

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 abgesaugt, 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 Cholestenonsulfonsäure-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.)

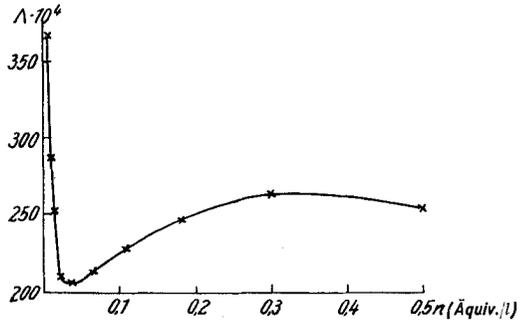
Diese Arbeit wird vom Verfasser nicht weiter verfolgt. Sie wird nur veröffentlicht, um die Fachgenossen auf ein Mittel für ihre Messungen hinzuweisen, bei dem einige der ungeheuren Schwierigkeiten, wie sie die Reindarstellung des Ausgangsmaterials und die hohe Viscosität konzentrierter Seifenlösungen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

leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt, und zwar von 0.500-*n.* bis zu 0.00302-*n.* Lösung. Bei Seifenlösungen¹⁾ und bei der Cetylsulfonsäure²⁾ wird ein ausgesprochenes Minimum der Leitfähigkeit in einem gewissen Konzentrationsintervall durchlaufen. Da das Molekül der Cholestenonsulfonsäure alle Vorbedingungen für eine Seife erfüllt (an dem einen Ende die lange, hydrophobe Kohlenwasserstoffkette mit dem hydrierten Ringsystem, am andern die hydrophile Keto- und Sulfonsäuregruppe), ließ sich ein ähnlicher Kurvenverlauf vermuten. In der Tat nimmt die Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Konzentration zunächst stark ab, um zwischen 0.02- und 0.04-*n.* Lösung durch ein Minimum zu gehen und zwischen 0.2- und 0.4-*n.* Lösung ein flaches Maximum zu durchlaufen und dann langsam weiter abzufallen.



Abbild. 1. Äquivalentleitfähigkeit des Na-Salzes der Cholestenonsulfonsäure.

In großer Verdünnung verhält sich also das Salz der Cholestenonsulfonsäure wie ein normaler Elektrolyt, bei höheren Konzentrationen tritt der kolloidale Charakter stärker hervor. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tafel 1 und Abbild. 1.

In großer Verdünnung verhält sich also das Salz der Cholestenonsulfonsäure wie ein normaler Elektrolyt, bei höheren Konzentrationen tritt der kolloidale Charakter stärker hervor. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tafel 1 und Abbild. 1.

Tafel 1.

Äquivalentleitfähigkeit des Na-Salzes der Cholestenonsulfonsäure.

<i>n</i> Äquivall/l	g Säure in 25 ccm	g Na-Salz in 25 ccm	t °C	W in Ω	$\kappa = C/W$ C = 0.0737	$\Lambda = \kappa/c$ c = Mol/l
0.500	5.805	6.083	19.60	5.8	0.01271	0.02542
0.300	3.483	3.650	„	9.3	0.007925	0.02642
0.180	2.090	2.187	„	16.7	0.004413	0.02452
0.108	1.254	1.316	„	30.0	0.002457	0.02275
0.0648	0.752	0.789	„	53.3	0.001383	0.02131
0.0389	0.451	0.473	„	91.5	0.0008055	0.02071
0.0233	0.271	0.283	„	149.8	0.0004920	0.02112
0.0140	0.163	0.170	„	231.5	0.0003184	0.02274
0.00840	0.0978	0.102	„	304.5	0.0002420	0.02881
0.00504	0.0587	0.0613	„	398.0	0.0001852	0.03674
0.00302	0.0352	0.0368	„	506.0	0.0001457	0.04823
	H ₂ O		19.35	11000	$\sim 7 \cdot 10^{-6}$	

Beschreibung der Versuche.

Der Apparat war so gebaut, daß möglichst wenig Flüssigkeit zur Messung gebraucht wurde. Zwei Platinelektroden von 2 cm Durchmesser waren auf Glas aufgeschmolzen und mit Glasstegen im Abstand von etwa 2.5 mm gehalten. Der cylindrische Apparat wurde in ein cylindrisches Gefäß gestellt und die Elektroden frisch platinert. Über eine Brücken-

¹⁾ McBain, Journ. chem. Soc. London **121**, 621 [1922].

²⁾ Norris, Journ. chem. Soc. London **121**, 2161 [1922].

schaltung wurde eine Wechselspannung angelegt und der Ausschlag des Millivoltmeters mittels einer Walzenbrücke auf Null gebracht (der Wechselstrom zum Millivoltmeter wurde in Gleichstrom verwandelt). Die Widerstandskapazität des Gefäßes wurde mit 0.02-*n*.KCl-Lösung bestimmt zu 0.0734 vor den Messungen und zu 0.0740 nach den Messungen. Im Mittel also $C=0.0737$. Die Änderung betrug somit noch nicht 1%. Die Temperatur wurde während der Messungen auf 0.01—0.02° konstant gehalten.

Es wurden 5.805 g reine krystalline Cholestenonsulfonsäure in einen 25 ccm Meßkolben gefüllt, mit etwa 15 ccm Wasser zu einem zähen Brei verrührt und mit der ber. Menge 2-*n*.Natronlauge (6.25 ccm) versetzt. Dabei wurde die Neutralität gegen Lackmus geprüft, die genau erreicht wurde, als die berechnete Menge Natronlauge zugegeben war. Es wurde auf 25 ccm aufgefüllt und gut vermischt. Es lag dann eine gelbliche, dickflüssige, klare Lösung vor, die stark schäumte. Die Luftbläschen stiegen jedoch immer schnell an die Oberfläche. Von 0.1-*n*.Lösung an lagen farblose wasserklare Flüssigkeiten vor. Von den 25 ccm wurden jeweils 10 ccm herausgenommen und der Rest wieder auf 25 ccm aufgefüllt. So wurden die in der Tafel angegebenen Konzentrationen erhalten. Zu einer Messung wurden 4 ccm Lösung gebraucht. Die restlichen 6 ccm wurden zum Spülen des Gefäßes benutzt. Bis zur 0.06-*n*.Lösung wurden die Widerstände auf etwa 1% genau bestimmt. Bei den verdünnteren Lösungen war die Genauigkeit besser als 0.5%.

Die freie Säure wurde nicht gemessen, weil sich zeigte, daß ihre Leitfähigkeit bei 0.02-*n*.Lösung etwa 5-mal größer war als die des Na-Salzes. Bei hohen Konzentrationen wären die Widerstände zu klein geworden und die Messung deshalb zu ungenau. Die Meßergebnisse finden sich in Tafel 1 und Abbild. 1.

157. Burckhardt Helferich und Erich Günther: Nachtrag zu unserer Arbeit „Darstellung von Jodverbindungen der Sterine aus Sterin-alkoholen *)“.

[Aus d. Chem. Laborat. der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. März 1939.)

Hr. Prof. Heilbron, London, hat freundlicher Weise darauf aufmerksam gemacht daß er das Cholesteryl-jodid schon vor einiger Zeit (nach einer anderen Methode) dargestellt und beschrieben hat (Journ. chem Soc. London 1936, 910).

*) B. 72, 338 [1939].

Berichtigungen.

Jahrg. 72 [1938], Heft 2, S. 327, Fußnote*), lies „Franz. Pat. Nr. 894893“ statt „Franz. Pat. Nr. 828893“. Ebenda, Heft 3, S. 535, 82 mm v. o. ist hinter den Worten „in Einklang gebracht worden“ als Fußnote anzufügen: „P. W. Schenk u. H. Platz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 222, 177 [1935]“; S. 541, 72 mm v. o. lies: „Bei etwa 20° beträgt sie beim As 10 bzw. 70 Sekunden“. statt: „Bei etwa 20° beträgt sie 10 bzw. 70 Min.“.