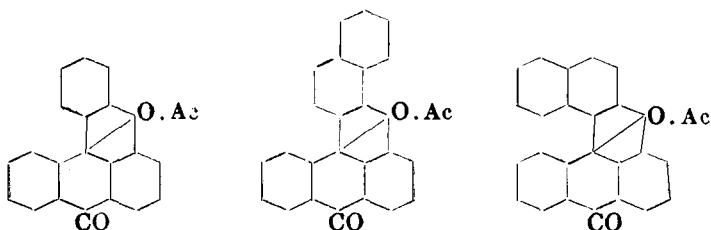


356. Ed. Laube: Benzocoeroxoniumverbindungen.

(Eingegangen am 20. Juni 1906.)

Im Anschlusse an die von H. Decker und mir ausgeführte Synthese der Coeroxoniumsalze, die in einer demnächst in den »Annalen« erscheinenden, ausführlichen Abhandlung besprochen wird, habe ich die Benzocoeroxoniumverbindungen dargestellt und untersucht.

Coeroxoniumsalze. α -Benzocoeroxoniumsalze. β -Benzocoeroxoniumsalze.1. α -Naphtholäther des Erythro-oxyanthrachinons.

Die Darstellung der Naphtholäther des Erythrooxyanthrachinons gelang mir nach der Vorschrift für Phenoläther des D. R.-P. 158531 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, welche ich zum Muster genommen habe. 50 g Kalihydrat und 180 g α -Naphthol wurden behufs Entwässerung eine Stunde auf 150° erhitzt, hierauf 20 g α -anthrachinonmonosulfonsaures Kalium¹⁾ portionsweise eingetragen und ca. 8 Stunden auf 150 – 160° und eine Stunde auf 180° erhitzt. Geht man mit der Temperatur auf 200° , so erhält man ein Gemisch der Reductionsproducte der Oxanthrachinone und fast keinen Aether. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze so lange mit 1 L 50° warmem, schwach alkalischem Wasser zur Entfernung des α -Naphthols und der Oxyanthrachinone an der Turbine ausgelaugt, bis das Wasser farblos blieb. Der so erhaltene Aether ist schon fast rein und kann unmittelbar zur Condensation mit Schwefelsäure verwendet werden. Zur Analyse wurde derselbe noch in Benzol gelöst, mit 10-proc. Natronlauge ausgeschüttelt und aus Ligroin umkrystallisirt. Gelbe, kleine Krystallaggregate vom Schmp. 275 – 276° . Ausbeute ca. 20 pCt.

0.1422 g Subst.: 0.4288 g CO_2 , 0.0510 g H_2O . $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 82.29, H 4.00.

Gef. » 82.23, » 4.02.

¹⁾ Diese Sulfosäure verdanke ich der Güte der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Leicht löslich in Benzol, Pyridin, Essigester, Eisessig, schwerer in Aether und Ligroin. Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach dem Erwärmen purpurroth, in rauchender Schwefelsäure braunroth und beim Erwärmen auf 100° schmutzig braunroth.

2. β -Naphtholäther des Erythro-oxyanthrachinons.

Derselbe wurde auf gleiche Weise gewonnen.

0.1912 g Sbst.: 0.5767 g CO₂, 0.6666 g H₂O.

C₂₄H₁₄O₃. Ber. C 82.29, H 4.00.

Gef. » 82.26, » 3.90.

Löslichkeit wie bei dem α Naphtholäther. Lösung in concentrirter Schwefelsäure violettroth, in rauchender Schwefelsäure violett und beim Erwärmen auf 100° braunroth.

Neben dem Naphtholäther bildet sich in ungefähr derselben Menge Anthrachinon. Schmp. 281°. Aus Benzol in schönen gelben Nadeln, welche die charakteristischen Reactionen des Anthrachinons geben.

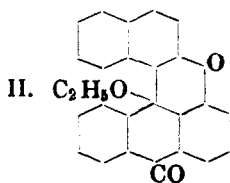
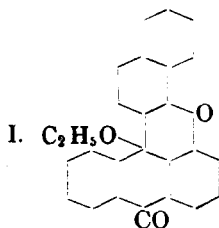
0.2157 g Sbst.: 0.6408 g CO₂, 0.0730 g H₂O.

C₁₄H₈O₂. Ber. C 80.80, H 3.80.

Gef. » 81.02, » 3.79.

3. α -Benzoceroxoniumverbindungen.

Man erwärmt den Naphtholäther mit ca. der 15-fachen Menge seines Gewichtes an 70-procentiger Schwefelsäure auf 150°. Nach 3—4 Stunden ist die Condensation zu Ende, was man durch Probenziehen constataren kann. Hierauf verdünnt man mit der doppelten Menge Wasser, filtrirt vom unveränderten Aether ab, fällt die Base mit Lauge aus, filtrirt und wäscht, bis das Wasser neutral abläuft. Durch Lösen in Alkohol und Kochen mit etwas Thierkohle erhält man dann den Aethyläther (I) der Base, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol



α -Benzoceroxonoläthyläther. β -Benzoceroxonoläthyläther.

den Schmp. 197—198° hat und durch langsames Verdunsten des Alkohols in kleinen, weissen Blättchen krystallisirt.

0.1852 g Sbst.: 0.5595 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₃. Ber. C 82.54, H 4.76.

Gef. » 82.39, » 4.84.

Zur Darstellung des Eisenchlorid-Doppelsalzes löst man die Base in möglichst wenig Eisessig auf, fügt einige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure hinzu und fällt mit einer concentrirten Eisenchloridlösung. Aus Eisessig umkrystallisirt, schmilzt und zersetzt sich das Doppelsalz bei 240°. Rothbraunes Pulver, das in Eisessig mit dunkelrother Farbe löslich ist.

0.1895 g Sbst.: 0.3766 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₂₄H₁₃O₂Cl·FeCl₃. Ber. C 54.24, H 2.51.

Gef. » 54.20, » 2.65.

Die Salze des α -Benzocoerixoniums sind leichter löslich in Wasser als diejenigen des β -Benzocoerixoniums. Die Lösungen der Ersteren sind purpurroth, die der Letzteren violettroth. Die Letzteren sulfiren sich bei der Condensation etwas leichter. — Das Chlorid ist in Wasser leicht löslich. Das Sulfat löst sich leicht in 10-proc. Schwefelsäure, woraus es quantitativ mit Kochsalz ausgesalzen werden kann. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein basisches Sulfat in blauen Flocken aus. Das Nitrat ist schwer löslich und fällt aus der salzsauren Lösung als tiefdunkelblauer Niederschlag aus. Jod und Jodkalium liefern ein sehr schwerlösliches, braunes Polyjodid. Die Salze des α -Benzocoerixoniums lösen sich in rauchender Schwefelsäure braunroth, beim Erwärmen auf 100° braun werdend unter Bildung einer Sulfonsäure.

4. β -Benzocoerixoniumverbindungen.

Auf gleiche Weise wie die vorigen.

Aethyläther (Formel II auf S. 2246) der Base. Schmp. 193.—194°.

0.1952 g Sbst.: 0.5909 g CO₂, 0.0840 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₃. Ber. C 82.54, H 4.76.

Gef. » 82.56, » 4.82.

Eisenchloriddoppelsalz des β -Benzocoerixoniums. Schmelzpunkt bei 240°. Umkrystallisirt aus Eisessig, worin es violettroth löslich ist.

0.1937 g Sbst.: 0.3844 g CO₂, 0.0473 g H₂O.

C₂₄H₁₃O₂Cl·FeCl₃. Ber. C 54.24, H 2.51.

Gef. » 54.13, » 2.73.

Die Lösungen der Salze des β -Benzocoerixoniums sind violettroth. Dieselben liefern Platindoppelsalze verschiedener Zusammensetzung. In concentrirter Schwefelsäure violettroth und in rauchender Schwefelsäure violett löslich; auf 100° erwärmt, wird die Lösung braunroth.

5. Acetyl- α -benzocoerixonol (s. die Formel auf S. 2248).

Die Reduction der Benzocoerixoniumsalze geht leicht in Eisessig mit Zinkstaub vor sich, was man an dem Verschwinden der Rothfärbung und an dem Fluoresciren der Lösung beobachten kann. Man giesst hierauf das Reactionsgemisch in Wasser, schüttelt kräftig durch, filtrirt rasch an der Pumpe ab, presst den Niederschlag auf

einem Thonteller ab, löst das Benzocoeroxenol in Essigsäureanhydrid auf, fügt 2—3 Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt 2 Stdn. auf 140°. Kühlt man alsdann ab, verdünnt mit der gleichen Menge Alkohol, giesst in Wasser, filtrirt und krystallisiert hierauf mehrmals aus Alkohol um, so erhält man das Acetylderivat in gelben Flocken.

0.1805 g Sbst.: 0.5500 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₂₆H₁₆O₃. Ber. C 83.0, H 4.20.

Gef. » 83.1, » 4.31.

Es löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln auf unter Bildung stark fluorescirender Lösungen. Leicht löslich in Alkalien mit rother Farbe.

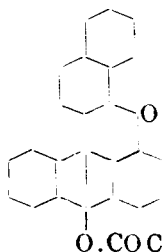
6. Acetyl-β-benzocoeroxenol.

Auf gleiche Weise dargestellt. Schmp. 195—200°. Bräunlichgelbe Flocken.

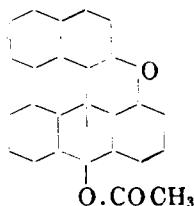
0.0801 g Sbst.: 0.2439 g CO₂, 0.0311 g H₂O.

C₂₆H₁₆O₃. Ber. C 83.00, H 4.20.

Gef. » 83.05, » 4.35.



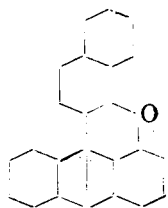
Acetyl-α-benzocoeroxenol



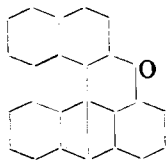
Acetyl-β-benzocoeroxenol.

7. α- und β-Benzocoeroxen.

Ich versuchte es nun, nach den beim Coeroxoniumchlorid gemachten Erfahrungen durch Reduction mit Jodwasserstoff zu den Grundkörpern der α- und β-Benzocoeroxoniumverbindungen zu gelangen, denen folgende Formeln zukommen würden:



α-Benzocoeroxen.



β-Benzocoeroxen

Zu diesem Zweck werden die Benzocoeroxoniumsalze zuerst mit Zink und Eisessig zu den Benzocoeroxenolen reducirt, mit Wasser gefällt, abfiltrirt und auf einem Thonteller etwas getrocknet. Hierauf wurden sie in dem doppelten bis dreifachen Volumen Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 126° gelöst und 2—3 Stunden gekocht. Das Ende der Reaction kann daran erkannt werden, dass eine herausgenommene Probe in alkoholischem Kali sich nicht mehr mit rother Farbe löst. Ist die Reaction zu Ende, so fällt man mit Wasser, filtrirt und behandelt den Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction; dann wird getrocknet und schliesslich mit Benzol extrahirt. Das Benzocoeroxen ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Ligroin. Bei der Reduction entsteht jedoch nur sehr wenig. Die Hauptmenge ist ein in Benzol unlöslicher Körper, der sich in concentrirter Schwefelsäure tief violett löst und durch Verdünnen in violetten Flocken ausfällt. Theilweise mit gelbgrüner Fluorescenz in Chloroform und theilweise mit rothvioletten Farbe in Nitrobenzol löslich.

Genf, Universitätslaboratorium.

357. A. Windaus: Ueber Cholesterin. VII.

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

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

Bei der Oxydation des Cholesterins mit Chromsäure in Eisessiglösung haben Mauthner und Suida¹⁾ drei neutrale Oxydationsproducte aufgefunden, das α -Oxycholestenol, das Oxycholestenon und das Oxycholestendiol²⁾. Auf Grund der bisher festgestellten Thatsachen lässt sich etwa das Folgende über diese Körper aussagen. Das α -Oxycholestenol, $C_{27}H_{42}O_2$, ist ein ungesättigter, secundärer Alkohol; ob aber seine Hydroxylgruppe und seine Doppelbindung noch dieselben sind, wie die ursprünglich im Cholesterin vorhandenen, erscheint zweifelhaft; er liefert ein Monoacetat; die Function des zweiten Sauerstoffatoms ist unbekannt. Das Oxycholestenon ist das dem Oxycholestenol entsprechende Keton; es bildet ein sehr charakteristisches Phenylhydrazon. Das Oxycholestendiol, $C_{27}H_{42}O_3$, ist wahrscheinlich ein gesättigter Körper, der sich vom Oxycholestenon durch den Mehrgehalt von einem

¹⁾ Monatsh. für Chem. 17, 579 [1896].

²⁾ Die für diese Verbindungen gewählten Namen entsprechen nicht mehr vollständig unserer erweiterten Kenntniss über ihre chemische Constitution.