

Nach 6 Tagen waren 300 ccm Destillat gebildet. Zur Neutralisation verbrauchte dasselbe 14 ccm n_{10} -Natronlauge, entspr. 0.084 g Essigsäure. Die alkalische Lösung wurde eingedampft. Der Rückstand zeigte eine intensive Kakodyl-Reaktion. Mit der entsprechenden Menge salzsauren Anilins, im Bombenrohr auf 305° erhitzt, ergab er Acetanilid, Schmp. 114°.

Adipinsäure aus Cyclopentanon, Kohlendioxyd und Wasser: In ein Bombenrohr, das mit 1.4 g Cyclopentanon und 1.4 g Natriumbicarbonat beschickt war, wurde ein Gläschen mit 1.0 g Eisessig eingeführt. Das zugeschmolzene Rohr wurde nach dem Vermischen des Inhalts 24 Stdn. auf 330° erhitzt. Der Inhalt wurde mit Alkali aufgenommen und zur Entfernung der Neutralbestandteile mehrmals ausgeäthert. Dann wurde angesäuert und mit Äther extrahiert; nach dem Abdestillieren des Äthers wurde aus Toluol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle stimmten in Löslichkeit und Aussehen mit Adipinsäure völlig überein; Schmp. 147°.

155. Eugen Kuhr: Die Sulfurierung von Cholestenon als 1,4-Addition.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

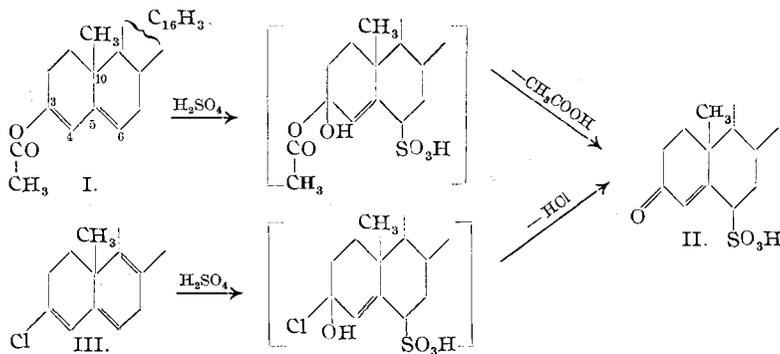
(Eingegangen am 2. März 1939.)

Bei der Behandlung des Cholestenons in Essigsäure-anhydrid mit einem Mol. Schwefelsäure bildet sich nach früheren Untersuchungen¹⁾ in fast quantitativer Ausbeute die Cholestenon-sulfonsäure-(6) (II).

Man hätte erwarten sollen, daß die Sulfonsäuregruppe in Nachbarstellung zur Ketogruppe oder aber an die Doppelbindung getreten wäre. Einen ersten Anhalt über den Mechanismus der Addition lieferte die Beobachtung, daß bei der Sulfurierung des Cholestenon-enolacetats in ebenso guter Ausbeute dieselbe Sulfonsäure erhalten wurde wie aus dem Cholestenon. Es erfolgt hier also unter Bedingungen, die an sich eine Enolacetatbildung begünstigen²⁾, eine Abspaltung von Essigsäure.

Dies läßt sich nur über folgenden Mechanismus erklären:

Das Enolacetat des Cholestenons hat die Konstitution I. Nur mit dieser Lage der Doppelbindungen stimmt das Absorptionsspektrum mit dem Maximum bei etwa 240 $m\mu$ überein³⁾.



¹⁾ A. 532, 67 [1937].

²⁾ vergl. die Bildung des 2-Brom-cholestanonenol-acetats A. 532, 67 [1937].

³⁾ B. 70, 2128 [1937].

Eine Lage der Doppelbindungen von 2 nach 3 und von 4 nach 5 würde eine viel langwelligere Absorption bedingen.

Bei der Sulfurierung tritt nun der SO_3H -Rest an C_6 und die OH-Gruppe an C_3 . Es erfolgt augenblicklich Abspaltung der Essigsäure.

Nach dieser Beobachtung wurde zur Erhärtung der Vorstellung auch das 3-Chlor-cholestadien (III) sulfuriert. Es lieferte in augenblicklicher Reaktion unter Abspaltung von Chlorwasserstoff die Cholestenon-sulfonsäure-(6). Auch hier bleibt nur eine 1.4-Addition zur Erklärung übrig.

Wegen des vollkommen gleichartigen Verlaufs dieser Sulfurierungen darf man annehmen, daß beim Cholestenon die Sulfurierung in der Enolform erfolgt. Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Cholesterylen. Hier erfolgt die Sulfurierung schwierig und wegen der energischeren Reaktionsbedingungen unter verschiedenen Oxydationserscheinungen in schlechter Ausbeute. Wahrscheinlich findet dabei eine direkte Substitution an C_6 statt.

Beschreibung der Versuche.

Das Cholestenon-enolacetat (Schmp. 78—80°, gibt mit Cholestenon eine Schmp.-Erniedrigung auf 65°) und das 3-Chlor-cholestadien (Schmp. 59—61°) wurden nach Ruzicka⁴⁾ dargestellt und, wie beim Cholestenon²⁾ beschrieben, sulfuriert.

Die krystallisierte Sulfonsäure wurde auf einer Glasfritte abgeseugt, mit Eisessig gewaschen, im Vak. über Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet und als Rohprodukt in ätherischer Aufschwemmung unter Eiskühlung mit Diazomethan verestert. Der Ester, der aus Äther umkrystallisiert wurde, schmolz bei 149—150° und gab mit dem aus Cholestenon bereiteten keine Depression.

Analyse des 3-Chlor-cholestadiens. 4.806 mg Sbst.: 14.180 mg CO_2 , 4.540 mg H_2O .—13.677 mg Sbst.: 4.870 mg AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{Cl}$. Ber. C 80.43, H 10.76, Cl 8.81.

Gef. „ 80.48, „ 10.57, „ 8.81.

Analyse des aus obigem 3-Chlor-cholestadien dargestellten Cholestenonsulfonsulfonsäure-methylesters. 4.730 mg Sbst.: 12.185 mg CO_2 , 4.030 mg H_2O . — 13.319 mg Sbst.: 6.570 mg BaSO_4 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 70.23, H 9.70, S 6.69.

Gef. „ 70.30, „ 9.53, „ 6.78.

156. Eugen Kuhr: Über die Äquivalentleitfähigkeit des Natriumsalzes der Cholestenonsulfonsäure*).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 2. März 1939.)

Diese Arbeit wird vom Verfasser nicht weiter verfolgt. Sie wird nur veröffentlicht, um die Fachgenossen auf ein Mittel für ihre Messungen hinzuweisen, bei dem einige der ungeheuren Schwierigkeiten, wie sie die Reindarstellung des Ausgangsmaterials und die hohe Viscosität konzentrierter Seifenlösungen bei normaler Temperatur bieten, beseitigt sind.

Um den kolloidalen bzw. semikolloidalen Charakter der wäßrigen Lösung des sulfonsauren Salzes genauer festzulegen, wurde die Äquivalent-

⁴⁾ Helv. chim. Acta **19**, 808 [1936].

*) vergl. die erste Veröffentlichung über die Cholestenonsulfonsäure A. **532**, 52 [1937].