

$C_{25}H_{38}O_2$. Ber. C 64.34, H 8.21, OCH_3 , 19.96, Mol.-Gew. 466.

Gef. C 64.26, 64.21, 64.62, 64.49, 64.36, 64.27. H 7.98, 8.00, 8.02, 8.11, 8.10, 8.09. OCH_3 , 20.38. Mol.-Gew. 422, 420.

Windaus fand C 62.53, H 8.56, OCH_3 , 21.94, Mol.-Gew. 554, 535.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt der Ester keinen Wasserstoff auf.

Oxydation des Oxy-lactons $C_{22}H_{34}O_3$ aus Tigogenin.

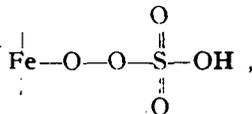
1 g Oxy-lacton $C_{22}H_{34}O_3$ wurde in 100 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1 g Chromtrioxyd in 20 ccm 80-proz. Eisessig versetzt. Es wurde 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und dann die Lösung in Wasser eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise in saure und neutrale Anteile getrennt. Aus dem sauren Anteil konnte durch Umlösen aus Eisessig + Wasser eine Säure vom Schmp. 238° erhalten werden, die sich in allen Eigenschaften mit der Lacton-dicarbonsäure von Windaus und Linsert¹⁴⁾ identisch erwies. Auch der Mono- und Diäthylester waren mit den entsprechenden Derivaten der Säure von Windaus und Linsert identisch. Aus dem neutralen Anteil wurde eine kleine Menge des Keto-lactons $C_{22}H_{32}O_3$ vom Schmp. 254° gewonnen, das wir früher durch vorsichtige Oxydation des Oxy-lactons $C_{22}H_{34}O_3$ schon erhalten hatten.

153. Alfons Krause und Gr. Szmidt: Die Bildung von Ozon und Wasserstoffperoxyd aus Metallperoxydverbindungen, die bei der Oxydation von Metallsalzen und Metalloxyden mit Kaliumpersulfat entstehen. Amorphe und krystallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXV. Mitteil. ¹⁾).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen (Polen.)
(Eingegangen am 5. März 1936.)

In der XXIII. Mitteilung²⁾ wurde über eine Eisen(III)-peroxydsulfat-Verbindung berichtet, die bei der Oxydation von Eisenverbindungen mit $K_2S_2O_8$ in der Siedehitze der schwefelsauren Lösung entstand. Infolge der dabei gleichzeitig stattfindenden Zersetzung bildete sich Ozon und zwar in quantitativ bestimmbar Mengen.

Nachdem der Chemismus dieser recht kompliziert verlaufenden Reaktionen eine befriedigende Lösung gefunden und zur Aufstellung etwa folgender Konstitutionsformel für die genannte Eisenperoxydsulfat-Verbindung geführt hatte:



erhob sich naturgemäß die Frage, ob außer Eisen auch andere Metalle zur Bildung derartiger Per-Verbindungen im System $K_2S_2O_8/H_2SO_4$ befähigt seien.

¹⁾ XXIV. Mitteil., B. 69, 656 [1936].

²⁾ A. Krause, E. Kemnitz, F. Wszyński u. J. Sawicki, B. 68, 1734 [1935].

In Fortführung unserer Versuche wurden die wichtigsten Metall- und Metalloidverbindungen einer eingehenden Prüfung unterzogen. Apparatur und Ausführung der Versuche waren dabei die gleichen wie früher. Ein Reaktionsgemisch von 3 g $K_2S_2O_8$ + 40 ccm 0.3-n. H_2SO_4 und einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Metall- und Metalloidverbindung wurde zum Sieden erhitzt und des weiteren 5 Min. destilliert. Die Vorlage war mit einer etwa $n/40$ -KJ-Lösung beschickt, und das aufgefangene Destillat wurde nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure mit $n/50$ - $Na_2S_2O_3$ zwecks Ermittlung der ausgeschiedenen Jodmenge titriert. Falls im Destillat außer Ozon noch Wasserstoffperoxyd anwesend war, trat im Laufe der Zeit weitere Jod-Ausscheidung ein, welche nach Ablauf von 20 Min. abermals titrimetrisch bestimmt wurde. Betreffend näherer Einzelheiten sei auf die XXIII. Mitteilung³⁾ verwiesen.

Die einzelnen Versuche.

Die Auswahl der einzelnen Verbindungen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, wurde so getroffen, daß in ihnen Elemente aus allen Gruppen des periodischen Systems vertreten waren, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

I. Gruppe. Kupfer: Cu-Metall, Cu_2O , $CuSO_4 + 5 H_2O$. Silber: Ag-Metall, Kolloides Ag (aus $Ag_2O + H_2O_2$), Ag_2O , Ag_2SO_4 .

II. Gruppe. Zink: $ZnSO_4 + 7 H_2O$. Cadmium: $CdCO_3$. Quecksilber: Hg_2SO_4 .

III. Gruppe. Bor: H_3BO_3 . Aluminium: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$. Thallium: $KTI(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$.

IV. Gruppe. Silicium: Na_2SiO_3 . Zinn: SnO_2 . Blei: $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Titan: $TiOSO_4$. Zirkonium: ZrO_2 , $Zr(SO_4)_2$. Thorium: $Th(SO_4)_2 \cdot aq$. Cerium: $Ce_2(SO_4)_3 \cdot aq$, $Ce(OH)_4$, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$.

V. Gruppe. Phosphor: Na_2HPO_3 , $NaPO_3$. Antimon: Sb_2O_3 , $Na_3H_2Sb_2O_7 \cdot 6 H_2O$. Wismut: $Bi_2(SO_4)_3 \cdot 3 H_2O$. Vanadium: $VOSO_4 \cdot 2 H_2O$. Tantal: Tantalsäure.

VI. Gruppe. Selen: Na_2SeO_3 . Chrom: $Cr(OH)_3$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, $K_2Cr_2O_7$. Molybdän: $MoO_3 \cdot 2 H_2O$, $5 (NH_4)_2O \cdot 12 MoO_3 \cdot 7 H_2O$. Wolfram: $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$. Uran: $UO_2(OH)_2$, $K_2SO_4 \cdot (UO_2)SO_4 \cdot aq$, $2 (NH_4)_2CO_3 \cdot (UO_2)CO_3 \cdot aq$, U_3O_8 .

VII. Gruppe. Mangan: $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$, MnO_2 , $KMnO_4$.

VIII. Gruppe. Nickel: $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$. Kobalt: $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$. Eisen: Silberferrit ($Ag_2O : Fe_2O_3 = 1 : 1.19$).

Bei der systematischen Behandlung dieser Verbindungen ergab sich jedoch, daß nur einige Metalle die Fähigkeit besitzen, analoge Peroxydsulfat-Verbindungen wie das Eisen zu bilden. Folgende Metalle waren in dieser Hinsicht ausgezeichnet und gaben den Ozon-Effekt:

Ag, Ti, Zr, Fe, Co.

Silberverbindungen lieferten außerdem noch Wasserstoffperoxyd, worauf wir weiter unten zurückkommen werden.

Auf Grund der am Eisen gemachten Erfahrungen hofften wir, besonders unter den Elementen der VIII. Gruppe des periodischen Systems ein ähnliches

³⁾ vergl. Fußnote 2.

Verhalten zu finden. In der Tat bildet Kobalt eine Peroxydverbindung, offenbar noch leichter als Eisen (Tab. 1), während Nickel unter gleichen Versuchsbedingungen negative Werte ergab.

Tabelle 1.

Der Destillierkolben enthielt 3 g $K_2S_2O_8$, 40 ccm: 0.3-n. H_2SO_4 und wechselnde Mengen $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$.

Nr.	CoSO ₄ + 7 H ₂ O im Destillierkolben in g	ccm $\frac{1}{50}$ -n. Na ₂ S ₂ O ₃		Anmerk.
		sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min.	
1	0.0005	0.54	} 0.—0.05	D ₁ V ₁
2	0.001	0.94		
3	0.002	1.21		
4	0.003	1.62		
5	0.004	1.44		
6	0.005	1.35		
7	0.006	1.21		
8	0.01	0.63		
9	0.02	0.45		
10	0.03	0.37		

Sämtliche Mengen $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ (Nr. 1—10) waren löslich.

Eine gewisse Ähnlichkeit der beiden Elemente Eisen und Kobalt ist übrigens auch bei induzierten und katalysierten Oxydationsvorgängen vielfach hervorgehoben⁴⁾ und sogar in physiologischer Beziehung gelegentlich diskutiert worden⁵⁾. Demzufolge hätte man in unserem System ein ähnliches Verhalten anderer physiologisch wichtiger Elemente, z. B. des Kupfers, erwarten sollen. Doch fielen hier die Versuche negativ aus, und zwar gleichgültig, ob Verbindungen des ein- oder zweiwertigen Kupfers verwendet wurden. Wir wollen damit keineswegs behaupten, daß Cu-Peroxyde nicht existieren; es hat nur den Anschein, daß bei der Oxydation mit $K_2S_2O_8$ diejenigen Metalle Peroxydverbindungen bzw. Ozon geben, die in saurer Lösung beständig sind und als Peroxydsulfat-Verbindungen resp. als Peroxysulfate auftreten können. Typische Beispiele dafür sind die in der Literatur bereits bekannten Peroxysulfate des Titans und des Zirkons⁶⁾. Sie entwickelten daher bei unseren Versuchen viel Ozon, wie aus Tabelle 2 u. 3 hervorgeht. Damit ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit unserer Anschauungen gegeben, welche die Bildung von Peroxydverbindungen im System $K_2S_2O_8/H_2SO_4$ betreffen.

⁴⁾ vergl. Abegg's Handb. d. anorg. Chem., Bd. IV, 3. Abt., 2. Tl. B, S. 676.

⁵⁾ vergl. E. Starkenstein, Handb. d. exp. Pharmakol., herausgeg. v. A. Heffter-W. Heubner, Bd. III, 2. Tl., S. 695.

⁶⁾ vergl. R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorgan. allgem. Chem. **223**, 387 [1935].

Tabelle 2.

Der Destillierkolben enthielt 3 g $K_2S_2O_8$, 40 ccm 0.3-n. H_2SO_4 und wechselnde Mengen $TiOSO_4$.

Nr.	$TiOSO_4$ im Destillierkolben in g	ccm $\frac{1}{50}$ -n. $Na_2S_2O_3$		Anmerk.
		sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min.	
1	0.0005	0.31	0.10	D ₁ V ₁
2	0.001	0.41	0.10	
3	0.002	0.50	0.22	
4	0.003	0.42	0.10	
5	0.005	0.45	0.08	
6	0.008	0.56	0.10	
7	0.01	0.45	0.08	
8	0.10	0.50	0.13	
9	0.50	1.20	0.08	
10	0.80	1.33	0.08	

$TiOSO_4$ -Mengen > 0.10 g waren nicht völlig löslich.

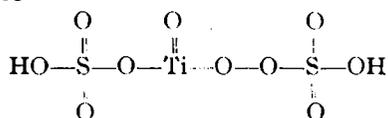
Tabelle 3.

Der Destillierkolben enthielt 3 g $K_2S_2O_8$, 40 ccm 0.3-n. H_2SO_4 und wechselnde Mengen $Zr(SO_4)_2$.

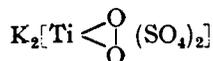
Nr.	$Zr(SO_4)_2$ im Destillierkolben in g	ccm $\frac{1}{50}$ -n. $Na_2S_2O_3$		Anmerk.
		sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min.	
1	0.0005	0.05	0.00	D ₁ V ₁
2	0.01	0.05		
3	0.05	0.12		
4	0.20	0.27		
5	0.40	0.45		
6	0.60	0.63		
7	0.80	0.85		
8	1.00	1.32		

$Zr(SO_4)_2$ -Mengen > 0.80 g waren nicht völlig löslich.

Andererseits wird in diesem Zusammenhang das negative Verhalten der meisten Elemente verständlich, wie z. B. des Cers, des Chroms und des Urans, welche, wie schon beim Kupfer besprochen wurde, offenbar keine Peroxy-sulfate zu bilden imstande sind. Es ist aber auch möglich, daß diese Elemente an der katalytischen Zersetzung des O_3 und H_2O_2 so stark beteiligt sind, daß der Nachweis der evtl. entstandenen Per-Verbindungen nicht gelingt. Die Struktur der existenzfähigen Peroxy-sulfat-Verbindungen bzw. Peroxysulfate möchten wir ähnlich der Caroschen bzw. der Perschwefelsäure so formulieren, wie wir es bereits beim Eisen getan haben (S. 805). Faßt man die Perschwefelsäure ($H_2S_2O_8$) als eine Per-Isopolysäure auf, so lassen sich die erwähnten Metallperoxyd-Sulfatverbindungen als Per-Heteropolysäuren wiedergeben. Unsere Formel für die Per-Titanschwefelsäure



stimmt übrigens überein mit der von Schwarz⁷⁾ angegebenen komplex-chemischen Formulierung des entsprechenden Kaliumsalzes:



Unerwartet hohe Ozon-Effekte wurden bei der Einwirkung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf ein Silberferrit⁸⁾ in 0.3-n. H_2SO_4 erzielt, wie aus Tabelle 4 hervorgeht. Es ist dies die größte Ozonmenge, die bisher auf diesem Wege gewonnen wurde. Wie sich die verschiedenen Silberferrite im einzelnen verhalten, soll in einer weiteren Untersuchung ausführlicher behandelt werden. Diese Körper verdienen dadurch Interesse, daß sie Verbindungen zweier „tätiger“ Elemente sind, wobei sich die Frage aufdrängt, ob dieselben in irgendwelcher Beziehung zu den Mischkatalysatoren stehen.

Tabelle 4.

Der Destillierkolben enthielt 3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 40 ccm 0.3-n. H_2SO_4 und wechselnde Mengen Silberferrit.

Nr.	Silberferrit im Destillierkolben in g	ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Anmerk.
		sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min.	
1	0.002	2.70	0.00	D ₁ V ₁
2	0.010	3.56		
3	0.015	3.49		
4	0.020	3.51		
5	0.050	2.75		
6	0.100	2.43		

Sämtliche Silberferritmengen waren löslich.

Damit kommen wir zu der Beschreibung des Silbers und seiner Verbindungen. Die einfachen Verbindungen (Ag_2O und Ag_2SO_4) zeigten insofern ein abweichendes Verhalten, als sie viel Wasserstoffperoxyd entwickelten, was andere Metallverbindungen unmittelbar nicht vermögen. Es wurde seinerzeit erwogen⁹⁾, daß auch die Per-Ferrischwefelsäure offenbar unter H_2O_2 -Bildung zerfallen bzw. verseift werden könnte, daß aber das entstehende Wasserstoffperoxyd auf das verbliebene, überschüssige $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ unter Sauerstoff- und Ozon-Bildung reduzierend wirkt. Wenn nun bei der Einwirkung von Silberverbindungen H_2O_2 quantitativ nachgewiesen werden konnte, so ist das wahrscheinlich auf die Bildung übermäßig großer H_2O_2 -Mengen zurückzuführen, was auf eine Reaktion katalytischen Charakters hindeutet. Es entsteht offenbar Silberperoxyd, Ag_2O_2 (oder ähnlich), welches unter H_2O_2 -Abgabe zerfällt und dann von neuem durch oxydatives Eingreifen des $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nachgebildet wird. Beim Erhitzen des Ag_2SO_4 -haltigen Reaktionsgemisches wurde im Destillierkolben anfangs immer Dunkelfärbung beobachtet, die später in ein helles Gelb überging. Die Bildung einer Silberperoxydverbindung bei der Einwirkung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wurde unter etwas anderen Versuchsbedingungen schon im Jahre 1905 von Kempf¹⁰⁾ beobachtet und später von

⁷⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, l. c.

⁸⁾ Mehrere Präparate eines Silberferrits von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1.19$.

⁹⁾ vergl. Fußnote 2.

¹⁰⁾ R. Kempf, B. 88, 3963 [1905].

Travers¹¹⁾ bestätigt, ohne jedoch dabei Wasserstoffperoxyd nachweisen zu können. — Silbermetall gab bei unseren Versuchen nur Ozon. Man vergleiche hierzu die Tabelle 5.

Tabelle 5.

Der Destillierkolben enthielt 3 g $K_2S_2O_8$, 40 ccm 0.3-n. H_2SO_4 und wechselnde Mengen Silbermetall bzw. Silberverbindungen.

Nr.	Silber bzw. Silberverbindung im Destillierkolben in g	ccm $\frac{1}{80}$ -n. $Na_2S_2O_3$		Anmerkungen	
		sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min.		
1	0 (Blindversuch)	0—0.05	0		
2	0.0004	0.45	} 0 -0.05	D ₁ V ₁ . Die Silberblech-Oberfläche wird matt und weiß	
3	0.002	0.63			
4	0.005	0.63			
5	0.008	0.54			
6	0.050	0.20			
7	0.0001	0.45	} 0 -0.05	D ₁ V ₁	
8	0.0002	0.63			
9	0.0005	0.56			
10	0.001	0.58			
11	0.002	0.37			
12	0.020	0.20			0.16
13	0.050	0.20			0.54
14	0.100	0.20	0.60		
15	0.0001	0.37	} 0	D ₁ V ₁	
16	0.0004	0.50			
17	0.002	0.27			
18	0.020	0.22			0.05
19	0.050	0.20			0.31
20	0.100	0.20			0.60
21	0.150	0.20			0.68
22	0.01	0.22	0.27	D ₁ V ₁ . Die siedenden Lösungen schäumen stark	
23	0.03	0.22	0.54		
24	0.05	0.22	0.58		
25	0.07	0.22	0.63		
26	0.15	0.22	0.85		
27	0.30	0.22	0.80		

Folgende Mengen Silber bzw. Silberverbindungen waren nicht völlig löslich: Nr. 3, 4, 5, 6, Nr. 14, Nr. 27.

In diesem Zusammenhang sei noch kurz auf das Verhalten des Mangans hingewiesen. Verwendet man $KMnO_4$ mit $K_2S_2O_8$ und 0.3-n. H_2SO_4 im Reaktionsgemisch, so findet Reduktion zu MnO_2 statt; desgleichen gelangt man

¹¹⁾ A. Travers, Bull. Soc. Chim. France **37**, 464 [1925]; vergl. ferner E. Mulder, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **22**, 405 [1903]; P. C. Austin, Journ. chem. Soc. London **99**, 262 [1911]; G. I. Higson, Journ. chem. Soc. London **119**, 2048 [1921]; D. M. Yost, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 152 [1926]; G. R. Lévi u. A. Quilico, Gazz. chim. Ital. **54**, 598 [1924].

vom MnSO_4 aus zu MnO_2 , und zwar, wie es scheint, über HMnO_4 . Es ist möglich, daß auch hier (in beiden Fällen) $\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ entsteht, jedoch infolge Reduktionswirkungen auf das KMnO_4 (bzw. HMnO_4) verbraucht oder auch katalytisch zersetzt wird. Der quantitative Nachweis des H_2O_2 und des O_3 gelang nach der gehandhabten Methode nicht.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an unsere früheren Beobachtungen über die Bildung von Ozon und einer Eisen(III)-peroxydsulfat-Verbindung im System $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4$ wurden die wichtigsten Metall- und Metalloidverbindungen unter gleichen Gesichtspunkten untersucht.

Es zeigte sich, daß nur einige Metalle befähigt sind, Ozon zu entwickeln bzw. analoge Peroxydsulfat-Verbindungen wie das Eisen zu bilden, und zwar solche, die offenbar in schwefelsaurer Lösung auftreten können und am besten als Per-Heteropolysäuren aufgefaßt werden.

Es wurde die Existenz folgender Per-Heteropolysäuren durch den Ozon-Effekt nachgewiesen:

Per-Ferrischwefelsäure, Per-Kobaltischwefelsäure, Per-Titan(IV)-schwefelsäure, Per-Zirkon(IV)-schwefelsäure.

Über die Struktur derselben sind im Text nähere Angaben zu finden.

Unerwartet hohe Ozon-Effekte wurden bei der Oxydation eines Silberferrits mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 0.3-n. H_2SO_4 erzielt.

Die einfachen Silberverbindungen (Ag_2O und Ag_2SO_4) lieferten außerdem noch viel H_2O_2 , was auf eine Reaktion katalytischen Charakters hindeutet, welche mit der Bildung von Silberperoxyd (Ag_2O_2), dessen Zersetzung und Neubildung zusammenhängen dürfte.

Silbermetall ergab nur Ozon unter sonst gleichen Versuchsbedingungen.

Andrerseits spielen in den genannten Systemen auch solche katalytische Einflüsse eine Rolle, die die Zersetzung des Ozons und Wasserstoffperoxyds befördern, was sowohl durch die vorhandenen Ionen als auch durch die aktive Oberfläche bzw. die aktiven Stellen der an den Reaktionen beteiligten festen Substrate in verschiedenem Maße hervorgerufen sein kann.

154. Arnulf Soltys und Kurt Wallenfels: Über das Solanin und Solanidin.

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität Graz, Vorstand Prof. Dr. Hans Lieb.]
(Eingegangen am 9. März 1936.)

Aus *Solanum tuberosum* wurden bisher folgende Alkaloide bzw. Glykoalkaloide gewonnen: Solanin, Solanein, Solanidin, Solanthren. Um das Verhältnis dieser Stoffe zueinander aufzuklären, haben wir 120 kg Kartoffel-Keime auf die genannten Stoffe verarbeitet. Dabei wurde das besondere Augenmerk darauf gerichtet, ob das in der Literatur mehrfach als „amorphe Base“ bezeichnete Solanein kristallisiert zu erhalten ist; zugleich wurde die Frage geprüft, ob in dem Solanein das vermutete Glucosid des „neuen Alkaloids“, Solanthren, zu suchen ist.