

Als die Säure aber durch Ueberführung in ihr Baryumsalz gereinigt und dann nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde, stieg ihr Schmelzpunkt auf 166—167°. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

586. A. Windaus und G. Stein: Ueber Cholesterin.

(III. Mittheilung¹⁾.)

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 10. October 1904.)

In der ersten Veröffentlichung²⁾ hat der Eine von uns zu zeigen gesucht, dass die secundäre Hydroxylgruppe des Cholesterins sich in einem reducirten Ringe befindet, und er hat durch Aufspaltung des Letzteren einige krystallisirte Säuren gewonnen. Inzwischen haben wir gefunden, dass die Doppelbindung im Cholesterin einem zweiten reducirten Ringe zugehört, und zwar haben wir diesen dadurch nachgewiesen, dass wir ihn ebenfalls aufgesprengt haben, und so vom Cholesterin ausgehend, schliesslich zu einer Tetracarbonsäure, $C_{27}H_{42}O_8$, gelangt sind³⁾.

Damit ist also das Vorkommen von zwei reducirten Ringen im Molekül des Cholesterins direct nachgewiesen; nun enthält aber die Säure $C_{27}H_{42}O_8$, die zweifellos gesättigter Natur ist, noch sechs Atome Wasserstoff weniger als die entsprechende Säure der Paraffin-

¹⁾ Gallensteine zur Darstellung von Cholesterin wurden uns von den HHrn. Prof. v. Bollinger (München), Prof. Ernst (Zürich), Prof. Kaufmann (Basel), Prof. Langhans (Bern), Geh.-Rath Marchand (Leipzig), Geh. Hofrath Ziegler (Freiburg i. B.), zur Verfügung gestellt. Wir erlauben uns, den genannten Herren auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

²⁾ Diese Berichte 36, 3752 [1903].

³⁾ Im Gegensatz zu diesem Befunde führen die früheren Angaben von Diels und Abderhalden über die angebliche Säure $C_{20}H_{32}O_3$ (diese Berichte 36, 3177 [1903]) zu der Annahme, dass die doppelte Bindung des Cholesterins sich in einer offenen Kette befindet. Dieser Widerspruch hat sich inzwischen in der Art aufgeklärt, dass sich die von Diels und Abderhalden ihrer Säure zuertheilte Formel als falsch herausgestellt hat. (Diese Berichte 37, 3092 [1904].)

reihe; es müssen also auch in ihrem Molekül noch Ringgebilde vorhanden sein; und zwar kann es sich dabei nur um drei weitere reducirte Ringe handeln; ein Benzolring ist schon darum ausgeschlossen, weil ein solcher einen Mindergehalt von 8 Atomen Wasserstoff gegenüber dem entsprechenden aliphatischen Derivat bedingen würde.

Auf Grund dieser Beobachtungen und Schlüsse lassen sich zum ersten Mal etwas präzisere Vorstellungen über die Constitution des Cholesterins gewinnen¹⁾: Es ist kein Benzolderivat, sondern besteht aus einem Complex von fünf reducirten Ringen, von denen einer eine Doppelbindung, ein anderer eine secundäre Hydroxylgruppe enthält: Welcher Art mögen nun diese Ringsysteme sein? Einen vorläufigen Anhaltspunkt hierfür können wir gewinnen, wenn wir uns erinnern, dass die Harzsäuren der Coniferen fast alle »Cholesterinreactionen« liefern, also wohl sicher dem Cholesterin chemisch nahe stehen²⁾. Für die Abiötinsäure³⁾ ist nun vor kurzem nachgewiesen worden, dass sie sich von einem reducirten Methyl-isopropyl-phenanthren (Reten) ableitet⁴⁾; und wir können es demgemäss für sehr wahrscheinlich halten, dass dem Cholesterin ein mit dem reducirten Reten verwandter Kohlenwasserstoff mit fünf Ringgebilden zu Grunde liegt.

Das wichtigste Resultat unserer Arbeit scheint uns darin zu bestehen, dass wir das Cholesterin als complicirtes Terpen charakterisirt haben⁵⁾; dass also auch Vertreter dieser Körperklasse, die bisher nur im Pflanzenreich beobachtet waren, im thierischen Organismus vorkommen; dass das Cholesterin und die wahrscheinlich nahe verwandte Cholsäure eine ganz eigenartige und selbstständige Klasse

¹⁾ Wir haben für das Cholesterin die Formel $C_{27}H_{44}O$ angenommen und alle Derivate von dieser Formel abgeleitet. Auf Grund der wasserstoffreicheren Formel $C_{27}H_{46}O$, die von Einigen bevorzugt wird, berechnet sich für das Cholesterin ein Gehalt an vier reducirten Ringen.

²⁾ Diese Ansicht ist ausgesprochen in der Arbeit von A. Tschirch und B. Studer: Zur Constitution der Abiötinsäure (Arch. d. Pharm. 241, 542).

³⁾ Diese Berichte 36, 4200 [1903]; Proceedings chem. Soc 20, 112.

⁴⁾ Auch das Cholesterin enthält die Isopropyl- und wahrscheinlich die Methyl-Gruppe. (Windaus: Ueber Cholesterin, Habilitationsschrift. Freiburg i. B. 1903.)

⁵⁾ Vermuthungen dieser Art sind allerdings schon oft ausgesprochen worden. (Mauthner und Suida, Monatsh. für Chem. 15, 114 und 24, 175.)

Eine ganz andere Auffassung vertreten indessen Pickard und Yates: auf Grund ihrer Beobachtung, dass Cholesterin bei der Oxydation Arachinsäure liefert. Eine Bestätigung dieser Angabe wäre erwünscht. (Proceedings chem. Soc. 19, 147.)

von Verbindungen im Thierkörper bilden, die mit den Fetten, Kohlenhydraten und Eiweisskörpern chemisch nichts zu thun haben.

Es soll nun kurz skizzirt werden, auf welchem Wege wir das Cholesterin (I) in die bereits erwähnte Tetracarbonsäure verwandelt haben. Ausgegangen sind wir vom Cholestanon-ol¹⁾, $C_{27}H_{44}O_2$ (II), einem Ketoalkohol, der sich von dem ungesättigten Alkohol, dem Cholesterin, $C_{27}H_{44}O$, wahrscheinlich nur in der Weise unterscheidet, dass die Gruppe $\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \vdots \\ \text{C} < \end{smallmatrix}$ des Letzteren in $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \vdots \\ \text{CH} < \end{smallmatrix}$ übergegangen ist.

Um nun einen schrittweise verlaufenden Abbau zu ermöglichen, haben wir zunächst die Hydroxylgruppe des Cholestanon-ols dadurch vor der Oxydation geschützt, dass wir sie mittels Phosphor-pentachlorid durch Chlor ersetzt haben. Das so gebildete Chlor-cholestanon (III), $C_{27}H_{43}OCl$, wurde dann mittels heisser Salpetersäure zu einer Chlordicarbonsäure, $C_{27}H_{43}ClO_4$ (IV), oxydirt²⁾; in dieser liess sich das Chloratom sehr leicht mittels wässriger Kalilauge durch die Hydroxylgruppe ersetzen; die so entstehende Oxydicarbonsäure, $C_{27}H_{41}O_5$ (V), zeigt keine Neigung, in eine ungesättigte Säure überzugehen, und enthält daher die Hydroxylgruppe wahrscheinlich nicht in β -Stellung zu einer der Carboxylgruppen. Auch die α -Stellung ist ausgeschlossen, wie die weitere Oxydation mit Chromsäure bewies. Hierbei lieferte nämlich die Oxydicarbonsäure über eine Ketodicarbonsäure, $C_{27}H_{42}O_5$ (VI), unter Aufspaltung eines Ringes eine Tetracarbonsäure, $C_{27}H_{42}O_8$ (VII).

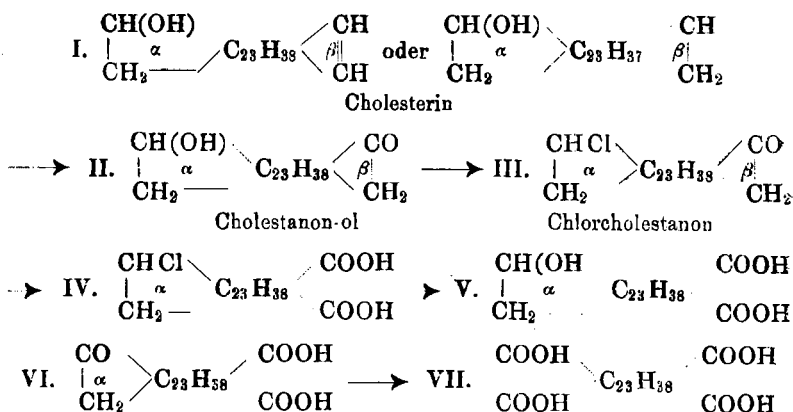
¹⁾ Diese Berichte 36, 3754 [1903].

²⁾ Es ist nicht sicher feststehend, dass diese Spaltung an der Stelle der ursprünglichen doppelten Bindung des Cholesterins stattfindet. Wenn im Cholesterin bzw. im Cholestanon-ol die Gruppierungen

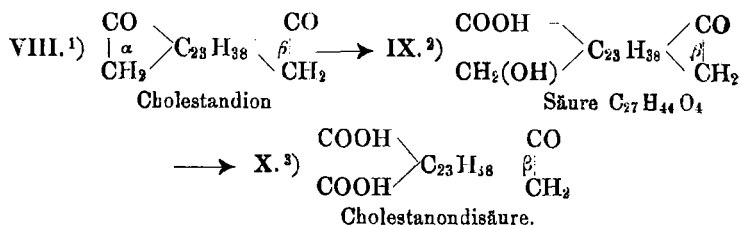
- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1) CH_2 . | 1) CH_2 . |
| 2) CH und | 2) CO , |
| 3) CR . | 3) CHR . |

vorhanden sind, so wird der Angriff eines Oxydationsmittels beim Cholesterin stets an den Kohlenstoffatomen 2) und 3), beim Cholestanon-ol aber vielleicht an den Kohlenstoffatomen 1) und 2) ansetzen. Das würde uns die sehr bemerkenswerthe und auffallende Thatsache erklären können, warum es nicht gelingen will, aus dem Cholesterin direct dieselben Abbauproducte zu gewinnen wie aus dem Cholestanon-ol. — Allerdings ist es auch nicht völlig ausgeschlossen, dass bei dem Uebergang des Cholesterins in das Cholestanon-ol eine intermediäre Verschiebung der Doppelbindung oder eine Umlagerung innerhalb des Moleküls stattfindet, wie solche ja bei den Terpenen so oft beobachtet werden. Wir sind uns wohl bewusst, dass infolge dieser Möglichkeit unseren Versuchsergebnissen etwas Hypothetisches anhaftet.

In den nachstehenden Formeln ist jener Ring im Cholesterin, welcher die Hydroxylgruppe enthält, als α -Ring, der andere mit der Doppelbindung als β -Ring bezeichnet:



Im Anschluss hieran seien die Formeln für die früher dargestellten Verbindungen angeführt:



Aus diesen Formelbildern geht ohne weiteres hervor, welcher Art die Isomerie zwischen den beiden Ketodicarbonsäuren VI und X ist.

Darstellung des β -Chlor-cholestanons.

10 g reines, bei 100° getrocknetes Cholestanon-ol wurde unter Zusatz von etwas Chloroform mit 5 g Phosphorpentachlorid verrieben; nach einigem Stehen wurde die dickflüssige Masse mit warmem Wasser übergossen und zur Entfernung des Chloroforms eine Stunde auf dem Dampfbade erwärmt. Hierbei nahm das Reactionsproduct eine krümelige Beschaffenheit an und liess sich nunmehr leicht abfiltriren und auswaschen. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig lieferte es eine reichliche Menge von Krystallen, die allerdings in Folge einer Ver-

¹⁾ Diese Berichte 36, 3755 [1903].

²⁾ Diese Berichte 37, 2029 [1904].

³⁾ Diese Berichte 36, 3756 [1903].

unreinigung zunächst schwach bräunlich gefärbt waren, aber durch Behandeln mit Blutkohle vollständig weiss erhalten werden konnten. Die Ausbeute an reinem Material betrug 7 g. Die Substanz, die als β -Chlor-cholestanon¹⁾ bezeichnet werden soll, krystallisiert in weissen, derben Nadeln und schmilzt bei 180—181°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Methylalkohol und Eisessig.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2333 g Sbst.: 0.6613 g CO₂, 0.2261 g H₂O. — 0.2534 g Sbst.: 0.0835 g AgCl.

C₂₇H₄₃OCl. Ber. C 77.37, H 10.37, Cl 8.47.

Gef. » 77.31, » 10.84, » 8.15.

Das β -Chlorcholestanon ist ausserordentlich widerstandsfähig gegen Reductions- und Oxydations-Mittel. Chromsäure, Ammoniumpersulfat, Bromlauge und Kaliumpermanganat sind unter Bedingungen, bei denen sie das Cholestanon-ol bezw. das Cholestandion so leicht angreifen, ohne jede Einwirkung auf das Chlorcholestanon. Selbst in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorcholestanon fast farblos auf und kann aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert ausgefällt werden; bei längerem Stehen gehen allerdings augenscheinlich Zersetzungen vor sich: es treten Fluorescenzerscheinungen auf, und gleichzeitig scheidet sich ein Oel von petroleumartigem Geruch ab.

Das Oxim des Chlorcholestanons wurde in der üblichen Weise mittels Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat bereitet. Es krystallisierte aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 179—181°. Dieser Schmelzpunkt ist merkwürdiger Weise identisch mit demjenigen des Chlorcholestanons, doch schmolz ein Gemisch der beiden Substanzen viel tiefer, nämlich zwischen 150—162°.

0.2036 g Sbst.: 0.5576 g CO₂, 0.1954 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 0.0643 g AgCl. — 0.2147 g Sbst.: 6.3 ccm N (22°, 743 mm.)

C₂₇H₄₄ONCl. Ber. C 74.69; H 10.22, N 3.24, Cl 8.17.

Gef. » 74.69, » 10.74, » 3.25, » 7.86.

Auch die Bromirung des Chlorcholestanons wurde versucht und dabei beobachtet, dass hier wie bei den Cholestanondisäure²⁾ ein

¹⁾ Ein isomeres (α)-Chlor-cholestanon vom Schmp. 128.5—129° ist bereits früher von Mauthner und Suida durch Reduction des Nitrocholesterylchlorids dargestellt worden (Monatshefte für Chemie 24, 656). Es ist uns nicht gelungen, die Art dieser Isomerie aufzuklären; es sei daran erinnert, dass auch zwei isomere Cholestendibromide und zwei Cholesterylacetatdibromide beobachtet worden sind (Monatshefte für Chemie 9, 432; 15, 91).

²⁾ Diese Berichte 37, 2032 [1904].

Monobromkörper entsteht, während das Cholestandion, das zwei Carbonylgruppen enthält, eine Dibromverbindung liefert¹⁾.

5 g Chlorcholestanon wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit 2 ccm Brom, gelöst in 10 ccm Chloroform, versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde das überschüssige Brom durch schweflige Säure beseitigt und die Chloroformlösung auf dem Wasserbade eingedunstet; es blieb ein gelber Syrup zurück, der beim Reiben zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese wurde durch Behandeln mit wenig Aceton von schmierigen Substanzen befreit und dann aus einem Aceton-Methylalkohol-Gemisch umkrystallisiert. Der neue Körper krystallisiert in unregelmässigen Tafeln und Prismen und schmilzt bei 116–117°; er löst sich fast garnicht in kaltem Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwer in Eisessig, viel leichter in Benzol und Aceton.

0.1976 g Sbst.: 0.4654 g CO₂, 0.1565 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 0.1365 g AgCl + AgBr.

C₂₇H₄₃OClBr. Ber. C 65.10, H 8.50, Cl 7.12, Br 16.06.

Gef. » 64.23, » 8.86, » 7.36, » 16.60.

Darstellung der Säure C₂₇H₄₃ClO₄.

Im Gegensatz zu anderen Oxydationsmitteln wirkt Salpetersäure ziemlich leicht auf Chlorcholestanon ein.

5 g reines Chlorcholestanon wurden mit einer erkalteten Mischung von 50 ccm Eisessig und 50 ccm rauchender Salpetersäure (1.48) übergossen und darauf die Lösung im Wasserbade so lange auf 60–70° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Dies war nach ungefähr 25 Minuten der Fall. Nun wurde die Lösung mit 50 ccm 75-proc. Essigsäure versetzt und in Eiswasser gekühlt; die sich sehr reichlich abscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert²⁾. Ausbeute 3–3.5 g.

Die neue Säure, die in feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisiert, schmilzt bei 243°. Sie ist in allen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich, unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr wenig löslich in Benzol, schwer löslich in Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig und Alkohol selbst in der Wärme. Die Lösung in Benzol zeigt blaue Fluorescenz.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2031 [1904].

²⁾ Das α-Chlor-cholestanon von Mauthner und Suida, unter den gleichen Bedingungen oxydiert, ergibt eine krystallisierte, chlorhaltige und stickstofffreie Säure, die nach vorherigem Sintern bei 264° schmilzt. Wir haben diesen Körper nicht untersucht.

0.1976 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.5015 g CO₂, 0.1709 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 0.0623 g AgCl.

C₂₇H₄₃ClO₄. Ber. C 69.41, H 9.28, Cl 7.59.

Gef. » 69.22, » 9.67, » 7.63.

Der Aethylester der Säure ist leicht löslich in Alkohol, krystallisirt in büschelförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 142–143°. Das Anhydrid schmilzt bei 187°.

Darstellung der Säure C₂₇H₄₄O₅.

4 g Chloldicarbonsäure wurden mit 40 ccm 10 proc. wässriger Kalilauge eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt; dann wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die sich abscheidende weisse Masse abgesaugt, ausgewaschen und aus Aceton und Wasser umkrystallisirt.

Die so gewonnene Säure ist chlorfrei, krystallisirt in grossen Tafeln und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 239–240°¹⁾. Sie löst sich leicht in Aceton, in Methyl- und Aethyl-Alkohol; schwer löslich ist sie in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Die im Vacuum getrocknete Substanz hält noch ein Molekül Krystallwasser zurück.

0.1484 g Sbst.: 0.3785 g CO₂, 0.1399 g H₂O.

C₂₇H₄₄O₅ + H₂O. Ber. C 69.48, H 9.94.

Gef. » 69.56, » 10.55.

0.1530 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4037 g CO₂, 0.1423 g H₂O.

C₂₇H₄₄O₅. Ber. C 72.27, H 9.89.

Gef. » 71.96, » 10.40.

Titration: 0.4878 g Sbst. verbrauchten 21.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. — 0.6139 g Sbst. verbrauchten 27.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Aequivalentgewicht für C₂₇H₄₄O₅ + H₂O zweibasisch:

Ber. 233. Gef. 231, 231.

Die Säure liefert ein in Alkohol leicht lösliches, in Wasser unlösliches, krystallisirtes Magnesiumsalz, ein krystallisirtes Baryumsalz, sowie einen krystallisirten Aethylester.

Beim Kochen mit Acetylchlorid verliert sie, ausser ihrem Krystallwasser, noch ein zweites Molekül Wasser und geht in einen Körper C₂₇H₄₂O₄ über, der wohl sicher als Anhydrid und nicht als Lactonsäure anzusehen ist.

¹⁾ Der Schmelzpunkt dieser Dicarbonsäuren wird je nach der Schnelligkeit des Erhitzens sehr verschieden gefunden. Dies rührt davon her, dass die Säuren bei langsamem Erhitzen bereits in ihre niedriger schmelzenden Anhydride übergehen.

Es wurden 2 g Oxysäure mit 30 ccm Acetylchlorid 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt, dann das Acetylchlorid fast vollständig abdestillirt, der geringe Rest über Aetzkali im Vacuum verdunstet, der Rückstand mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Natriumcarbonat von sauren Producten befreit, dann stark concentrirt und mit Petroläther versetzt. Nach einigen Tagen schied sich das gesuchte Anhydrid in schönen, langen Nadeln ab, die abfiltrirt und mit Petroläther ausgewaschen wurden.

Es löst sich ziemlich leicht in Aether und in Benzol, aber nur schwer in Petroläther. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen sintert es bei 210° und schmilzt bei 212° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 214° klar wird.

0.1558 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4303 g CO_2 , 0.1459 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_4$. Ber. C 75.29, H 9.83

Gef. » 75.32, » 10.47.

Wie das Cholestanon-ol mittels Chromsäure sehr leicht zum Cholestandion wird¹⁾, so kann ebenso unsere Oxydicarbonsäure, die ja dasselbe Hydroxyl enthält wie das Cholestanon-ol, zu einer Ketodicarbonsäure oxydirt werden; und weiter, wie das Cholestandion an dieser Carbonylgruppe durch stärkere Oxydationsmittel zur Cholestanondisäure²⁾ aufgespalten wird, so geht derselbe Vorgang auch an unserer neuen Ketodicarbonsäure vor sich und führt hier zur Bildung einer Tetracarbonsäure.

Darstellung der Säure $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5$.

1 g Oxysäure wurde mit 50 ccm Eisessig übergossen und in der Kälte mit einer Lösung von 0.2 g Chromsäure in 10 ccm Wasser versetzt. Beim Erwärmen im Wasserbade auf 70° löste sich alles auf, und nach etwa einer Stunde war die Chromsäure verbraucht. Auf Zusatz von ziemlich viel Wasser fiel eine krystallinische Masse aus, die nach dem Abkühlen der Lösung abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der entstandene Körper krystallisirt in langen, derben Nadeln und schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 255° . Er löst sich leicht in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer dagegen in Chloroform und Benzol und garnicht in Petroläther.

0.1575 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4181 g CO_2 , 0.1418 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5$. Ber. C 72.59, H 9.48.

Gef. » 72.40, » 10.07.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3755 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 3756 [1903].

Titration: 0.2600 g Sbst. verbrauchten 11.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Äquivalentgewicht für $C_{27}H_{42}O_5$ zweibasisch.

Ber. 223. Gef. 226.

Um in dieser Säure die Ketogruppe nachzuweisen, haben wir in der üblichen Weise das Oxim dargestellt, das sich aus Alkohol zunächst in regelmässigen Kugeln abschied, die aber allmählich in Aggregate feiner Nadeln übergingen.

Bei raschem Erhitzen schmilzt es unter Braunfärbung bei $213 - 214^\circ$.

0.1626 g Sbst.: 4.4 ccm N (25° , 743 mm).

$C_{27}H_{43}O_5N$. Ber. N 3.04. Gef. N 2.95.

Tetracarbonsäure $C_{27}H_{12}O_8$.

3 g Oxyssäure wurden mit 85 ccm Eisessig übergossen, mit einer Lösung von 3 g Chromsäure in 15 ccm Wasser versetzt und im Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $75 - 80^\circ$ erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die überschüssige Chromsäure durch schweflige Säure reducirt und das Reactionsproduct aus der Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde gründlich mit Wasser behandelt, um die Essigsäure zu entfernen, dann bis auf einen geringen Rest abdestillirt und mit Benzol versetzt. Alsbald fand eine reichliche Abscheidung von Krystallen statt, die mit Benzol und mit Petroläther ausgewaschen wurden. Ein Umkrystallisiren der Säure gelingt mittels eines Aether-Benzol-Gemisches. Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt.

Die Säure krystallisirt in feinen, sternförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei raschem Erhitzen unter starkem Anschäumen bei ca. 174° . In Alkohol ist sie leicht löslich und fällt auf Wasserzusatz nicht aus; weniger löslich ist sie in Aether, schwer löslich in Benzol und fast garnicht in Toluol, Xylol, Petroläther.

0.0890 g Sbst.: 0.2142 g CO_2 , 0.0727 g H_2O .

$C_{27}H_{42}O_8$. Ber. C 65.55, H 8.56.

Gef. » 65.64, » 9.14.

Titration: 0.0600 g Sbst. verbrauchten 4.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. — 0.0764 g Sbst. verbrauchten 5.9 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge.

Äquivalentgewicht für $C_{27}H_{12}O_8$ vierbasisch.

Ber. 124. Gef. 130, 129.

Molekulargewichtsbestimmung.

0.826 g Sbst.: 18.85 g absol. Alkohol, 0.101 $^\circ$ Erhöhung. — 1.113 g Sbst.: 18.32 g absol. Alkohol, 0.161 $^\circ$ Erhöhung. — 0.6772 g Sbst.: 15.58 g absol. Alkohol, 0.09 $^\circ$ Erhöhung. — 0.7175 g Sbst.: 20.73 g absol. Alkohol, 0.087 $^\circ$

Erhöhung. — 0.578 g Subst.: 13.84 g absol. Alkohol, 0.92° Erhöhung. — 1.048 g Subst.: 20.76 g absol. Alkohol, 0.113° Erhöhung.

$C_{27}H_{42}O_8$. Ber. M 494. Gef. M 498, 434, 555, 458, 522, 514,
im Durchschnitt gef. M 497.

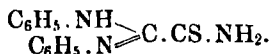
Versuche mit dieser Säure werden fortgesetzt.

587. Arnold Reissert: Die geschwefelten Anilide der Oxalsäure und ihre Umwandlungsproducte.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Oct. 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die den Anilidoderivaten der Oxalsäure entsprechenden Schwefelverbindungen sind bisher einem eingehenderen Studium nicht unterworfen worden. Von den eigentlichen Thioaniliden der Oxalsäure, d. h. Körpern mit der Atomgruppierung $C_6H_5.NH.CS.C:$ kennen wir nur zwei, das von Wallach¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxanilidchlorid hergestellte, aber nicht näher untersuchte Dithiooxanilid, $C_6H_5.NH.CS.CS.NH.C_6H_5$, und eine Verbindung, welche Sandmeyer²⁾ gelegentlich seiner Indigosynthese erhalten hat und die er nur beiläufig erwähnt, das Thiooxanilsäurethioamid (Phenylrubeanwasserstoff), $C_6H_5.NH.CS.CS.NH_2$. An die letztere Verbindung reiht sich dann noch das interessante Indigovorproduct der Sandmeyer'schen Synthese an, das Diphenyloxalamidinthioamid,



Eine eingehendere Untersuchung der in diese Gruppe gehörigen Verbindungen erschien nach verschiedenen Richtungen hin von Interesse. Einmal sind diese Körper durch gelbe bis rothe Färbungen ausgezeichnet; sie lassen in besonders klarer Weise die farbgebende Wirkung erkennen, welche der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel hervorbringt. Ferner liess sich erwarten, dass die Thioanilide zu verschiedenen Condensationsreactionen geneigt sein würden.

Als Mittel zur Darstellung der Thioanilide diene die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Anilide der Oxalsäure. Diese Re-

¹⁾ Wallach, diese Berichte 13, 527 [1880]; vgl. auch Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 290 [1893].

²⁾ J. R. Geigy & Co., D. R.-P. 113975; Friedländer 6, 576. — Sandmeyer, Zeitschr. für Farben- u. Textil-Chemie 2, 129.