

Choleinsäuren aliphatischer Kohlenwasserstoffe

V. Mitteilung über Choleinsäuren¹⁾

Von **Heinrich Rheinboldt**

Experimentell mitbearbeitet von **Paula Braun, Else Flume,
Otto König und Albert Lauber**

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1939)

Bereits im Jahre 1929 haben wir darauf hingewiesen, daß selbst gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Desoxycholsäure und Apocholsäure Molekülverbindungen vom Typus der Choleinsäuren liefern, und eine ausführlichere Mitteilung darüber in Aussicht gestellt²⁾. Diese Tatsache ist überraschend und besonderer Beachtung wert, da man bisher Verbindungen von Paraffinkohlenwasserstoffen mit anderen organischen Molekülen nur in einem einzigen Spezialfalle kannte und gewohnt war, die Abneigung der Paraffine zur Bildung organischer Molekülverbindungen auf deren mangelhafte Fähigkeit zur Betätigung von Restvalenzen zurückzuführen.

Der erwähnte Spezialfall betrifft das Triphenylmethyl, von dem M. Gomberg, nachdem er bereits 1905 die Verbindungsfähigkeit mit einem Bestandteil des Petroläthers (Sdp. 80—90°) beobachtet hatte³⁾, im Jahre 1915 Additionsverbindungen mit Heptan, Octan, Decan, Cyclohexan und Methylcyclohexan dar-

¹⁾ I. Mitt.: Liebigs Ann. Chem. **451**, 256 (1927); C. **1927**, I, 1569; II. Mitt.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **180**, 180 (1929); C. **1929**, I, 2060; III. Mitt.: Liebigs Ann. Chem. **473**, 249 (1929); C. **1929**, II, 1650; IV. Mitt.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **184**, 219 (1929); C. **1930**, I, 1310.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **473**, 253 (1929), Anm. 1; C. **1929**, II, 1650.

³⁾ M. Gomberg u. L. H. Cone, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1338 (1905).

stellen konnte, während mit Hexan keine Molekülverbindung zu erhalten war¹⁾. Decan gab manchmal, nicht immer reproduzierbar, eine äquimolare Verbindung mit Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$, $C_{10}H_{22}$, während daneben in geringerer Menge wahrscheinlich die Verbindung $(R_3C)_2$, $C_{10}H_{22}$ entstand, welche Zusammensetzung auch den Molekülverbindungen der beiden Cycloparaffine zukommt. Die Auffindung dieser Molekülverbindungen wurde als so einzigartig betrachtet, daß z. B. P. Pfeiffer²⁾ hierzu bemerkt: „Wir haben also im Triphenylmethyl ein Mittel an der Hand, um in organischen Verbindungen kleinste freie Affinitätsbeträge nachzuweisen“.

Demgegenüber vereinigen sich alle von uns untersuchten höheren Paraffinkohlenwasserstoffe leicht mit Desoxy- und Apocholsäure zu krystallisierten Molekülverbindungen, für deren Zusammensetzung die bei anderen Verbindungen der aliphatischen Reihe charakteristischen hohen Koordinationszahlen 6 und 8 maßgebend sind. Die Schmelzpunkte der präparativ dargestellten Verbindungen der beiden Gallensäuren mit n-Undecan bis n-Hexadecan liegen durchweg erheblich oberhalb deren der Komponenten, steigen mit wachsender Kohlenstoff-

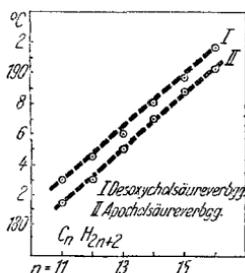


Abb. 1. Schmelzpunkte d. Paraffin-Choleinsäuren

zahl der Paraffine an und ordnen sich ziemlich regelmäßig zu einer normal ansteigenden Geraden (Abb. 1). Außerdem haben wir mittels unserer Auftau-Schmelzmethode³⁾ die Zustandsdiagramme von Desoxy- und Apocholsäure mit n-Pentatriacontan und n-Tritetracontan untersucht. Diese Zustandsdiagramme sind alle charakterisiert durch eine ausgedehnte Mischungslücke, innerhalb deren eine zu zwei nicht mischbaren flüssigen Schichten schmelzende Verbindung beider Komponenten liegt, auf deren stöchiometrische Zusammensetzung 8:1

¹⁾ M. Gomberg u. C. S. Schoepfle, J. Amer. chem. Soc. 37, 2569 (1915); C. 1916, I, 470.

²⁾ P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“, 2. Aufl. Stuttgart 1927, S. 378.

³⁾ H. Rheinboldt, K. Hennig u. M. Kircheisen, J. prakt. Chem. [2] 111, 242 (1925); 112, 187 (1926); 113, 199, 348 (1926).

der Verlauf der Auftaukurven hinweist¹⁾ (vgl. die Abb. 2, 3, 4, 5). Es ist bemerkenswert, daß auch bei diesen hochmolekularen Kohlenwasserstoffen das Verbindungsverhältnis 1:8 nicht überschritten wird. Die Schmelzpunkte dieser letzteren Choleinsäuren ordnen sich nicht mehr in die Gerade, welche die Schmelzpunkte der niederen Homologen verbindet, ein; vielleicht liegen die Punkte der kritischen Lösungstemperatur, die sich nicht feststellen ließen, in der Verlängerung dieser Geraden

Um zu prüfen, ob solche hochmolekularen Paraffine sich vielleicht auch mit Pikrinsäure zu vereinigen vermögen, haben wir das System Pikrinsäure:Tritetracontan untersucht, aber keine Verbindungsbildung feststellen können (Abb. 6); die Komponenten sind im geschmolzenen Zustande so gut wie unlöslich ineinander und das Auftau-Schmelzdiagramm unterscheidet sich charakteristisch von den vorerwähnten²⁾. Die Molekülverbindungen der Paraffinkohlenwasserstoffe mit den beiden Gallensäuren bleiben also einzig in ihrer Art und ihre Existenz ist ein neuer Hinweis darauf, daß das Rätsel der Choleinsäuren noch weit von seiner Lösung entfernt ist.

Diesen Choleinsäuren reiner Paraffinkohlenwasserstoffe schließen wir in dieser Mitteilung an die Verbindungen: n-Hexadecylbenzol-Desoxycholsäure (1:8) und p-Oxyphenyl-n-octadecan-Apocholsäure (1:8), welch letzteres System im Auftau-Schmelzdiagramm eine ausgesprochene Mittelkurve aufweist, die der Verbindung zukommt (Abb. 7).

Über Choleinsäuren mit Kohlenwasserstoffen der cycloaliphatischen und aromatischen Reihe werden wir später berichten.

¹⁾ Diese Systeme entsprechen dem Typ II, den wir in unserer 2. Mitt. über „Auftau-Schmelzdiagramme“ behandelt haben; J. prakt. Chem. [2] **112**, 189, 193 ff. (1926). — Es sei erwähnt, daß auch die Zustandsdiagramme der binären Systeme der beiden Gallensäuren mit höheren Ketonen (Lauron, Myriston, Palmiton, Stearon usw.) demselben Typus angehören; hier bot sich zudem die Möglichkeit einer Kontrolle durch direkte Analyse der auf präparativem Wege dargestellten Choleinsäuren, vgl. Angew. Chem. **37**, 834 (1924). Auch die Systeme mit Tripalmitin und Tristearin gehören zu demselben Typ, der bisher bei organischen Systemen selten beobachtet worden waren.

²⁾ Dieses Auftau-Schmelzdiagramm entspricht dem von uns in diesem Journal [2] **112**, 192 (1926) behandelten Beispiel.

Dagegen seien im Anschluß an die Choleinsäuren der Paraffinkohlenwasserstoffe aus der Reihe der Olefine die Choleinsäuren von Ceten (1:8) und n-Heptacosen-(13) (1:8) mitgeteilt.

Nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht der untersuchten Verbindungen:

| Von | Choleinsäuren | |
|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| | u. Desoxycholsäure Schmp. in ° C | u. Apocholsäure Schmp. in ° C |
| n-Undecan | 1:6 183 | 181,5 |
| n-Dodecan | 184—185 | 183 |
| n-Tridecan | 186 | 185 |
| n-Tetradecan | 188 | 187 |
| n-Pentadecan | 1:8 189,5—190 | 188,5—189 |
| n-Hexadecan | 1:8 191,5—192 | 1:8 190—190,5 |
| n-Pentatriacontan | 1:8 etwa 201,5 | 1:8 etwa 194 |
| n-Tritetracontan | 1:8 etwa 201 | 1:8 etwa 195 |
| n-Hexadecen-(1) | 1:8 190 | 1:8 189,5—190 |
| n-Heptacosen-(13) | 1:8 195,5—196,5 | 1:8 194 |
| n-Hexadecyl-benzol | 1:8 189—189,5 | — |
| p-Oxyphenyl-n-octadecan | — | 1:8 171 |

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert

Der Verfasser ist zu aufrichtigem Danke verbunden Herrn Prof. Dr. Adolf Grün, zur Zeit Chefchemiker der Georg Schicht A.-G. Aussig, für die liebenswürdige Überlassung wertvoller Präparate sowie Herrn Dr. Fr. Boedecker, Direktor der J. D. Riedel A.-G. Berlin, der auch diese Untersuchung durch bereitwillige zur Verfügungstellung der reinen Gallensäuren unterstützte.

Versuche

1. Undecan-Choleinsäuren. n-Undecan wurde dargestellt nach der Vorschrift von Clemmensen¹⁾ durch Reduktion von Methyl-nonylketon (Sdp. 225°) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. Sdp. 193 bis 194°.

a) n-Undecan-Desoxycholsäure, 1:6. Durch Zugabe von 0,15 g Undecan zu einer siedend heißen Lösung von 2,5 g Desoxycholsäure in 8 ccm abs. Alkohol erhält man beim Abkühlen die Abscheidung feinkörniger Krystalle. Nach Abtrennen der Mutterlauge, Auswaschen der Krystalle mit wenig kaltem Alkohol und Trocknen im Vakuumexsiccator lag der

¹⁾ E. Clemmensen, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1841 (1913).

Schmelzpunkt bei 181°. Nach Umkrystallisieren aus wenig abs. Alkohol Schmp. 183°.

0,2020, 0,1538 g Subst. verbrauchten 4,774, 3,684 ccm 0,1 n-Ba(OH)₂.

| | | | | | | | | |
|-----------|---|----------|---|-----------------|----------|-----|------------|-------|
| Ber. für: | 1 | Undecan, | 5 | Desoxycholsäure | (2117,8) | ... | Äquivalent | 423,6 |
| | 1 | " | 6 | " | (2510,1) | ... | " | 418,4 |
| | 1 | " | 7 | " | (2902,4) | ... | " | 414,6 |

Gef. Äquivalent: 423,1 und 417,5.

Die Analyse stimmt auf eine Verbindung der Zusammensetzung $[C_{11}H_{24}(C_{24}H_{40}O_4)_6]$ von der Summenformel $C_{155}H_{264}O_{24}$.

b) n-Undecan-Apocholsäure. Wie bei a) aus 0,1 g Undecan, 1,5 g Apocholsäure und 6 ccm Alkohol; krystalline Verbindung vom Schmp. 181,5° nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol.

2. Dodecan-Choleinsäuren. n-Dodecan wurde dargestellt aus n-Propyl-n-octyl-keton (Sdp.₁₃ 117°), erhalten durch trockne Destillation eines äquimolaren Gemenges der Bariumsälze von n-Buttersäure und Pelargonsäure unter vermindertem Druck. Das Keton wurde nach der Methode von Clemmensen reduziert. Sdp.₁₆ 98,5—99,5°.

a) Dodecan-Desoxycholsäure. 0,2 g Dodecan werden zu einer heißen Lösung von 3 g Desoxycholsäure in 8 ccm abs. Alkohol zugegeben; beim Erkalten scheiden sich gut ausgebildete, einige Millimeter große Krystalle aus. Schmp. 182°, nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol 184—185°.

b) Dodecan-Apocholsäure. Wie bei a) aus 3 g Apocholsäure, 0,2 g Dodecan und 10 ccm Alkohol. Gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 181°, nach dem Umkrystallisieren 183°.

3. Tridecan-Choleinsäuren. n-Tridecan wurde dargestellt durch Reduktion von Di-n-hexylketon nach der Methode von Clemmensen. Das Keton (Sdp. 254—255°, Schmp. 29°) wurde in bekannter Weise erhalten durch trockne Destillation von n-heptylsaurem Calcium unter Zusatz von Calciumoxyd. n-Tridecan: Sdp.₁₈ 119°.

a) Tridecan-Desoxycholsäure. Durch Krystallisation von 0,17 g Tridecan und 2,5 g Desoxycholsäure aus 8 ccm heißem Alkohol. Gut ausgebildete Kryställchen vom Schmp. 184°, nach Umkrystallisieren 186°.

b) Tridecan-Apocholsäure. Gut ausgebildete Krystallnadeln aus 0,2 g Tridecan und 3 g Apocholsäure in 12 ccm heißem Alkohol; Schmp. 183°, nach dem Umkrystallisieren 185°; bleibt bei wiederholtem Umkrystallisieren konstant.

4. Tetradecan-Choleinsäuren. n-Tetradecan wurde dargestellt durch Reduktion von Äthyl-n-undecyl-keton nach dem Verfahren von Clemmensen. Das Keton wurde bereitet durch trockne Destillation eines Gemenges äquimolarer Mengen von propionsaurem und laurinsaurem Barium unter vermindertem Druck; Sdp.₁₈ 153—154°, wasserklare

Flüssigkeit, die rasch zu einer weißen Krystallmasse vom Schmp. 33° erstarrt. n-Tetradecan: Sdp.₁₆ 129—130°.

a) Tetradecan-Desoxycholsäure. Durch Krystallisation von 0,2 g Tetradecan und 3 g Desoxycholsäure aus 8 ccm heißem abs. Alkohol. Gut ausgebildete Kryställchen vom Schmp. 188°, der bei weiterem Umkrystallisieren konstant bleibt.

b) Tetradecan-Apocholsäure. Durch Zugabe von 5 bis 6 Tropfen von verflüssigtem Tetradecan zu der heißen Lösung von 2,5 g Apocholsäure in 10 ccm abs. Alkohol scheiden sich nach kurzer Zeit gut ausgebildete Kryställchen der Verbindung aus. Schmp. 186°, nach Umkrystallisieren 187°.

5. Pentadecan-Choleinsäuren. n-Pentadecan wurde nach der Methode von Clemmensen dargestellt durch Reduktion von Din-heptyl-keton (Caprylon) vom Schmp. 39°, das in bekannter Weise durch trockne Destillation von Bariumcaprylat im Gemenge mit Calciumhydroxyd gewonnen wurde. Siedepunkt des n-Pentadecans 143—144° bei 15 mm.

a) Pentadecan-Desoxycholsäure, 1:8. Durch Krystallisation von 0,2 g Pentadecan und 3 g Desoxycholsäure aus 8 ccm heißem abs. Alkohol. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol 189,5—190°.

0,3724, 0,4183 g Subst. verbrauchten 8,860, 9,990 ccm n-Ba(OH)₂.

Ber. für: 1:7 (2958,5) Äquivalent 422,6

1:8 (3350,8) „ 418,9

1:9 (3743,1) „ 415,9

Gef.: Äquivalent 420,3 und 418,7

Die Analysen stimmen auf die Verbindung der Zusammensetzung $[C_{15}H_{32}(C_{24}H_{40}O_4)_8]$ von der Summenformel $C_{207}H_{352}O_{32}$.

b) Pentadecan-Apocholsäure. Aus 0,2 g Pentadecan und 3 g Apocholsäure aus 10 ccm heißem Alkohol. Gut ausgebildete Kryställchen vom Schmp. 187°, nach Umkrystallisieren 189°.

6. Hexadecan-Choleinsäuren. Das n-Hexadecan wurde dargestellt sowohl durch katalytische Hydrierung von Ceten wie durch Reduktion von Äthyl-n-tridecyl-keton nach der Methode von Clemmensen. Das Keton wurde bereitet durch Destillation eines Gemenges von propionsaurem und myristinsaurem Barium unter vermindertem Druck; Sdp.₁₈ 185°, Schmp. 41—42°. Siedepunkt des Hexadecans aus Ceten 159—160° bei 17 mm, Schmp. 18,5—19°, des Präparates aus dem Keton 157—158° bei 15 mm, Schmp. 19—20°.

a) n-Hexadecan-Desoxycholsäure, 1:8. Aus 0,2 g Hexadecan und 3 g Desoxycholsäure in 10 ccm heißem Methylalkohol krystallisieren wohlausgebildete Kryställchen vom

Schmp. 191°. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methanol unter Zusatz derselben Gewichtsmenge Desoxycholsäure Schmp. 191,5—192°.

0,3511, 0,3247, 0,3462, 0,3188 g Subst. verbrauchten 8,324, 7,747, 8,245, 7,587 ccm 0,1 n-alkohol. KOH.

| | | |
|----------------------------------|----------------------|-------|
| Ber. für: 1 : 7 (2972,5) | Äquivalent | 424,6 |
| 1 : 8 (3364,8) | „ | 420,6 |
| 1 : 9 (3757,1) | „ | 417,5 |
| Gef.: Äquivalent | 421,8, 419,1, 419,9, | 420,2 |

Zusammensetzung der Verbindung $[C_{16}H_{34}(C_{24}H_{40}O_4)_8]$ von der Summenformel $C_{208}H_{354}O_{32}$.

b) n-Hexadecan-Apocholsäure, 1 : 8. Darstellung wie bei a). Gut ausgebildete Kryställchen vom Schmp. 189—190°, nach Umkrystallisieren unter Zugabe der halben Gewichtsmenge Apocholsäure 190—190,5°.

0,2998, 0,3102 g Subst. verbrauchten 7,183, 7,423 ccm 0,1 n-alkohol. KOH.

| | | |
|----------------------------------|------------|-------|
| Ber. für: 1 : 7 (2958,4) | Äquivalent | 422,6 |
| 1 : 8 (3348,9) | „ | 418,6 |
| 1 : 9 (3739,0) | „ | 415,4 |

Gef.: Äquivalent 417,4 und 417,9

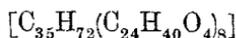
Zusammensetzung der Verbindung $[C_{16}H_{34}(C_{24}H_{38}O_4)_8]$ von der Summenformel $C_{208}H_{338}O_{32}$.

7. Pentatriacontan-Choleinsäuren. Das n-Pentatriacontan wurde mir von Herrn Dr. A. Grün zur Verfügung gestellt. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Essigester 73,5°.

a) Das System n-Pentatriacontan und Desoxycholsäure (Abb. 2). In diesem System kommt es zur Ausbildung einer ausgedehnten Mischungslücke der flüssigen Phasen bei 201,5° zwischen etwa 5 und 97 Gew.-Proz. Desoxycholsäure. Der Verlauf der Auftaukurve, welche die Schmelzkurve zwischen 86 und 87 Gew.-Proz. Desoxycholsäure trifft, weist auf das Vorliegen einer Verbindung beider Komponenten innerhalb der Mischungslücke von der Zusammensetzung 1 : 8 hin. Die beiden eutektischen Punkte liegen bei etwa 1 und 99 Gew.-Proz. Desoxycholsäure mit den zugehörigen Schmp. 72 bzw. 168,5°.

| | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| Ber. für: 1 : 7 (3238,8) | 84,8 Gew.-Proz. Desoxycholsäure |
| 1 : 8 (3631,1) | 86,5 „ „ |
| 1 : 9 (4023,4) | 87,8 „ „ |

Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung



von der Summenformel $C_{227}H_{392}O_{32}$.

| | | | | | | | | | |
|---------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-Proz. } Desoxychols. | 0,0 | 10,0 | 70,0 | 80,0 | 85,0 | 90,0 | 93,0 | 95,0 | 100,0 |
| Auftaup. °C | 73,0 | 72,0 | 72,5 | 117,0 | 173,0 | 178,0 | 168,5 | 168,5 | 169,5 |
| Schmp. °C | 73,5 | 201,5 | 201,5 | 201,5 | 201,5 | 201,5 | 201,5 | 201,5 | 172,0 |

Die Komponenten der einzelnen Gemische wurden in kleinen verschlossenen Röhrcn mittels eines Flüssigkeitsbades vorsichtig an-

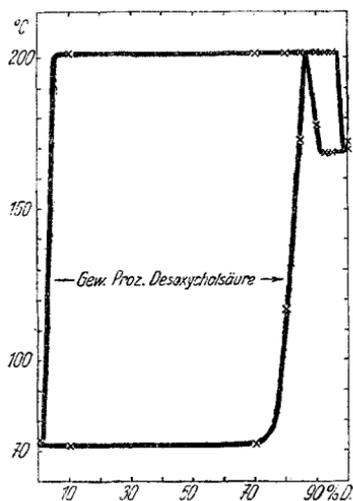


Abb. 2. System Pentatriacontan-Desoxycholsäure

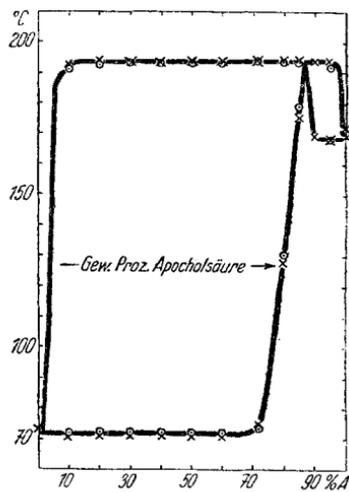


Abb. 3. System Pentatriacontan-Apocholsäure

geschmolzen, d. h. so hoch und so lange erhitzt, bis die niedriger schmelzende Komponente völlig geschmolzen war. Die Röhrcn verblieben darauf 24 Stunden im evakuierten Exsiccator. Nach sorgfältigem Pulvern der erstarrten Massen wurden die Proben für die verschiedenen Bestimmungen entnommen. Beim Durchschmelzen zeigten die Proben der Gemenge deutlich die Bildung zweier Schichten, beim Durchrühren mit einem Glasfaden Schlierenbildung; die flüssige Schmelze war leicht gelb gefärbt. Um den Temperaturpunkt des Schmelzens zu bestimmen, muß in dieser Gegend sehr langsam erhitzt werden.

b) Das System Pentatriacontan und Apocholsäure (Abb. 3). Auch in diesem System, das dem von a) weitgehend gleicht, tritt eine ausgedehnte Mischungslücke der Komponenten bei 194° auf; die beiden Eutektika liegen bei etwa 1 und 99 Gew.-Proz. Apocholsäure mit den Schmp. 71,5° und

168°. Die Auftaukurve, welche die Schmelzkurve zwischen 86 und 87 Gew.-Proz. Apocholsäure trifft, weist auf das Vorliegen einer Verbindung beider Komponenten von der Zusammensetzung 1:8 hin.

Ber. für die Zusammensetzung:

| | | |
|----------------------|------|-------------------------|
| 1:7 (3224,7) | 84,7 | Gew.-Proz. Apocholsäure |
| 1:8 (3615,0) | 86,4 | „ „ |
| 1:9 (4005,3) | 87,7 | „ „ |

Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung



von der Summenformel $C_{227}H_{376}O_{32}$.

| Gew.-Proz. Apocholsäure | Auftaup. °C | Schmp. °C | Gew.-Proz. Apocholsäure | Auftaup. °C | Schmp. °C |
|----------------------------|----------------|--------------|----------------------------|----------------|--------------|
| 0,0 | 73,0 | 73,5 | 60,0* | 71,0 | 194,2 |
| 9,7 | 71,5 | 191,0 | 71,5 | 74,0 | 194,0 |
| 9,7* | 70,5 | 193,0 | 71,5* | 75,0 | 194,2 |
| 19,9 | 72,0 | 193,0 | 80,1 | 130,0 | 194,0 |
| 20,0* | 71,0 | 194,0 | 80,1* | 128,0 | 194,3 |
| 30,0 | 72,0 | 193,5 | 85,0 | 179,0 | 194,0 |
| 30,0* | 71,0 | 194,0 | 85,0* | 175,5 | 194,5 |
| 39,9* | 71,0 | 194,0 | 89,8* | 169,0 | 194,0 |
| 40,0 | 72,0 | 193,5 | 95,0 | 168,0 | 192,0 |
| 49,9* | 71,0 | 194,2 | 95,0* | 168,0 | 193,8 |
| 50,0 | 72,0 | 193,5 | 100,0 | 169,5 | 172,0 |
| 60,0 | 72,0 | 193,5 | | | |

Die mit * bezeichneten Werte entstammen einer Versuchsserie von A. Lauber, die anderen einer solchen von E. Flume. Ausführung der Versuche wie bei a). Nach dem Durchschmelzen waren die Schmelzen gelblich gefärbt, stärker als die von a); die Bildung zweier nicht mischbarer Schichten war deutlich zu beobachten.

8. Tritetracontan-Choleinsäuren. Das n-Tritetracontan verdanke ich Herrn Dr. A. Grün¹⁾.

a) Das System Tritetracontan und Desoxycholsäure (Abb. 4). Das Auftau-Schmelzdiagramm dieses Systems ähnelt weitgehend dem von 7 a). Auch hier tritt eine Mischungslücke auf, die fast den gesamten Bereich der Mischungsverhältnisse erfüllt. Die Schmelzkurve verläuft bei praktisch derselben Temperatur wie in dem System Pentatriacontan-Desoxy-

¹⁾ Vgl. auch V. Grignard, *Traité de chimie organique*, Vol. III, 32 (1935).

cholsäure. Die Auftaukurve, welche die Schmelzkurve bei etwa 84 Gew.-Proz. Desoxycholsäure trifft, weist auf das Vorliegen einer zu zwei nicht homogen mischbaren Schichten schmelzenden Verbindung der Zusammensetzung $[C_{43}H_{98}(C_{24}H_{40}O_{4/8})]$ von der Summenformel $C_{235}H_{408}O_{32}$ hin.

Ber. für: 1 : 7 (3350,9) 82,0 Gew.-Proz. Desoxycholsäure
 1 : 8 (3743,3) 83,8 " "
 1 : 9 (4135,6) 85,4 " "

| | | | | | | | | |
|----------------------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-Proz. Desoxycholsäure | } | 0,0 | 10,0 | 20,0 | 25,0 | 50,9 | 60,0 | 69,9 |
| Auftaup. °C | | 83,0 | 82,5 | 82,5 | 82,5 | 82,5 | 83,0 | 83,5 |
| Schmp. °C | | 84,5 | 201,0 | 201,0 | 201,0 | 201,0 | 201,0 | 201,0 |

| | | | | | | | |
|----------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-Proz. Desoxycholsäure | } | 80,0 | 81,6 | 85,0 | 90,0 | 95,0 | 100,0 |
| Auftaup. °C | | 178,0 | 185,0 | 189,0 | 169,0 | 168,5 | 169,5 |
| Schmp. °C | | 201,0 | 201,0 | 201,0 | 201,0 | 201,0 | 172,0 |

Die Zweischichtenbildung beim Durchschmelzen der Gemenge ist sehr leicht zu beobachten; die flüssigen Schichten sind schwach gelblich gefärbt.

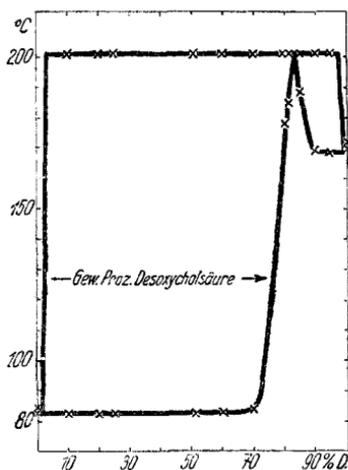


Abb. 4. System Tritetracontan-Desoxycholsäure

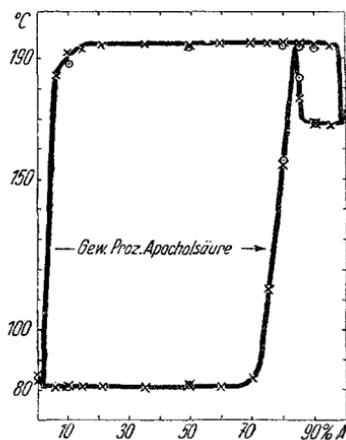


Abb. 5. System Tritetracontan-Apocholsäure

b) Das System Tritetracontan und Apocholsäure (Abb. 5). Das Auftau-Schmelzdiagramm gleicht dem von Pentatriacontan mit Apocholsäure. Die Mischungslücke erstreckt sich von etwa 15—98 Gew.-Proz. Apocholsäure bei etwa 195°.

Die Auftaukurve erreicht die Schmelzkurve zwischen 83 und 84 Gew.-Proz. Apocholsäure, entsprechend einer Verbindung der Zusammensetzung $[C_{43}H_{88}(C_{24}H_{38}O_{4/8})]$ von der Summenformel $C_{235}H_{392}O_{92}$.

| | | |
|-----------|------------------------|------------------------------|
| Ber. für: | 1 : 7 (3336,8) | 81,9 Gew.-Proz. Apocholsäure |
| | 1 : 8 (3727,1) | 83,8 " " |
| | 1 : 9 (4117,4) | 85,3 " " |

| Gew.-Proz. Apocholsäure | Auftaup. ° C | Schmp. ° C. | Gew.-Proz. Apocholsäure | Auftaup. ° C | Schmp. ° C |
|-------------------------|--------------|-------------|-------------------------|--------------|------------|
| 0,0 | 83,5 | 84,5 | 70,0* | 84,0 | 195,0 |
| 5,8* | 80,5 | 184,5 | 75,2* | 113,5 | 195,0 |
| 9,7* | 81,0 | 191,5 | 80,0 | 156,0 | 194,5 |
| 10,0 | 80,5 | 188,5 | 80,1* | 155,0 | 195,3 |
| 14,6* | 81,0 | 193,0 | 85,0 | 184,0 | 194,0 |
| 21,2* | 81,0 | 194,2 | 85,0* | 177,0 | 195,0 |
| 35,2* | 81,0 | 194,5 | 89,9* | 169,0 | 194,5 |
| 49,6* | 81,0 | 194,5 | 90,0 | 169,0 | 193,5 |
| 49,6 | 81,5 | 194,0 | 95,0* | 168,0 | 194,0 |
| 59,6* | 81,0 | 194,7 | 100,0 | 169,5 | 172,0 |

Die Sternchen haben dieselbe Bedeutung wie bei 7b). Die Zweischichtenbildung ist, namentlich bei Gemengen mittlerer Konzentration, sehr klar zu beobachten; die flüssigen Schichten sind infolge geringer Zersetzung gelblich gefärbt.

c) Das System Tritetracontan und Pikrinsäure (Abb. 6). Das Auftau-Schmelzdiagramm dieses Systems ist typisch für fast völlige Nichtmischbarkeit beider Komponenten im geschmolzenen Zustande. Es unterscheidet sich von den vorhergehenden Auftau-Schmelzdiagrammen ganz wesentlich dadurch, daß die Schmelzkurve innerhalb der Mischungslücke nicht oberhalb des Schmelzpunktes der höher schmelzenden Komponente verläuft, sondern wenig unterhalb.

| | | | | | | | | |
|-------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-Proz. } Pikrinsäure } | 0,0 | 10,0 | 30,1 | 50,0 | 60,0 | 70,1 | 90,0 | 100,0 |
| Auftaup. ° C | 83,0 | 81,0 | 82,5 | 82,5 | 82,5 | 82,5 | 92,0 | 121,0 |
| Schmp. ° C | 84,5 | 119,0 | 120,0 | 120,0 | 120,0 | 120,0 | 120,0 | 122,0 |

9. Cetylbenzol - Desoxycholsäure, 1 : 8. 0,2 g Cetylbenzol (α -Phenyl-n-hexadecan, Sdp.₁₅ 230°) wurden mit 2 g Desoxycholsäure in 8 ccm heißem abs. Alkohol gelöst. Die sich ausscheidenden Kryställchen besaßen den Schmp. 188—189°, der nach dem Umkrystallisieren aus wenig abs. Alkohol auf 189 bis 189,5° stieg.

0,2116, 0,1979 g Subst. verbrauchten 4,93, 4,60 ccm 0,1 n-Ba(OH)₂.

Ber. für die Zusammensetzung: 1 : 7 (3048,5) . . . Äquivalent 435,5
 1 : 8 (3440,9) . . . „ 430,1
 1 : 9 (3833,2) . . . „ 425,9

Gef.: Äquivalent 429,2 und 430,2, entsprechend der Verbindung [C₂₂H₃₈(C₂₄H₄₀O₄)₈] von der Summenformel C₂₁₄H₃₅₈O₃₂.

10. p-Oxyphenyl-n-octadecan-Apocholsäure, 1:8 (Abb. 7). Das Auftau-Schmelzdiagramm dieses Systems weist zwei eutektische Punkte auf bei 8 und 98 Gew.-Proz. Apocholsäure mit den Schmp. 77 und 164°. Die Schmelzkurve durchläuft ein Maximum bei 171° und

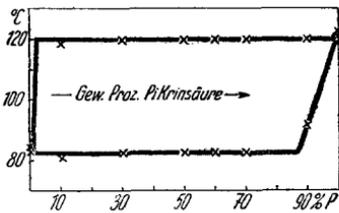


Abb. 6. System Tritetracontan-Pikrinsäure

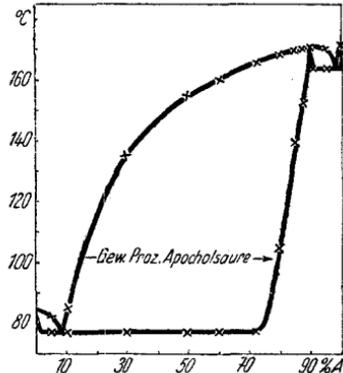
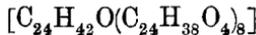


Abb. 7. System p-Oxyphenyl-n-octadecan-Apocholsäure

90 Gew.-Proz. Apocholsäure, und der Verlauf der Auftaukurve weist eindeutig auf dieses Maximum hin. Es liegt also eine Verbindung der Zusammensetzung



vor von der Summenformel C₂₁₆H₃₄₆O₃₃.

Ber. für die Zusammensetzung:

1 : 7 (3078,4) . . . 88,8 Gew.-Proz. Apocholsäure
 1 : 8 (3468,7) . . . 90,0 „ „
 1 : 9 (3859,0) . . . 91,0 „ „

| | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-Proz. Apocholsäure | 0,0 | 5,3 | 10,4 | 30,0 | 49,7 | 60,2 | 72,5 |
| Auftaup. °C | 82,5 | 77,0 | 77,0 | 77,0 | 77,0 | 77,5 | 77,5 |
| Schmp. °C | 84,0 | 82,0 | 85,0 | 135,0 | 155,0 | 160,0 | 165,8 |
| Gew.-Proz. Apocholsäure | 80,0 | 85,0 | 87,9 | 90,3 | 95,2 | 100,0 | |
| Auftaup. °C | 105,0 | 140,0 | 153,0 | 164,0 | 164,0 | 169,5 | |
| Schmp. °C | 168,5 | 170,0 | 170,5 | 171,0 | 170,5 | 172,0 | |

Das Oxyphenyl-octadecan wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus abs. Alkohol gereinigt. Die Gemenge Nr. 2, 7, 8, 9, 12 wurden durch inniges Verreiben der Komponenten bereitet, die übrigen durch vorsichtiges Anschmelzen der Komponenten in verschlossenen Röhrcchen.

11. Ceten-Choleinsäuren.

a) Ceten-Desoxycholsäure, 1:8. 0,2 g Ceten (Hexadecen-1, Sdp.₁₅ 155°) werden mit 2 g Desoxycholsäure aus 8 ccm heißem Alkohol zur Krystallisation gebracht. Wohl ausgebildete Kryställchen vom Schmp. 188,5—189,5°, nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol 190°.

0,3598, 0,3593 g Subst. verbrauchten 8,58, 8,53 ccm 0,1 n-Ba(OH)₂.

Ber. für: 1:7 (2970,5) Äquivalent 424,4

1:8 (3362,8) „ 420,4

1:9 (3755,1) „ 417,2

Gef.: Äquivalent 419,3 und 421,2.

Die Analyse stimmt auf die Verbindung der Zusammensetzung [C₁₆H₃₂(C₂₄H₄₀O₄)₈] von der Summenformel C₂₀₈H₃₅₂O₃₂.

b) Ceten-Apocholsäure, 1:8. Aus 0,2 g Ceten und 3 g Apocholsäure in 10 ccm Alkohol. Schmp. 189°, nach dem Umkrystallisieren unter Zusatz der halben Gewichtsmenge Apocholsäure 189,5—190°.

0,3045, 0,3026 g Subst. verbrauchten 7,290, 7,255 ccm 0,1 n-alkohol. KOH.

Ber. für: 1:7 (2956,3) Äquivalent 422,3

1:8 (3346,6) „ 418,3

1:9 (3736,9) „ 415,2

Gef.: Äquivalent 417,7 und 417,1

Zusammensetzung der Verbindung [C₁₆H₃₂(C₂₄H₃₈O₄)₈]; Summenformel C₂₀₈H₃₃₆O₃₂.

12. Heptacosen-(13)-Choleinsäuren.

a) Heptacosen-Desoxycholsäure, 1:8. Aus 0,2 g n-Heptacosen-(13)¹⁾ vom Schmp. 34° und 2,2 g Desoxycholsäure in 8 ccm heißem Alkohol. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol 195,5—196,5°.

¹⁾ A. Grün, E. Ulbrich u. F. Krezil, *Angew. Chem.* **39**, 421 (1926); *C.* **1926**, I, 3217. — Wir verdanken das Präparat Herrn Dr. A. Grün.

0,4391, 0,2492 g Subst. verbrauchten 9,98, 5,67 ccm 0,1 n-Ba(OH)₂.

| | | | |
|-----------|------------------------|------------|-------|
| Ber. für: | 1 : 7 (3124,7) | Äquivalent | 446,4 |
| | 1 : 8 (3517,0) | „ | 439,6 |
| | 1 : 9 (3909,3) | „ | 434,4 |

Gef.: Äquivalent 440,0 und 439,5, entsprechend der Verbindung [C₂₇H₅₄(C₂₄H₄₀O₄)₈] von der Summenformel C₂₁₉H₃₇₄O₃₂.

b) Heptacosen - Apocholsäure, 1:8. Darstellung wie bei a). Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 194°.

0,2304, 0,3452, 0,3501, 0,3375 g Subst. verbrauchten 5,265, 7,898, 8,023, 7,703 ccm 0,1 n-Ba(OH)₂.

| | | | |
|-----------|------------------------|------------|-------|
| Ber. für: | 1 : 7 (3110,5) | Äquivalent | 444,4 |
| | 1 : 8 (3500,8) | „ | 437,6 |
| | 1 : 9 (3891,1) | „ | 432,3 |

Gef.: Äquivalent 437,6, 437,1, 436,4, 438,1

Zusammensetzung der Verbindung [C₂₇H₅₄(C₂₄H₃₈O₄)₈] von der Summenformel C₂₁₉H₃₅₈O₃₂.

São Paulo, Brasilien, 3. Juli 1939, Instituto de Química da Universidade.