

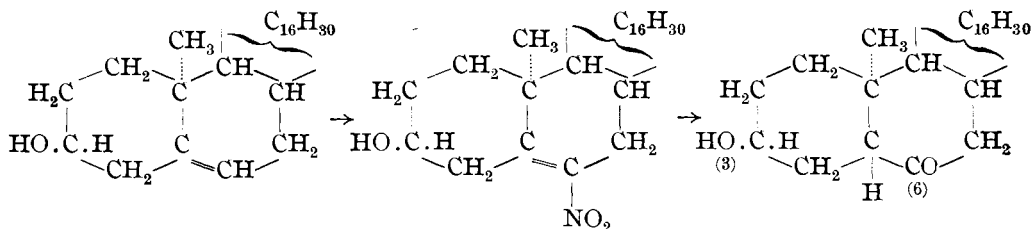
braun, Selen begann zu fallen, Wasser-Tröpfchen schieden sich aus, und HCl entwich. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. wurde das Se abfiltriert (0.85 g = 60% des Gesamt-Se), das Filtrat mit Soda-Lösung durchgeschüttelt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen; 1.4 g Anhydridmethion-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 Stein<sup>1)</sup> 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.

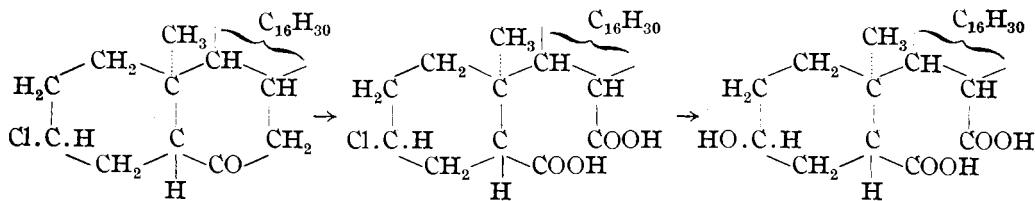
Nach unseren heutigen Vorstellungen ist der Übergang des Cholesterins zu der Tetracarbonsäure durch die folgenden Formeln wiederzugeben:



I. Cholesterin.

II. Nitro-cholesterin.

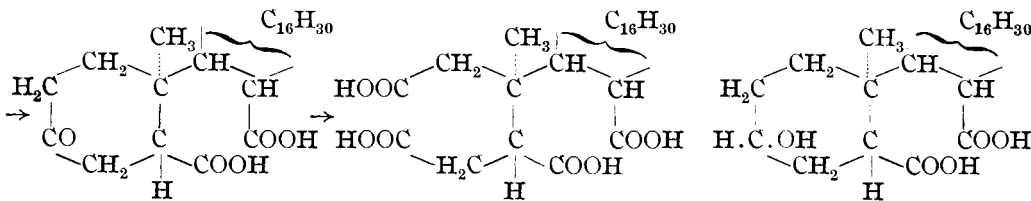
III. Cholestan-6-on-3-ol.



IV.  $\beta$ -Chlor-cholestanon.

V. Chlor- $\beta$ -dicarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{Cl}$ .

VI. Oxy- $\beta$ -dicarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_6$ .



VII. Keto-dicarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$ .

VIII. Tetracarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_8$ .

IX. Oxy- $\alpha$ -dicarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_8$ .

<sup>1)</sup> B. 37, 3699 [1904].

Im Jahre 1921 haben Windaus und v. Staden<sup>2)</sup>, ausgehend vom 6-Nitro-cholesteryl-3-chlorid eine Oxy- $\alpha$ -dicarbonsäure (IX) dargestellt, die sich von der Säure VI nur durch die Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl am Kohlenstoffatom 3 unterscheidet und dieselbe Keto-dicarbonsäure (VII) liefert wie diese.

Im Jahre 1929 haben Minovici und Vanghelovici<sup>3)</sup>, augenscheinlich ohne Kenntnis der früheren Arbeit, diese Versuche wiederholt; die Keto-dicarbonsäure VII formulieren sie als  $\beta$ -Keto-dicarbonsäure und behaupten, bei der Weiteroxydation eine Tricarbonsäure C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> erhalten zu haben; sie schreiben „l'acide tetrabasique qui se forme sans doute, est tellement instable qu'on ne peut pas l'isoler“.

In dem Bestreben, früher gemachte Fehler zu verbessern und die Formel der Tetracarbonsäure sicherzustellen, haben wir unsere alten Versuche wiederholt und wollen sogleich erwähnen, daß wir die Angaben von Minovici und Vanghelovici nicht bestätigen können. Vermutlich ist ihre angebliche Tricarbonsäure ein Gemisch von unangegriffener Keto-dicarbonsäure und Tetracarbonsäure gewesen.

Allerdings haben wir festgestellt, daß sich das vierte Carboxyl der Tetracarbonsäure mit alkohol. Kalilauge und Phenol-phthalein nicht mehr genau titrieren läßt. Wir haben darum aus der Tetracarbonsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure einen Dimethylester dargestellt; er krystallisiert in langen Nadeln, schmilzt bei 165–166° und ist in Petroläther sehr wenig löslich.

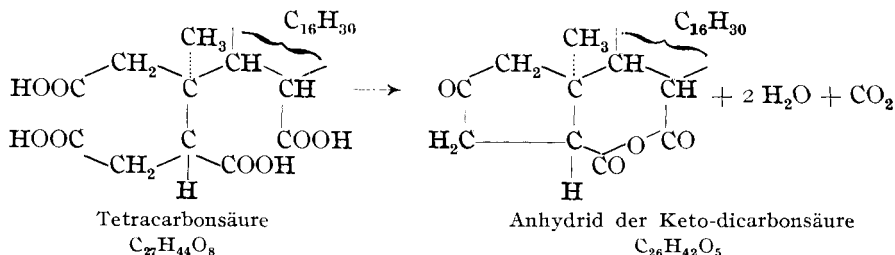
4.124 mg Sbst.: 10.020 mg CO<sub>2</sub>, 3.480 mg H<sub>2</sub>O. — 3.370 mg Sbst.: 3.050 mg AgJ.  
C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 66.36, H 9.23, OCH<sub>3</sub> 11.84.  
Gef. „ 66.25, „ 9.44, „ 11.96.

8.060 mg Sbst. verbrauchen 0.664 ccm 0.9477-n. Natronlauge.  
C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub> (zweibas.). Äquiv.-Gew. ber. 262, gef. 255.

Auch den Tetramethylester der Tetracarbonsäure haben wir dargestellt und durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Er ist amorph, gibt aber richtige Analysen Zahlen.

3.230 mg Sbst.: 8.020 mg CO<sub>2</sub>, 2.670 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 67.34, H 9.49. Gef. C 67.72, H 9.25.

Am wichtigsten ist natürlich das Verhalten der Tetracarbonsäure beim Erhitzen: Wird die Säure 30 Min. auf 175° erhitzt, spaltet sie nur 1 Mol. Wasser und kein Kohlendioxyd ab. Wird die Säure 1 Stde. auf 230° erhitzt, so spaltet sie 1 Mol. Kohlendioxyd und 2 Mol. Wasser ab. Das Reaktionsprodukt, das sich leicht isolieren läßt, ist keine Tricarbonsäure, sondern das Anhydrid einer Keto-dicarbonsäure C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>; es entsteht augenscheinlich nach folgender Gleichung:



<sup>2)</sup> B. 54, 1060 [1921].

<sup>3)</sup> C. 1930, I 2569.

Das Anhydrid krystallisiert aus Aceton in schönen Blättchen und schmilzt bei 232°.

3.525 mg Sbst.: 9.710 mg CO<sub>2</sub>, 3.060 mg H<sub>2</sub>O.

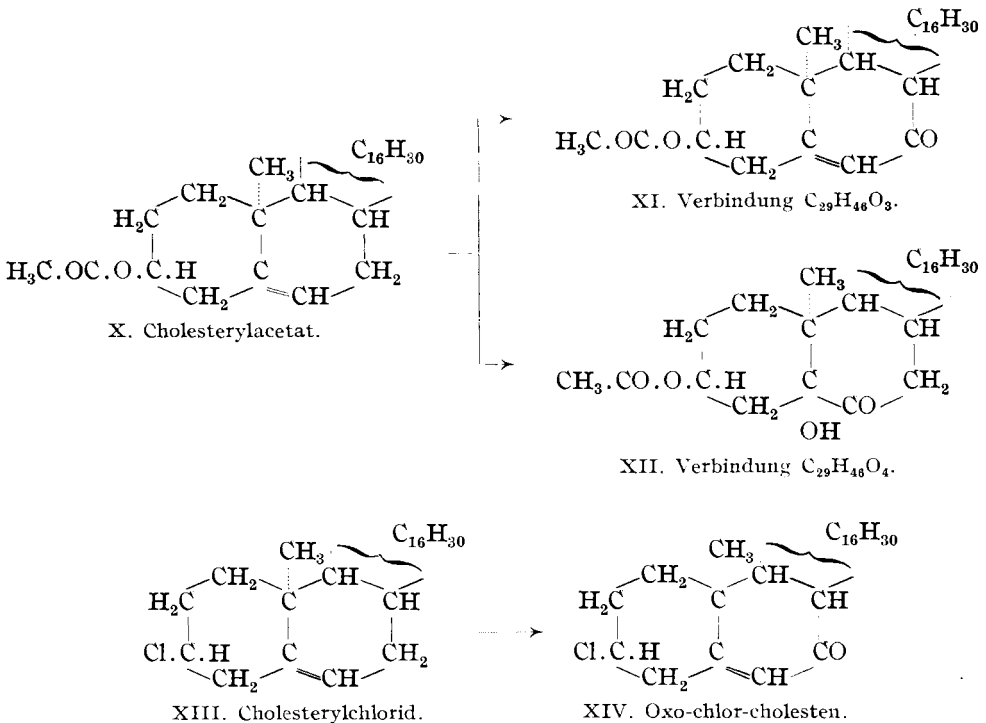
C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.94, H 9.68. Gef. C 75.12, H 9.71.

Durch Verseifen mit Alkalien liefert das Anhydrid leicht die Keto-dicarbonensäure selbst; sie krystallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 167–168°; nach dem Schmelzen erstarrt sie wieder und besitzt dann den Schmp. 232° des Anhydrids.

4.568 mg Sbst.: 12.060 mg CO<sub>2</sub>, 3.950 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.83, H 9.74. Gef. C 71.97, H 9.67.

Zusatz: In einer anderen Arbeit haben Minovici und Vanghelovici<sup>4)</sup> die Einwirkung von Chromsäure auf Cholesterylacetat und Cholesterylchlorid behandelt. Auch hier haben sie die früher durchgeführten Untersuchungen<sup>5)</sup> nicht berücksichtigt und haben sehr unwahrscheinliche Formeln aufgestellt. In Wirklichkeit bilden sich aus dem Cholesterylacetat die beiden Verbindungen XI und XII; aus dem Cholesterylchlorid (XIII) entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure das ungesättigte Keton XIV:



<sup>4)</sup> C. 1929, I 2193.

<sup>5)</sup> Windaus u. Kirchner, B. 53, 614 [1920].