

Weise¹⁾ (Benzol). Durch Umkrystallisieren des zunächst entstandenen Sirups aus etwa 7 Tln. absol. Methanol wird der Hauptteil, durch vorsichtiges Fällen mit Wasser eine weitere Portion, des Tetracetyl-phenol- α -*d*-mannosids gewonnen; 2-maliges Umlösen aus Methanol genügt zur Reinigung der Substanz.

Phenol- α -*d*-mannosid: Nach der wie bei der β -Verbindung durchgeführten Entacetylierung wird das α -Mannosid aus absol. Methanol (0.5 g aus 7 ccm) umkrystallisiert. Schmp. der (über Chlorcalcium bei etwa 78⁰ und 2 mm Druck 24 Stdn.) getrockneten Substanz: 132–133⁰.

Drehung der trocknen Substanz: $[\alpha]_D^{23} = +4.02^0 \times 3.0586/0.0538 \times 2 \times 1.006 = +113.5^0$ (in Wasser).

3.315 mg Sbst.: 6.840 mg CO₂, 1.911 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₆ (256.13). Ber. C 56.22, H 6.28. Gef. C 56.27, H 6.45.

Das Mannosid ist in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich, es reduziert erst nach der Hydrolyse. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, nimmt die trockne Substanz Krystallwasser auf.

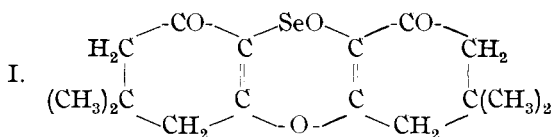
320. Hellmuth Stamm und Kurt Goßrau:

Einwirkung von Selendioxyd und von Selenoxychlorid auf Methon.

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

(Eingegangen am 15. September 1933.)

Methon (1,1-Dimethyl-hydroresorcin)¹⁾ reagiert in wäßriger oder in alkohol. Lösung schon bei Zimmer-Temperatur leicht mit Selendioxyd. Dabei bildet sich eine gelbe Verbindung C₁₆H₂₀O₄Se, die ihrer Zusammensetzung nach aus 2 Mol. Methon, C₈H₁₂O₂, und 1 Mol. SeO₂ unter Abspaltung von 2 Mol. H₂O entstanden sein muß, etwa im Sinne der Formel I. Die



Verbindung — wir nennen sie Anhydro-dimethon-selenoxyd — enthält den unveränderten Methon-Ring; denn sie gibt bei der Einwirkung von Brom 4,4-Dibrom-methon²⁾, auch läßt sich nach der Spaltung mit verd. Salzsäure Methon in Form seines bekannten Formaldehyd-Reaktionsproduktes³⁾ abscheiden, und mit Salpetersäure entsteht 4-Nitromethon⁴⁾.

Der Strukturformel entsprechend, gibt unsere Selen-Verbindung keine FeCl₃-Reaktion, und es gelang nicht, sie zu acetylieren oder mit Formaldehyd

¹⁾ D. Vorländer hat für das von ihm zuerst beschriebene 1,1-Dimethyl-hydroresorcin (vergl. Habilitationsschrift, Halle 1896) zur Abkürzung den Namen Methon vorgeschlagen (siehe z. B. Ztschr. angew. Chem. **42**, 46 [1929]).

²⁾ vergl. Vorländer u. Kohlmann, A. **322**, 257 [1902]; Norris u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **119**, 1202 [1921].

³⁾ Zu dieser Reaktion: Vorländer u. Erig, A. **294**, 316 [1897]; Vorländer u. v. Schilling, B. **34**, 1650 [1901]; Vorländer, Ztschr. analyt. Chem. **77**, 241, 321 [1929].

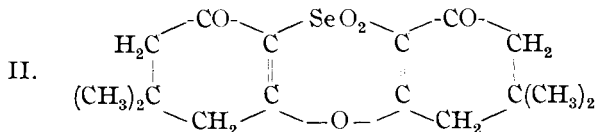
⁴⁾ Haas, Journ. chem. Soc. London **91**, 1439, 1441 [1907].

in Reaktion zu bringen. Ihre wäßrig-alkohol. Lösung ist praktisch neutral gegen Lackmus. In Alkalilauge geht das Anhydro-dimethon-selenoxyd zwar allmählich in Lösung, und es wird aus seiner alkohol. Lösung durch wäßrige Alkalilauge (im Gegensatz zu Wasser) nicht gefällt (Enol?); doch wird es in alkalischem Medium rasch verändert und ist daraus auch durch ganz vorsichtiges Neutralisieren (Säure-Überschuß zerstört es gleichfalls) nicht wiederzuerhalten, vielmehr beobachtet man Se-Abscheidung.

Methon kondensiert sich also mit Selendioxyd SeO_2 ähnlich wie mit einem Aldehyd $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{O}$, und gleichzeitig tritt zwischen den beiden in α -Stellung zur SeO -Brücke befindlichen Enol-Hydroxylgruppen ein zweites Molekül Wasser aus, so daß ein neuer 6-Ring entsteht⁵⁾. Die analoge Anhydrierung findet bekanntlich auch bei einigen der Aldehyd-Reaktionsprodukte des Methons sehr leicht statt⁶⁾. In der Literatur sind bisher nur ganz wenige Fälle einer direkten Kondensation mit SeO_2 (ohne Zuhilfenahme von H_2SO_4 , AlCl_3 oder dergl.) beschrieben worden. Produkte einer solchen Kondensation treten aber wohl in manchen Fällen als sehr unbeständige Zwischenstufen bei der Oxydation organischer Substanzen mit SeO_2 auf, einem Verfahren, das neuerdings vor allem Riley, Morley und Friend⁷⁾ beschrieben haben; die weitere Umwandlung jener Zwischenstufen in Oxydationsprodukte entspräche dann der Zersetzung, die beim Anhydro-dimethon-selenoxyd unter Se-Abspaltung allmählich erfolgt, wenn man seine Lösungen kocht, und die vermutlich eine innere Oxydation ist.

Die Einwirkung einer Reihe von Reduktionsmitteln, wie Na-Amalgam oder Al-Amalgam, auf unsere Selen-Verbindung führte zu uneinheitlichen Produkten. Im Gegensatz zu Schwefelwasserstoff, der eine alkohol. Lösung des Anhydro-dimethon-selenoxydes nicht verändert, gab Selenwasserstoff mit einer ebensolchen Lösung unter einer H_2 -Atmosphäre sofort Se-Abscheidung. Die mit einem Überschuß von H_2Se erhaltene Se-Menge entsprach einer Umsetzung zwischen 1 Mol. Anhydro-dimethon-selenoxyd und 1 Mol. H_2Se unter Freiwerden von 1 Atom Se (aus dem H_2Se). Das Reduktionsprodukt (vielleicht Anhydro-dimethon-selenid) scheint sehr oxydabel zu sein; beim Eindunsten seiner Lösung an der Luft wurde Anhydro-dimethon-selenoxyd zurückerhalten.

Durch Oxydation einer Chloroform-Lösung des Anhydro-dimethon-selenoxydes mit N_2O_3 haben wir eine in reinem Zustande schneeweiße Substanz gewonnen, die die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Se}$ und vermutlich die Konstitution eines Selenons II besitzt. Die Substanz ist indifferent



⁵⁾ Eine Formulierung mit der Gruppe $\begin{array}{c} \text{---CO---} \\ \diagdown \\ \text{C:Se:C} \\ \diagup \\ \text{---CO---} \end{array}$, die wir gleichfalls in Betracht zogen, hätte unter den C-Se-Verbindungen kein Analogon, wohl aber bei den N-Se-Verbindungen im Piaselenol, das Hinsberg (B. 22, 862 [1889]) durch Kondensation von *o*-Phenyldiamin mit SeO_2 erhielt.

⁶⁾ D. Vorländer, Ztschr. analyt. Chem. 77, 243 [1929].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 1875, 2342, 1933, 391; vergl. l. c. 1932, 1882: Oxydation des Propionaldehyds.

gegen FeCl_3 und gegen Formalin; sie reagiert sehr schwach sauer. Bromieren führt auch hier zum 4.4-Dibrom-methon. Behandelt man den Körper in alkohol. Lösung mit SO_2 , so erfolgt Reduktion zum Anhydro-dimethon-selenoxyd.

Es lag nahe, zu untersuchen, ob Schwefeldioxyd sich in ähnlicher Weise mit Methon kondensieren ließe wie SeO_2 ; aber weder bei Zimmer-Temperatur, noch bei 70° trat in einer mit SO_2 gesättigten Methon-Lösung eine Umsetzung ein. Dagegen erhält man, wie bereits vor langer Zeit G. D. Hope⁸⁾ gefunden hat, bei der Einwirkung von 1 Mol. Thionylchlorid auf 2 Mol. Methon einen Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$, gelbe Krystalle vom Schmp. 182° , unlöslich in Alkalilauge und ohne Wirkung auf FeCl_3 . Hope gibt der Substanz eine Strukturformel, die der von uns für das Anhydro-dimethon-selenoxyd vorgeschlagenen ganz analog ist.

Zum Vergleich haben wir Methon in Chloroform-Lösung mit Selenoxychlorid umgesetzt. Diese Reaktion verlief nach zwei Richtungen: 1) 1 Mol. $\text{SeOCl}_2 + 2$ Mol. Methon = $\text{H}_2\text{O} + \text{Se} + 2$ Mol. 4-Chlor-methon⁹⁾ (Hauptreaktion); 2) 1 Mol. $\text{SeOCl}_2 + 2$ Mol. Methon = $\text{H}_2\text{O} + 2$ HCl + $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Se}$ (Anhydro-dimethon-selenoxyd). Die Abscheidung von Se nach 1) setzt sofort nach dem Zusammenbringen der Reagenzien ein; das eigentlich bei dieser Umsetzung erwartete Dimethon-selendichlorid, $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{SeCl}_2$, erleidet offenbar sehr rasch die der inneren Oxydation des Anhydro-dimethon-selenoxydes entsprechende innere Chlorierung unter Se-Abspaltung. Vielleicht verläuft auch Reaktion 2) über das Selendichlorid als Zwischenprodukt, das dann Hydrolyse und Anhydrierung erleidet. Bei den zahlreichen, in der Literatur beschriebenen Umsetzungen organischer Substanzen mit SeOCl_2 wurden wohl immer Selendichloride und nicht Produkte von der Zusammensetzung R_2SeO gewonnen.

Zum Schluß möchten wir noch darauf hinweisen, daß sich die Reaktion zwischen Methon und SeO_2 , da sie recht schnell und ziemlich vollständig verläuft, gut für den Nachweis von seleniger Säure, beispielsweise neben Selensäure, verwenden läßt.

Beschreibung der Versuche.

Anhydro-dimethon-selenoxyd (I).

10 g Methon werden in 40 ccm heißen Methanols gelöst. Zu der Lösung werden 5 g Selendioxyd (sublimiert) gegeben, die sich beim Umschwenken rasch auflösen. Aus der nunmehr gelben Lösung fällt beim Abkühlen das Reaktionsprodukt in gelben Nadelchen größtenteils aus; es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge läßt sich der Rest des Körpers durch Zusatz von Wasser fällen. Ausbeute 90% oder mehr (ber. auf das angewandte Methon). Umkrystallisieren aus heißen Lösungsmitteln (Alkohol) ist nur bei kleinen Substanz-Mengen (etwa 0.1 g) und sehr raschem Wieder-abkühlen der Lösung ohne Se-Abscheidung durchführbar. Größere Mengen des Produktes reinigt man zweckmäßig durch Lösen in möglichst wenig Aceton bei Zimmer-Temperatur und Wieder-ausfällen mit Wasser. Das Anhydro-dimethon-selenoxyd sieht in feinsten Verteilung rein gelb aus. Größere Krystalle, wie man sie durch langsames Ein-

⁸⁾ Dissertat., Halle 1906.

⁹⁾ Über 4-Chlor-methon vergl. Vorländer u. Kohlmann, l. c. S. 246.

dunsten einer benzolischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält, sind bichromat-farben. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Pyridin, heißem Methanol oder Äthanol, löslich in Äther und in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und in Wasser. Sie ist nicht licht-empfindlich. Auch kann man sie unzersetzt bis zum Schmelzpunkt erhitzen. Dagegen sind ihre Lösungen gegen Temperatur-Erhöhung nicht beständig; sie trüben sich in der Wärme bald durch ausgeschiedenes Selen. In reinen Lösungen schreitet diese thermische Zersetzung nur langsam fort; so hatte eine gewogene Probe der Substanz in konz. alkohol. Lösung nach 140-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erst $\frac{2}{3}$ des darin enthaltenen Se abgespalten. Nach Zusatz von Säure erfolgt die Se-Abscheidung aus einer siedenden alkohol. Lösung dagegen so rasch und vollständig, daß wir hierauf ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Se-Gehaltes der Substanz gründen konnten. Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure löst sich Anhydro-dimethon-selenoxyd mit dunkelgelber Farbe; diese Lösung wird bei vorsichtigem Erwärmen rötlich, und beim Wieder-abkühlen kehrt die gelbe Farbe zurück.

Bringt man ein mit der Substanz beschicktes Schmelzpunkts-Röhrchen in ein auf 155° vorgewärmtes Heizbad, so schmilzt die Probe sofort klar auf; heizt man jetzt möglichst langsam weiter, so schießen (ev. beim Erschüttern des Röhrchens) Krystalle an, und die gesamte Schmelze erstarrt wieder, bevor sie erneut und endgültig bei 167° (korr.) aufschmilzt. Diese Erscheinungen lassen sich mit der gleichen Substanz-Probe nach dem Abkühlen wiederholen. Bringt man eine Probe bereits bei 145° in das Heizbad und erhitzt nun weiter, so bekommt man die erste Schmelzung meist nicht zu sehen, sondern bemerkt nur oberhalb 148° ein Sintern.

0.1926 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 0.2168 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.5002 g Sbst.: 0.1115 g Se. — 1.0000 g Sbst.: 0.2214 g Se.

C₁₆H₂₀O₄Se. Ber. C 54.08, H 5.68, Se 22.23.

Gef. „ 54.23, 54.11, „ 5.86, 5.73, „ 22.29, 22.14.

(Verbrennung im CuO-PbCrO₄-Rohr. Zur Se-Bestimmung Einwaage in möglichst wenig siedenden Alkohols unter Rückfluß-Kühlung gelöst. Auf Zusatz von etwa 1 ccm konz. Salzsäure erfolgt Abscheidung von rotem Se, das nach einigem Sieden schwarz wird und sich zusammenballt. In gleicher Weise weiterer Zusatz von Salzsäure in kleinen Portionen, bis kein rotes Se mehr auftritt. Se auf gewogenem Glasfilter abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet.)

Gefrierpunkts-Erniedrigung. 0.4890 g Sbst. in 14.76 g Benzol: 0.498°. — 0.6502 g Sbst. in 17.16 g Benzol: 0.576°. — Mol.-Gew. Ber. 355.1, gef. 342, 338.

Elementares Brom wurde in geringem Überschuß zu einer Lösung von 2 g Anhydro-dimethon-selenoxyd in möglichst wenig Methanol gegeben. Nach einigen Minuten wurde mit Wasser stark verdünnt. Hierbei fiel in weißen Flocken 4.4-Dibrom-methon aus. Identifiziert durch Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, Beilstein-Probe und Reaktion gegen KJ-Lösung. Ausbeute 42% d. Th. Auch aus den Rest-Lösungen der Se-Bestimmungen war der Dibrom-Körper in derselben Weise zu gewinnen. Aus den Mutterlaugen vom Dibrom-methon konnten nur ölige bzw. harzige Produkte gewonnen werden; anscheinend handelt es sich dabei um Gemische von Oxydations-Produkten und Halogen-Derivaten des Methons.

Selenwasserstoff (aus Al-Selenid und verd. Salzsäure) wurde im Gemisch mit H₂ durch eine Lösung von 1 g Anhydro-dimethon-selen-

oxyd in Alkohol, die sich in einem Schliffkolben unter H_2 befand, bei sorgfältigem Luft-Abschluß hindurchgeleitet. Als bald schied sich Se ab; dies war zunächst rot und kolloidal, wurde aber im Laufe eines Tages schwarz und flockig. Als von einer Einwirkung nichts mehr zu bemerken war, wurde das überschüssige H_2Se -Gas durch H_2 vertrieben und dann das Se abfiltriert und zur Wägung gebracht. Erhalten 0.1875 g Se, d. h. 85 % der für eine Reaktion zwischen 1 Mol. H_2Se und 1 Mol. Anhydro-dimethon-selenoxyd berechneten Menge. Das Filtrat, das vor der Filtration nur noch schwach gelb ausgesehen hatte, nahm bereits während des Filtrierens an der Luft die Farbe der Ausgangs-Lösung wieder an, und nach Verdunsten des Alkohols blieb reines Anhydro-dimethon-selenoxyd zurück. In einem ohne letzteren Körper, aber unter sonst völlig gleichen Verhältnissen durchgeführten blinden Versuche erfolgte keine Se-Abscheidung.

Anhydro-dimethon-selenon (II).

Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von 10 g Anhydro-dimethon-selenoxyd in der eben ausreichenden Chloroform-Menge entsteht ein dicker, gelblicher Brei infolge der Abscheidung des Selenons. Letzteres wird nach $\frac{1}{2}$ Stde. abgesaugt, mit Äther gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute 9 g. Die weitere Reinigung des Körpers wird durch seine große Zersetzlichkeit sehr erschwert. Er spaltet nämlich noch leichter Se ab als das Anhydro-dimethon-selenoxyd, z. B. tritt bereits beim Schütteln einer Chloroform-Lösung mit Wasser Trübung durch rotes Se auf. Zur Gewinnung kleiner Mengen reiner Substanz kann man die betreffende Probe in Chloroform bei Zimmer-Temperatur lösen (was ziemlich viel Lösungsmittel erfordert) und durch Zusatz von Äther wieder fällen. Das Verfahren ist gegebenenfalls zu wiederholen, bis das Chloroform-Äther-Gemisch farblos bleibt. Das Selenon ist licht-empfindlich. Eine Probe war nach 1-stdg. Belichten mit der Quarzlampe braungelb; Sonnenlicht wirkt langsamer. Aber auch nach mehrwöchigem Aufbewahren der Substanz im Dunkeln findet man sie zersetzt und rotbraun gefärbt. Lösungen des Selenons in Methanol, Äthanol, Chloroform oder Eisessig scheiden beim Erhitzen Se aus. Der Schmelzpunkt des Selenons ist nicht genau zu ermitteln, da es bei etwa 150^0 braun wird und sich zersetzt.

0.1766 g Sbst.: 0.3341 g CO_2 , 0.0878 g H_2O . — 0.2801 g Sbst.: 0.5274 g CO_2 , 0.1395 g H_2O . — 0.1943 g Sbst.: 0.0406 g Se. — 0.2205 g Sbst.: 0.0461 g Se¹⁰⁾.

$C_{16}H_{20}O_5Se$. Ber. C 51.7, H 5.4, Se 21.3.
Gef. „ 51.6, 51.4, „ 5.5, 5.5, „ 20.9, 20.9.

Reduktion: Durch eine Suspension des Selenons in Äthanol wurde solange SO_2 geleitet, bis eine goldgelbe Lösung entstanden war. Dann wurde das überschüssige SO_2 mit CO_2 unter vermindertem Druck vertrieben und durch Wasser-Zusatz Anhydro-dimethon-selenoxyd gefällt.

Selenoxychlorid und Methon.

Zu einer Lösung von 5 g Methon in 125 ccm Chloroform wurden 3 g $SeOCl_2$ gegeben. Unter fühlbarer Erwärmung färbte sich die Lösung gelb-

¹⁰⁾ Se-Bestimmung nach Bauer, B. 48, 507 [1915].

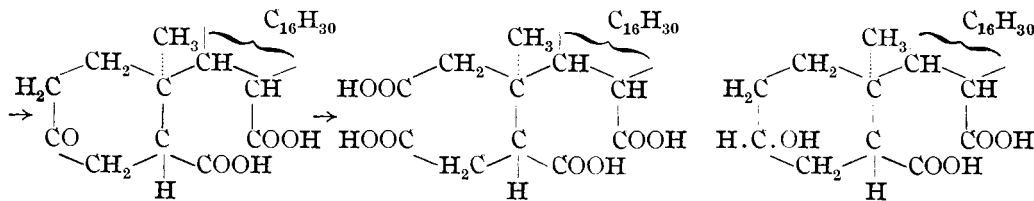
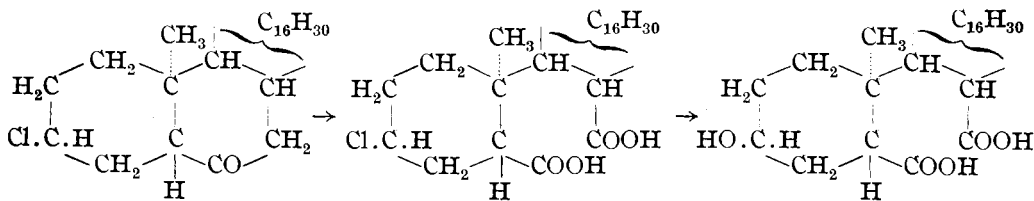
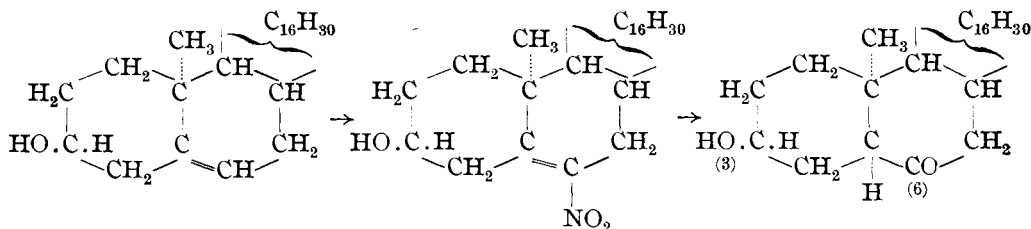
braun, Selen begann zu fallen, Wasser-Tröpfchen schieden sich aus, und HCl entwich. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. wurde das Se abfiltriert (0.85 g = 60% des Gesamt-Se), das Filtrat mit Soda-Lösung durchgeschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen; 1.4 g Anhydridimethion-selenoxyd blieben zurück. Aus der zum Waschen benutzten Soda-Lösung wurden durch starkes Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausäthern, Abdunsten des Äthers und Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser-Gemisch 3.9 g 4-Chlor-methion-Monohydrat gewonnen.

321. A. Windaus und M. Deppe: Notiz über die Tetracarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_8$ aus Cholesterin.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]
 (Eingegangen am 13. September 1933.)

In einer Arbeit aus dem Jahre 1904 haben Windaus und Stein¹⁾ das Cholesterin, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, zu einer Tetracarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_8$ abgebaut. Dieser Abbau ist wichtig, weil er beweist, daß die Hydroxylgruppe und die Doppelbindung des Cholesterins in zwei verschiedenen Ringen stehen.

Nach unseren heutigen Vorstellungen ist der Übergang des Cholesterins zu der Tetracarbonsäure durch die folgenden Formeln wiederzugeben:



¹⁾ B. 37, 3699 [1904].