

gehört also dem Henryschen Gesetz, während bei den metallischen Lösungen zweiatomiger Gase die gelöste Menge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Das Ergebnis spricht dafür, daß die Anwendung des Verteilungssatzes auf die Lösungen von Gasen in Metallen zulässig ist, und daß bei der Absorption zweiatomiger Gase (H_2 , O_2 , N_2) in dem Metall eine Aufspaltung der Moleküle in Atome stattfindet.

Leipzig, 25. März 1913.

152. A. Windaus und C. Resau:

Methyl-isohexyl-keton, ein Abbauprodukt des Cholesterins. (Zur Kenntnis des Cholesterins. XVI.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 3. April 1913.)

Es ist wiederholt beobachtet worden, daß beim oxydativen Abbau des Cholesterins ein wohlriechender Stoff entsteht. So schreibt Loebisch¹⁾, man bemerke bei der Oxydation des Cholesterins mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure »einen auffallenden Geruch nach den sogenannten Obstäthern, einen Geruch, der in das Destillat übergeht, wenn man die Operation in einer Retorte mit Kühler ausführt«. Später haben Dorée und Gardner²⁾ bei ihren Studien über die Ozonisierung des Cholesterins und seiner Derivate gefunden, daß bei der Zersetzung der Ozonide mit heißem Wasser ein Geruch nach Orangenöl auftritt. Von Derivaten des Cholesterins haben sie Cholestenon, β -Cholestanol, β -Cholestanon, Koprosterin, Pseudokoprosterin, Koprostanon und die Säure $C_{27}H_{44}O_4$ untersucht. Auch bei der Oxydation des Cholesterins mit Wasserstoffsuperoxyd haben sie denselben angenehmen Geruch wahrgenommen. Etwa gleichzeitig hat O. Diels³⁾ auf dieselbe Erscheinung aufmerksam gemacht. Er schreibt darüber:

Bei der Spaltung des Cholesterinozonids mit Wasser beobachtet man »das Auftreten eines sehr charakteristischen Geruches, der etwa an den des Methyl-hexyl-ketons erinnert. Ob eine ähnliche Substanz aus dem Cholesterin wirklich entsteht, wage ich vorläufig auch nicht andeutungsweise zu behaupten. Ich halte aber meine Beobachtung doch für beachtenswert

¹⁾ B. 5, 510 [1872]. ²⁾ Soc. 93, 1330 [1908]; 95, 638 [1909].

³⁾ B. 41, 2597 [1908].

und zwar aus folgendem Grunde: Außer Cholesterin habe ich auch Cholestenon, Cholesteryl-acetat, Cholesterylchlorid und Cholesten ozonisiert und konnte bei der Behandlung der betreffenden Ozonide mit siedendem Wasser stets die Entstehung eines angenehmen Geruchs feststellen, der — soweit die rohe Beobachtung darüber einen Schluß zuläßt — auf ein und dieselbe Verbindung hindeutet. Wenn man ferner berücksichtigt, daß man auch bei anderen Oxydationsversuchen derselben wohlriechenden Substanz begegnet, so ist der Schluß unabweisbar, daß durch oxydative Spaltung der Cholesterin-Derivate eine Verbindung, vermutlich von Aldehyd- oder Keton-Charakter und offenbar längerer Kohlenstoffkette abgespalten wird.«

Einige Zeit darauf hat A. Windaus¹⁾ eine Beobachtung auf diesem Gebiete veröffentlicht. Er fand nämlich, daß nur diejenigen Cholesterin-Derivate, welche die im Cholesterinmolekül nachgewiesene Isopropyl-Gruppe unverändert enthalten, bei der Oxydation den wohlriechenden Stoff zu liefern vermochten, und er schloß daraus, daß dieser selbst ein Isopropyl-Derivat sein müsse.

Obgleich also der wohlriechende Stoff aus Cholesterin schon eine Anzahl Chemiker beschäftigt hatte, war doch seine Reindarstellung und Identifizierung bisher nicht gelungen. Wir haben darum neue Versuche in größerem Maßstabe angestellt und sind hierbei folgendermaßen verfahren:

30 g Cholesteryl-acetat²⁾ in 240 ccm Eisessig wurden am absteigenden Kühler im Ölbad zum Sieden erhitzt, während gleichzeitig eine Lösung von 90 g Chromsäure in 270 ccm 50-prozentiger Essigsäure eingetropft wurde. Das Destillat, das Aceton und Essigsäure enthielt, wurde mit Natronlauge beinahe neutralisiert und wieder destilliert. Neben Wasser und Aceton ging hierbei der wohlriechende Stoff in farblosen Öltröpfchen über. Das neue Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther, um ihn von der Hauptmenge des Acetons zu befreien, mit Wasser behandelt und dann unter Verwendung eines Kugelaufsatzes vorsichtig abdestilliert. Er hinterließ eine kleine Menge des wohlriechenden Öles, das in wenig Alkohol aufgenommen und mit einer wäßrigen Lösung von 0.2 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.5 g Natriumacetat versetzt wurde. Nach kurzem Schütteln schied sich ein Semicarbazon in krystallinischer Form ab, das abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert wurde. Ausbeute nur 0.2 g. Schon beim Erwärmen der Verbindung mit Alkohol tritt der angenehme Geruch wieder auf, es findet also eine geringe Zersetzung statt. Das Semi-

¹⁾ B. 42, 3773 [1909].

²⁾ Es wurden im ganzen 500 g Cholesterylacetat oxydiert.

carbazon bildet glänzend weiße, rechteckige Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 153—154° liegt.

0.1499 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.1349 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 28.2 ccm N (19°, 768 mm).

C₉H₁₉ON₃. Ber. C 58.32, H 10.34, N 22.70.
Gef. » 58.59, » 10.07, » 22.55.

Aus der Analyse ergibt sich, daß die erhaltene Verbindung das Semicarbazon eines Octanons darstellt. Unter den bekannten Stoffen der Formel C₉H₁₉ON₃ besitzt nur das Semicarbazon des Methyl-isohexyl-ketons denselben Schmelzpunkt wie unser Produkt. Um die vermutete Identität sicherzustellen, haben wir das Methyl-isohexyl-keton nach dem ausgezeichneten Verfahren von Darzens¹⁾ bereitet und es in das Semicarbazon verwandelt, das dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt zeigte wie die Verbindung aus Cholesterin. Auch der Mischschmelzpunkt war derselbe. Zur weiteren Charakterisierung haben wir noch das *p*-Nitrophenyl-hydrazon dargestellt, das in tiefgelben Krystallen vom Schmp. 83° erhalten wurde. Es ist sehr zersetzlich.

0.1281 g Sbst.: 18.3 ccm N (23°, 755 mm).

C₁₄H₂₁O₂N₃. Ber. N 15.97. Gef. N 15.91.

Durch diese Versuche ist es also gelungen, den wohlriechenden Stoff aus Cholesterin als Methyl-isohexyl-keton zu charakterisieren. Für die Konstitutionsfrage des Cholesterins hat dieser Befund sicher Bedeutung; denn wenn auch nur in kleiner Menge, entsteht das Keton doch regelmäßig bei sehr verschiedenartigen Oxydationsreaktionen aus dem Cholesterin. Interessant ist es, daß das Methyl-isohexyl-keton als Dihydroderivat des Methyl-heptenons aufgefaßt werden kann, welches letzteres so nahe Beziehungen zu den aliphatischen und cyclischen Terpenen besitzt.

¹⁾ C. r. 140, 152 [1905].