederhergestellt.

Min.	Leucyl-glycin		Leucyl-glycin + Glykokoll		Leucyl-glycin + Leucin	
	ccm KOH	% Spalt.	ccm KOH	% Spalt.	ccm KOH	% Spalt.
75	3.50	33.6	3.15	30.3	2.50	24.0
% Hemmung	—		10		28	

Das Leucin hemmte also bei diesen Versuchen 3-mal so stark wie das Glykokoll.

Versuch 5. Hemmung der Leucyl-glycin-Spaltung durch Glycyl-glycin.

Die Reaktionsmischung ist 0.1-n. hinsichtlich jeder der beiden Dipeptide.

Min.	Leucyl-glycin		Leucyl-glycin + Glycyl-glycin	
	ccm KOH	% Spalt.	ccm KOH	% Spalt.
60	2.45	23.6	1.45	13.9
Hemmung	—		41	

Die Hemmung durch Glycyl-glycin ist also sehr stark.

353. N. D. Zelinsky und N. N. Semiganowsky: Über die Zersetzung des Cholesterylens und des Cholesteryläthers durch Aluminiumchlorid.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 30. Juli 1929.)

In früheren Arbeiten von Zelinsky und Lawrowsky¹⁾ wurde bewiesen, daß bei der thermischen Zersetzung des Cholesterins in Gegenwart von Aluminiumchlorid Kohlenwasserstoffe entstehen, die mit den Erdöl-Kohlenwasserstoffen identisch sind. Hierbei wurde festgestellt, daß die höher siedenden Fraktionen dieser Kohlenwasserstoffe („schweres Öl“) Rechtsdrehung aufweisen. Bei der Behandlung dieser Fraktionen mit Schwefelsäure²⁾ verschwindet die optische Aktivität fast vollständig, was auch bei den entspr. Fraktionen des natürlichen Erdöls der Fall ist. Es war somit ein Zusammenhang zwischen dem ungesättigten Charakter des „schweren Öls“ und seiner optischen Aktivität zu erwarten.

¹⁾ B. 60, 1793 [1927], 61, 1291 [1928].

²⁾ vergl. v. Traubenberg, Chem.-Ztg. 38, 950 [1914].

Uns interessierte nun die Frage, wie AlCl_3 sich gegenüber Cholesterylen verhalten würde, das eine noch stärker ungesättigte Substanz als das Cholesterin ist. Welche Sättigungsart und welche optischen Eigenschaften würden die hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe aufweisen? Als Kriterium des „ungesättigten“ Charakters diente uns die Jodzahl nach Hübl.

Das zu dieser Arbeit notwendige Cholesterylen bereiteten wir nach der alten und zuverlässigen Methode von Mauthner und Suida³⁾, d. h. durch Erwärmen von Cholesterin mit wasser-freiem CuSO_4 . Da bei dieser Reaktion stets als Nebenprodukt Cholesteryläther entsteht, so wurde zugleich auch dieser letztere einer analogen Zersetzung mittels AlCl_3 unterzogen.

Cholesterylen.

45 g Cholesterylen (Schmp. 79° , $[\alpha]_D = -94^{\circ}30'$ in Toluol) und 15 g AlCl_3 wurden im Kolben aus Pyrexglas der thermischen Zersetzung bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Beim Erwärmen schwärzte sich die Masse und blähte sich infolge der Gasentwicklung auf, gleichzeitig trat noch stärkere Verharzung als beim Cholesterin ein. In der mit Schnee und Salz gekühlten Vorlage sammelte sich ein Kondensat mit Erdöl-Geruch in der Menge von 22.5 g an, d. h. 50% vom in Arbeit genommenen Cholesterylen. Das gewonnene Kohlenwasserstoff-Gemisch reagierte jedoch schwach mit Permanganat. Nach dem Raffinieren mit Schwefelsäure wurden die Kohlenwasserstoffe in folgenden Grenzen fraktioniert:

I. Sdp. $60-150^{\circ}$... 6 g; $d_4^{20} = 0.7414$, $n_D^{16} = 1.4150$.
0.1302 g Sbst.: 0.4006 g CO_2 , 0.1722 g H_2O . Gef. C 85.05, H 14.80.

II. Sdp. $150-245^{\circ}$... 8 g; $d_4^{20} = 0.8322$, $n_D^{16} = 1.4639$.
0.1519 g Sbst.: 0.4838 g CO_2 , 0.1803 g H_2O . Gef. C 86.76, H 13.28.

III. Sdp. $110-220^{\circ}$ (12 mm)... 6.5 g; $d_4^{20} = 0.9090$, $n_D^{16} = 1.5092$.
0.2415 g Sbst.: 0.7780 g CO_2 , 0.2570 g H_2O . Gef. C 87.86, H 11.91.

Die Fraktion III war schwach optisch aktiv: $[\alpha]_D = +1^{\circ}4'$.

Diese Fraktionen stehen ihrem spez. Gew., ihrem Brechungsindex und der Zusammensetzung nach den entspr. Kohlenwasserstoffen aus Cholesterin nahe. Um größere Ausbeuten an hochsiedenden Fraktionen zu erzielen, führten wir die Zersetzung des Cholesterylens nunmehr im Vakuum aus: 127 g Cholesterylen gaben mit 26 g Aluminiumchlorid bei 16 mm 75 g Destillat (59%). Die leichten Fraktionen wurden von den schweren mit Wasserdampf in Gegenwart von Alkali abdestilliert. Das im Kolben zurückgebliebene Öl (53 g) wurde mit Äther extrahiert, getrocknet und im Vakuum (12 mm) fraktioniert:

I. Sdp. $100-150^{\circ}$... 9 g; $d_4^{20} = 0.8893$, $n_D^{20} = 1.4841$.
0.2100 g Sbst.: 0.6672 g CO_2 , 0.2398 g H_2O . Gef. C 86.65, H 12.78. Optisch inaktiv.

II. Sdp. $150-200^{\circ}$... 20 g; $d_4^{20} = 0.9305$, $n_D^{20} = 1.5058$.
0.1760 g Sbst.: 0.5704 g CO_2 , 0.1792 g H_2O . Gef. C 88.39, H 11.40. Optisch inaktiv; Jod-Zahl 4.5.

III. Sdp. $200-250^{\circ}$... 17 g; $d_4^{20} = 0.9546$, $n_D^{20} = 1.5200$.
0.1517 g Sbst.: 0.4866 g CO_2 , 0.1641 g H_2O . Gef. C 87.14, H 12.11. Optisch inaktiv; Jodzahl: 6.0.

³⁾ Monatsh. Chem. 17, 34 [1896].

IV. Sdp. 250—280°...4.5 g; $n_D^{20} = 1.5292$ (sehr viscos).
 0.1496 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.1615 g H₂O. Gef. C 87.87, H 12.07. Optisch inaktiv; Jod-Zahl: 7.2.

Wie aus den angeführten Daten erhellt, gelang es in diesem Falle nicht, aus Cholesterylen optisch aktive Kohlenwasserstoffe zu isolieren. Bei der Zersetzung des Cholesterylens reduziert AlCl₃ die ungesättigten Bruchstücke des Cholesterylens fast vollständig. Die Jod-Zahl des Cholesterylens ist nach Mauthner und Suida 71.9—72.2. Die Annahme eines Zusammenhanges zwischen optischer Aktivität und ungesättigtem Charakter findet mithin ihre Bestätigung: die gewonnenen Kohlenwasserstoffe weisen sehr geringe Jod-Zahlen auf, sind optisch inaktiv und fluorescieren auch fast gar nicht.

Da aus Cholesterin, im Unterschied zum Cholesterylen, optisch aktive, schwere Kohlenwasserstoffe gewonnen wurden, so haben wir, um vergleichbare Resultate zu gewinnen, auch das Cholesterin einer genau gleichen Behandlung im Vakuum unterzogen. 70 g Cholesterin und 14 g Aluminiumchlorid gaben bei 16 mm Druck 48 g (68.6%) eines stark fluorescierenden Destillats. Nach Abtreiben der leichten Fraktionen mit Dampf in Gegenwart von Alkali hinterblieb ein Öl, das bei 16 mm fraktioniert wurde:

I. Sdp. 100—200°; $d_4^{20} = 0.9080$, $n_D^{20} = 1.5053$.

0.1480 g Sbst.: 0.4796 g CO₂, 0.1512 g H₂O. Gef. C 88.38, H 11.43. $[\alpha]_D = +1^{\circ}14'$.

II. Sdp. 200—250°; $d_4^{20} = 0.9622$, $n_D^{20} = 1.5278$.

0.1443 g Sbst.: 0.4664 g CO₂, 0.1521 g H₂O. Gef. C 88.16, H 11.78. $[\alpha]_D = +5^{\circ}21'$;

Jod-Zahl 58.0.

III. Sdp. 250—280°; $d_4^{20} = 0.9696$, $n_D^{20} = 1.5347$.

0.1780 g Sbst.: 0.5723 g CO₂, 0.1893 g H₂O. Gef. C 87.69, H 11.89. $[\alpha]_D = +7^{\circ}9'$;
 Jod-Zahl 71.7.

Hier macht sich der Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und ungesättigtem Charakter besonders deutlich geltend; Jod-Zahl des Cholesterins nach Lewkowitsch⁴⁾: 67.3—68.09 (I). Wir sehen somit, daß zwei stark drehende, im genetischen Zusammenhang stehende Körper, Cholesterylen und Cholesterin, schwere Öle von fast gleicher Zusammensetzung, jedoch mit einem großen Unterschied im Drehungsvermögen liefern. Das ist um so auffallender, als Cholesterin bei der Abspaltung von Wasser unter dem Einfluß von AlCl₃ zunächst in Cholesterylen umgewandelt werden sollte, weshalb in beiden Fällen die Bildung von optisch aktiven Kohlenwasserstoffen zu erwarten wäre.

Cholesteryläther.

57 g dieses Äthers (Schmp. 188—195° und $[\alpha]_D = -56^{\circ}13'$ in Chloroform) wurden bei gewöhnlichem Druck mit 12 g AlCl₃ zersetzt. Das Zersetzungsprodukt war dem des Cholesterylens analog. An Destillat wurden 35 g (68%) gewonnen. Letzteres reagierte nur sehr schwach mit Permanganat. Die leichten Fraktionen wurden mit Wasserdampf von den schweren abgetrennt. Es wurden insgesamt 3 Fraktionen aufgesammelt:

I. Sdp. 60—150°; $d_4^{20} = 0.7536$; $n_D^{21} = 1.4170$.

0.2897 g Sbst.: 0.9072 g CO₂, 0.3724 g H₂O. Gef. C 85.49, H 14.40.

⁴⁾ B. 25, 66 [1892].

II. Sdp. 150—250°; $d_4^{20} = 0.8372$; $n_D^{21} = 1.4615$.
 0.1408 g Sbst.: 0.4487 g CO₂, 0.1673 g H₂O. Gef. C 86.92, H 13.30.

III. Sdp. 250—360°; $d_4^{20} = 0.9306$; $n_D^{21} = 1.5110$.
 0.2014 g Sbst.: 0.6478 g CO₂, 0.2125 g H₂O. Gef. C 87.74, H 11.81. Optisch in-
 aktiv; Jod-Zahl: 4.1.

354. N. D. Zelinsky und N. N. Semiganowsky: Über die optische Aktivität der durch Zersetzung von Harzsäuren mittels Aluminiumchlorids gewonnenen Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]
 (Eingegangen am 30. Juli 1929.)

Wegen der weiten Verbreitung der Harzsäuren im Pflanzenreich, namentlich in den Nadelhölzern, stellten wir uns, im Zusammenhang mit unseren früheren Arbeiten¹⁾, die Frage nach dem Verhalten dieser Säuren bei der thermischen Zersetzung in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ciamician²⁾ hat bereits festgestellt, daß bei starkem Erhitzen von Abietinsäure und Benzoeharz mit der 10-fachen Menge Zinkstaub ein rot-braunes Destillat entsteht, das schwerer als Wasser ist und Kohlenwasserstoffe enthält, die mit denen des Steinkohlen-Teers identisch sind: Toluol, Naphthalin, Anthracen und deren Derivate. Nach Emmerling³⁾ bildet sich hierbei ein grünes, stark fluoreszierendes Öl „von den allgemeinen Eigenschaften des Harzöls“. Nach dem Abtreiben der leichten Fraktionen mit Dampf konnte er die Gegenwart von Heptylen nachweisen. Die Fraktionen über 100° hat er nicht untersucht. Bei der Fraktionierung der Harzessenz, d. h. der leichten Anteile des rohen Harzöles, das bei der trocknen Destillation des Kolophoniums entsteht, gewann Tilden⁴⁾, neben sauerstoff-haltigen Verbindungen, folgende Kohlenwasserstoffe: 1) Sdp. 95—97°; wahrscheinlich Heptan; 2) Sdp. 103—104°, von der Zusammensetzung: C 86.90, H 12.39 und 3) Sdp. 245—290°; von diesem wies der bei 245—247° siedende Teil eine analoge Zusammensetzung auf. Näher wurden diese Fraktionen nicht untersucht. Nach Schultze⁵⁾ ist das Harzöl ein sehr kompliziertes Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die hydrierte Reten-Derivate enthalten. Das mit Alkali sorgfältig entsäuerte Harzöl war von angenehmem, aromatischem Geruch und fluorescierte stark. Sdp. 300—350°; $d_4^{15} = 0.9693$; Drehung (bei $l = 1$ dm) = -39.96° . Nach Behandlung mit Schwefelsäure verschwand die Fluorescenz; der Geruch war der des Kerosins; gegen Permanganat war das Öl indifferent. Bei $l = 1$ dm war die Drehung der einzelnen Fraktionen = -3.23° bis -20.22° . Beim Oxydieren des raffinierten Öles ging ein Teil des Öles in Trimellitsäure, das Oxydationsprodukt des Oktahydro-retens, über; der andere Teil gab einen gesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 198.5—200° und der Zusammensetzung: C 88.18, H 10.60, der nicht näher untersucht wurde. Durch Destillation der Abietinsäure gewannen verschiedene Autoren (Easterfield und Bagley⁶⁾, Levy⁷⁾,

1) B. 60, 1793 [1927], 61, 1054 [1928], 62, 1264 [1929].

2) B. 11, 269 [1878].

3) B. 12, 1444 [1879].

4) B. 13, 1604 [1880].

5) A. 359, 129 [1908].

6) Journ. chem. Soc. London 85, 1246.

7) B. 39, 3043 [1906].