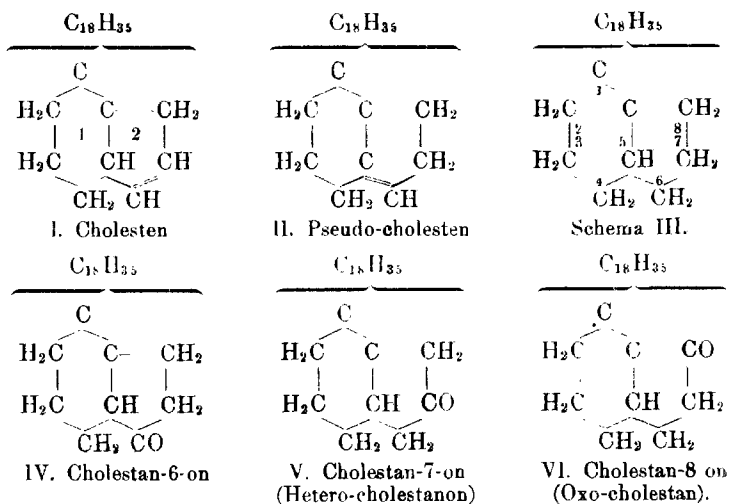


61. A. Windaus: Über einige Umwandlungsprodukte des Cholestens und Pseudo-cholestens und über den Nachweis einer der Doppelbindung benachbarten Methylengruppe im Cholesterin. (29. Mitteilung über Cholesterin.)

[Aus dem Allgem. Chem. Universitäts-Laboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Februar 1920.)

Die beiden Kohlenwasserstoffe Cholesten und Pseudo-cholesten, denen wahrscheinlich die Formeln I. und II. zukommen, sind wichtige Zwischenprodukte beim Übergang des Cholesterins in Cholansäure und sind darum im hiesigen Laboratorium in großer Menge dargestellt und ausführlich studiert worden. Als ein bemerkenswertes Resultat dieser Versuche sei erwähnt, daß es gelungen ist, aus den beiden Kohlenwasserstoffen drei verschiedene Ketone $C_{27}H_{46}O$ zu bereiten, in denen sich die Carbonylgruppe im Ringe 2 an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen befindet. Wenn wir die Kohlenstoffatome nach Schema III. beziffern, sind die drei Ketone als Cholestan-6-on, Cholestan-7-on und Cholestan-8-on (Formeln IV.—VI.) zu bezeichnen. Bei der Reduktion nach Clemmensen geben sie einen und denselben Kohlenwasserstoff, das Cholestan; sie enthalten daher dieselbe sterische Anordnung der Kohlenstoffatome und unterscheiden sich nur durch die Stellung der Carbonylgruppe innerhalb desselben Kohlenstoffskeletts; eines der Ketone, das Cholestan-7-on, haben Windaus und Dalmer¹⁾ schon auf anderem Wege dargestellt und als Hetero-cholestanon bezeichnet.



¹⁾ B. 52, 164 [1919].

Cholestan-7-on (V.).

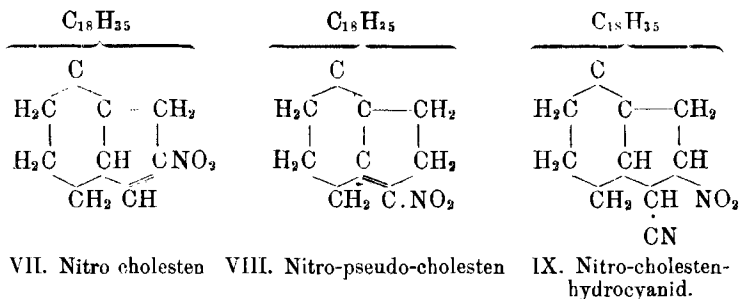
Wenn man Cholesten mit Eisessig und rauchender Salpetersäure behandelt, kann man leicht das schon kurz von Mauthner und Suida beschriebene Nitro-cholesten¹⁾ gewinnen. Beim Kochen mit einer alkoholischen Kaliumcyanidlösung addiert es sehr glatt 1 Mol. Blausäure an die Doppelbindung; diese Reaktion scheint recht charakteristisch für diese ungesättigten Nitroverbindungen zu sein. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert das Nitro-cholesten ein Keton, das mit dem Hetero-cholestanon identisch ist.

Da sich, wie bewiesen, die Haftstelle des Sauerstoffs im Hetero-cholestanon am Kohlenstoff 7 befindet, muß auch die Nitrogruppe im Nitro-cholesten (Formel VII.) dieselbe Stellung einnehmen. — Das Hetero-cholestanon (Cholestan-7-on), das mit Salpetersäure zu einer schön krystallisierten Dicarbonsäure (Formel XI.) aufgespalten wird, gibt mit Chromsäure-anhydrid ein saures Oxydationsprodukt, das wenig Neigung zur Krystallisation zeigt; wird dieses im Vakuum destilliert, spaltet es Kohlendioxyd ab und liefert einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{25}H_{42}$ oder $C_{25}H_{44}$. Über welche Zwischenprodukte diese Reaktion verläuft, ist noch nicht klargestellt; den Kohlenwasserstoff selbst haben Windaus und Resau²⁾ schon früher durch Oxydation des Cholestens mit Kaliumpermanganat erhalten. Bei der katalytischen Hydrierung in Äther-Eisessig mittels Palladium liefert er einen gesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 45°.

Sehr ähnlich wie das Cholestan-7-on verhält sich das 4-Chlorcholestan-7-on bei der Oxydation mit Chromsäure-anhydrid; es liefert dabei schlecht krystallisierende saure Oxydationsprodukte, die bei der Destillation einen prächtigen, ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 76° und von der Formel $C_{25}H_{40}$ oder $C_{25}H_{42}$ geben. Auch diesen Kohlenwasserstoff haben Windaus und Resau³⁾ schon erhalten, und zwar bei der Destillation der sauren Oxydationsprodukte des Cholesterylacetats. Bemerkenswert ist es, daß dieser Kohlenwasserstoff bei der katalytischen Reduktion verschiedene isomere Produkte liefert, je nachdem, ob die Wasserstoff-Anlagerung in ätherischer oder in essigsaurer Lösung erfolgt; in essigsaurer Lösung entsteht fast ausschließlich ein gesättigter Kohlenwasserstoff vom Schmp. 45°, der mit dem oben erwähnten identisch ist; in ätherischer Lösung verläuft die Hydrierung langsamer, und das Hauptprodukt ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff vom Schmp. 80°. Eine ganz ähnliche Beobachtung über den Einfluß des Lösungsmittels auf den sterischen Verlauf der

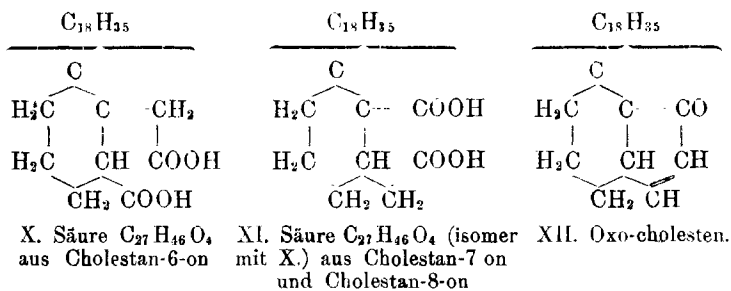
¹⁾ M. 15, 109 [1894]. ²⁾ B. 47, 1231 [1914]. ³⁾ B. 48, 856 [1915].

Wasserstoff-Addition habe ich kürzlich am Pseudo-cholesten¹⁾ beschrieben.



Cholestan-6-on (IV.).

Ähnlich wie Cholesten läßt sich auch Pseudo-cholesten nitrirten; doch ist das Nitro-pseudo-cholesten (Formel VIII.) viel leichter löslich und darum schwieriger zu isolieren; der Schmelzpunkt liegt schon bei 70°. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man ein schön krystallisiertes Keton vom Schmp. 98—99°, für das nur die Formel IV. in Betracht kommt. Mit Zink-amalgam, Eisessig und konz. Salzsäure liefert es Cholestan; die Reduktion des Nitro-pseudo-cholestens hat also bemerkenswerterweise in die Cholestan- und nicht in die Pseudo-cholestan-Reihe geführt. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure liefert das Cholestan-6-on eine Dicarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4$, der die Formel X. zukommen muß. Diese Dicarbonsäure ist verschieden von der oben erwähnten Dicarbonsäure, die bei der Oxydation des Cholestan-7-ons entsteht; diese letztere, für die von vornherein die Formeln X. oder XI. möglich erscheinen, muß also, da die Formel X. vergeben ist, die Formel XI. besitzen, und die Aufspaltung des Cholestan-7-ons geht mindestens in der Hauptsache zwischen Kohlenstoffatom 7 und 8 vor sich.



¹⁾ B. 52, 172 [1919].

Cholestan-8-on (Oxo-cholestan) (VI).

Wird Cholesten mit Chromsäure-anhydrid oxydiert, entsteht ein einfach ungesättigtes Keton $C_{27}H_{44}O$, das Oxo-cholesten. Neuere Beobachtungen über die Oxydation ungesättigter Verbindungen machen es von vornherein wahrscheinlich, daß die Ketogruppe an Stelle einer CH_2 -Gruppe getreten ist, die sich in Nachbarstellung zur Doppelbindung befindet¹⁾. Daß diese Vermutung, nach welcher dem Oxo-cholesten die Formel XII. zukommen würde, richtig ist, läßt sich folgendermaßen beweisen: Wird Oxo-cholesten mit Palladium und Wasserstoff reduziert, nimmt es glatt 1 Mol. Wasserstoff auf und liefert ein gesättigtes Keton, das Oxo-cholestan $C_{27}H_{46}O$, das sich deutlich vom Cholestan-6-on und vom Cholestan-7-on unterscheidet. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure wird es leicht angegriffen und gibt dabei eine Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$, die identisch ist mit der Dicarbonsäure aus Cholestan-7-on und die Formel XI. besitzt.

Diese Dicarbonsäure kann nun nur hervorgehen aus einem Keton, das den Carbonyl-Sauerstoff am Kohlenstoffatom 7 oder 8 gebunden enthält. Da nun dem Hetero-cholestanon die Formel eines Cholestan-7-ons zukommt, bleibt für das Oxo-cholestan nur die Formel eines Cholestan-8-ons übrig. Durch diese Beobachtungen und Schlußfolgerungen ist also bewiesen, daß sich im Cholesten eine CH_2 -Gruppe an den ungesättigten Rest $-CH:CH-$ anschließt, und damit ist die Bindungsweise eines neuen Kohlenstoffatoms im Cholesterin-Molekül festgelegt.

Nitro-cholesten.

12 g fein zerriebenes Cholesten wurden in einer Pulverflasche mit 80 ccm Eisessig und dann mit 20 ccm roter rauchender Salpetersäure (1.52) übergossen; das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde lebhaft gerührt und blieb noch einige Stunden unter Eiskühlung stehen; dann wurden die gebildeten Krystalle abgesaugt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei $117-118^\circ$ konstant blieb²⁾. Das so in einer Ausbeute von 75 % erhaltene Nitrocholesten krystallisiert in schönen Blättchen; es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und in alkoholischer Kalilauge, leicht löslich in Chloroform.

2.319 mg Sbst.: 6.631 mg CO_2 , 2.222 mg H_2O . — 4.201 mg Sbst.: 0.122 ccm N (16° , 753 mm).

¹⁾ B. 46, 1178, 2953 [1913]; B. 47, 1143, 2624 [1914].

²⁾ Mauthner und Suida, M. 15, 100 [1894] geben den Schmp. 105° an.

$C_{27}H_{45}O_3N$. Ber. C 78.07, H 10.84, N 3.37.
Gef. » 78.01, » 10.73, » 3.39.

Nitro-cholesten-Hydrocyanid.

2 g Nitro-cholesten wurden mit 0.5 g Kaliumcyanid und 60 ccm Methylalkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden; sie bilden schöne, lange Nadeln vom Schmp. 162° ; in Alkohol sind sie sehr schwer löslich, dagegen lösen sie sich leicht in alkoholischer Kalilauge und fallen aus der Lösung erst auf Zusatz von Salzsäure wieder aus.

4.175 mg Sbst.: 11.619 mg CO_2 , 4.063 mg H_2O . — 3.935 mg Sbst.: 0.2105 ccm N (15° , 754 mm).

$C_{28}H_{46}O_3N_2$. Ber. C 75.95, H 10.84, N 6.33.
Gef. » 75.93, » 10.89, » 6.29.

Cholestan-7-on.

6 g Nitro-cholesten wurden mit 250 ccm Eisessig und 12 g Zinkstaub 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht; während der Reduktion wurden ab und zu einige ccm Wasser hinzugefügt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen, konzentriert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnenen schönen Blättchen vom Schmp. $98-99^\circ$ gaben mit Hetero-cholestanon keine Schmelzpunktserniedrigung, auch die Oxime der beiden Ketone erwiesen sich als identisch und endlich führte die Oxydation der Ketone zu derselben schon beschriebenen Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ (XI).

Oxydation des Cholestan-7-ons mit Chromsäure-anhydrid.

4 g Cholestan-7-on wurden in 40 ccm heißem Eisessig gelöst, mit einer konzentrierten Lösung von 4 g Chromsäure-anhydrid versetzt und etwa 2 Stunden auf 70° erwärmt; die Reaktionsprodukte wurden in der üblichen Weise mittels Äthers isoliert und in einem sauren und einem neutralen Anteil zerlegt. Der neutrale Anteil bestand aus unverändertem Cholestan-7-on, der saure Anteil zeigte keine Neigung zur Krystallisation und wurde darum der Vakuum-Destillation unterworfen. Das Destillat bestand in der Hauptsache aus einem neutralen Stoff, der, mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 67° erhalten wurde. Wie die Analyse zeigt, handelt es sich um einen ungesättigten Kohlenwasserstoff.

4.262 mg Sbst.: 13.70 mg CO₂, 4.80 mg H₂O. — 4.080 mg Sbst.: 13.085 mg CO₂, 4.59 mg H₂O.

C₂₅H₄₄. Ber. C 87.13, H 12.88.

C₂₅H₄₂. » » 87.64, » 12.37.

Gef. » 87.67, 87.47, » 12.60, 12.59.

Bei der katalytischen Hydrierung liefert es einen gesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 45° (s. unten).

Oxydation des 4-Chlor-cholestan-7-ons mit Chromsäureanhydrid.

10 g Chlor-cholestanon aus Nitro-cholesterylchlorid¹⁾ wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit einer konz. Lösung von 10 g Chromsäureanhydrid versetzt; das Reaktionsgemisch wurde 2—3 Stunden lang auf 60—70° erwärmt, dann mit Wasser und schwefliger Säure versetzt und in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegt. Im neutralen Anteil war nur Ausgangsmaterial vorhanden, der saure Anteil war dunkelgelb gefärbt und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden; er wurde darum nach Zusatz von Essigsäureanhydrid aus einer Retorte im Vakuum destilliert; hierbei ging bei etwa 250° ein hellgelbes Öl über, das rasch im Retortenhals erstarrte. Es wurde herausgelöst und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert; es fiel dabei in schönen langen Nadeln aus, die bei 76° schmolzen und frei von Chlor waren.

0.1014 g Sbst.: 0.3262 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.1307 g H₂O.

C₂₅H₄₀. Ber. C 88.15, H 11.85.

C₂₅H₄₂. » » 87.64, » 12.37.

Gef. » 87.92, 87.55, » 12.52, 12.19.

Einen Kohlenwasserstoff von denselben Eigenschaften haben Windaus und Resau²⁾ früher aus den sauren Oxydationsprodukten des Cholesterylacetats durch Destillation erhalten; ein Vergleich zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen, der sich auf Schmelzpunkt-Mischschmelzpunkt, Drehungsvermögen, sowie auf die Addition von Brom und von Wasserstoff bezog, erwies die vollkommene Identität.

Katalytische Hydrierung des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 76°.

1.1326 g des Kohlenwasserstoffs wurden in Äther und Eisessig gelöst und die Lösung bei Gegenwart von Palladium mit Wasserstoff geschüttelt. In wenigen Minuten war die Aufnahme beendet, sie be-

¹⁾ B. 52, 168 [1919]. ²⁾ B. 48, 856 [1915].

trug 160 ccm (19°, 750 mm), während sich 159.7 ccm für zwei Doppelbindungen berechnen.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, er bildet feine, glänzende Blättchen, die bei 45° schmelzen; er ist identisch mit dem gesättigten Kohlenwasserstoff, der durch Reduktion des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 67° entsteht.

0.0891 g Subst.: 0.2847 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

C₂₅H₄₆. Ber. C 86.60, H 13.40.

C₂₅H₄₄. » » 87.13, » 12.88.

Gef. » 87.14, » 13.10.

Bei der katalytischen Hydrierung in ätherischer Lösung verläuft die Reaktion viel langsamer, und es entsteht hauptsächlich ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 80°.

Nitro-pseudo-cholesten.

3 g reines feingepulvertes Pseudo-cholesten wurden in 20 ccm Eisessig aufgeschwemmt, und mit einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 8 ccm rauchender Salpetersäure übergossen. Unter Erwärmung bildete sich allmählich eine klare Lösung, aus der sich Krystalle abzuschcheiden begannen; nach mehrstündigem Stehen unter Eiskühlung wurde das Nitro-pseudo-cholesten abgesaugt und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert; es bildet schöne, büschelförmig angeordnete Krystalle, die bei 70° schmelzen.

2.650 mg Subst.: 7.587 mg CO₂, 2.551 mg H₂O. — 2.002 mg Subst.: 0.056 ccm N (15°, 754 mm).

C₂₇H₄₅O₂N. Ber. C 78.07, H 10.84, N 3.37.

Gef. » 78.10, » 10.78, » 3.30.

Cholestan-6-on.

1 g Nitro-pseudo-cholesten wurde 4 Stunden mit Eisessig, Zinkstaub und wenig Wasser gekocht; die heiße Lösung wurde dann vom Zinkstaub abfiltriert und mit viel Wasser versetzt; das ausgefällte Keton wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 0.5 g.

3.404 mg Subst.: 10.440 mg CO₂, 3.617 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O. Ber. C 83.86, H 12.00.

Gef. » 83.64, » 11.89.

Der Schmelzpunkt des Cholestan-6-ons liegt bei 98—99°, also bei derselben Temperatur wie derjenige des Cholestan-7-ons; dagegen schmilzt ein Gemisch der beiden Ketone schon bei 87°, und zudem sind die beiden Oxime so deutlich verschieden, daß eine Identität ausgeschlossen ist.

Oxim: 0.2 g Cholestan-6-on, in heißem Alkohol gelöst, wurden mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0.2 g Natriumacetat versetzt; das Oxim fiel fast sofort aus und wurde aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert; es bildet feine Nadeln, die bei 205° schmelzen; das Oxim des Cholestan-7-ons schmilzt bei 195°, ein Mischschmelzpunkt der beiden Oxime lag bei 170–175°.

4.300 mg Sbst.: 12.738 mg CO₂, 4.535 mg H₂O. — 3.105 mg Sbst.: 0.0429 ccm N (16°, 753 mm).

C₂₇H₄₇ON. Ber. C 80.72, H 11.81, N 3.49.

Gef. » 80.83, » 11.80, » 3.50.

Reduktion des Cholestan-6-ons zum Cholestan.

Bei der Reduktion des Nitro-pseudo-cholestens kann genau wie beim Pseudo-cholesten ein Übergang in die Cholestan- oder in die Pseudo-cholestan-Reihe stattfinden; es ist daher zu prüfen, von welchem der beiden gesättigten Kohlenwasserstoffe sich das Keton aus Nitro-pseudo-cholesten ableitet. Zu diesem Zweck wurden 0.2 g des Ketons in Eisessig gelöst und mit Zink-amalgam und konz. Salzsäure, die allmählich zugegeben wurde, etwa 12 Stunden gekocht. Die beim Abkühlen entstandenen Krystalle wurden abgesaugt und nach dem Auflösen in Äther mittels Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure von ungesättigten Beimengungen befreit. Die abgeschiedenen Blättchen zeigten den Schmp. 79–80° und gaben mit Cholestan keine Schmelzpunktserniedrigung.

Oxydation des Cholestan-6-ons mit Salpetersäure.

0.2 g Keton wurden mit einem Gemisch von 1 ccm Eisessig und 1 ccm rauchender Salpetersäure 25 Minuten im Wasserbade erhitzt; beim Erkalten schieden sich Krystallkörner aus, die, aus Eisessig umkrystallisiert, in kleinen, aber derben Drusen erhalten wurden; sie schmelzen bei 240°, sind in Wasser unlöslich; in Eisessig lösen sie sich leichter als die isomere Säure aus Cholestan-7-on.

4.300 mg Sbst.: 11.756 mg CO₂, 4.150 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O₄. Ber. C 74.59, H 10.67.

Gef. » 74.61, » 10.80.

Oxo-cholesten.

Bei der Oxydation des Cholestens ist es vorteilhaft, einen großen Überschuß von Chromsäure-anhydrid zu verwenden, da andernfalls Cholesten unangegriffen bleibt, das sich nur schwierig vom gebildeten Oxo-cholesten abtrennen läßt. 3 g Cholesten wurden in 150 ccm heißem Eisessig gelöst und mit 4 g Chromsäure-anhydrid bei 80° oxydiert; nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit schwefliger

Säure versetzt und in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegt. Der neutrale Anteil wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und so in gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 145° erhalten. Die Ausbeute ist nur gering, etwa 10 %, da die Hauptmenge der Oxydationsprodukte in dem sauren Anteil steckt.

4.091 mg Sbst.: 16.01 mg CO_2 , 4.131 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$. Ber. C 84.30, H 11.54.

Gef. » 84.60, » 11.60.

Das Semicarbazon des Oxo-cholestens, in der üblichen Weise mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat bereitet, krystallisiert aus Methylalkohol in schönen kleinen Nadelchen, die unter Zersetzung bei 225° schmelzen.

4.100 mg Sbst.: 0.341 ccm N (15° , 754 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{ON}_3$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.78.

Cholestan-8-on.

Zur katalytischen Hydrierung wurde das Oxo-cholesten in einem Gemisch von Äther und Eisessig gelöst und die Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei Gegenwart von Palladiumschwarz geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme war innerhalb höchstens einer Viertelstunde beendet; dann wurde abfiltriert, der Äther abdestilliert und das gebildete gesättigte Keton aus der essigsäuren Lösung durch Zusatz von Wasser in fast reiner Form ausgefällt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigsäure schmolz es bei $108\text{--}109^{\circ}$.

2.231 mg Sbst.: 6.838 mg CO_2 , 2.867 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$. Ber. C 83.86, H 12.00.

Gef. » 83.62, » 11.88.

Säure $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4$ aus Cholestan-8-on.

Die Oxydation des Cholestan-8-ons mit rauchender Salpetersäure wurde genau so vorgenommen wie diejenige des Cholestan-7-ons; das Reaktionsprodukt schied sich dabei in seidenglänzenden Nadeln ab und stimmte in seinem Aussehen und seinem Schmelzpunkt (273°) mit der Dicarbonsäure aus Cholestan-7-on vollkommen überein. Um die Identität zu sichern, wurde noch das Anhydrid der Säure bereitet; es schied sich beim Kochen der Säure mit wenig Essigsäureanhydrid in langen Nadeln vom Schmp. 118° aus. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Anhydrid der Säure aus Cholestan-7-on war unverändert derselbe.

5.309 mg Anhydrid: 9.427 mg CO_2 , 3.146 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_2$. Ber. C 77.83, H 10.64.

Gef. » 77.72, » 10.63.

An der experimentellen Durchführung dieser Arbeit haben sich Frl. Dr. K. Neukirchen und die HHrn. Dr. O. Dalmer und Dr. E. Kirchner beteiligt.

Das für diese Untersuchungen notwendige Cholesterin ist mir wiederum von der Firma J. D. Riedel, Berlin-Britz kostenlos zur Verfügung gestellt worden; für dieses außerordentliche Entgegenkommen bin ich der Firma zu großem Danke verpflichtet.

62. R. Stoermer und E. Emmel: Zur Kenntnis der Truxillsäuren (II.)

[Mitteilung aus der Organ. Abteilung des Chem. Instituts der Univ. Rostock.]
(Eingegangen am 9. Februar 1920.)

Vor kurzem hat der eine von uns mit G. Foerster über die Bildung der ε -Truxillsäure aus α -Truxillsäure durch die Kalischmelze kurz berichtet¹⁾, eine Reaktion, bei der von Liebermann²⁾ eine neue Säure nicht hatte erhalten werden können. Diese von uns ε -Truxillsäure genannte Verbindung vom Schmp. 192° hatte sich als identisch mit der sogen. β -Cocasäure von Hesse³⁾ (Schmp. 189°) herausgestellt, die vollkommen in Vergessenheit geraten war, da sie nicht in die meisten Hand- und Lehrbücher übergegangen ist, z. B. auch in dem großen Werk von O. Aschan über die alicyclischen Verbindungen fehlt. Diese Säure verdiente eine genauere Untersuchung, als ihr bisher durch Hesse zuteil geworden war, da sie die Zahl der bisher bekannten Truxillsäuren (α - und γ -) um eine vermehrte, so daß von den 5 theoretisch möglichen Formen⁴⁾ jetzt 3 bekannt geworden sind.

Während α Truxillsäure durch Acetanhydrid bekanntlich leicht in das Anhydrid einer andern Säure (γ -Säure) umwandelbar ist, ist diese Reaktion bei der ε -Säure auf keine Weise durchführbar. Selbst durch Anwendung hoher Temperaturen und der verschiedensten Anhydrierungsmittel, wie Acetanhydrid, Oxalylchlorid und Phosphoroxychlorid, konnte eine Umlagerung in eine neue *cis*-Säure nicht herbeigeführt werden, vielmehr ließ sich jedesmal die unverändert gebliebene ε -Truxillsäure wiedergewinnen. Die Säure muß daher als eine ungewöhnlich stabile *trans*-Form angesehen werden, so daß damit die beiden einzig möglichen *trans*-Formen der Truxillsäure-Reihe bekannt sind (α - und ε -Säure):

¹⁾ B. 52, 1255 [1919]. ²⁾ B. 22, 2249 [1889]. ³⁾ A. 271, 202 [1892]

⁴⁾ B. 52, 1256 [1919].