

2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat.

Ersetzt man bei dem eben beschriebenen Versuch das Acetophenon durch *p*-Methyl-acetophenon, so tritt sofort beim Zusammengeben der Reagenzien eine auffallend starke Fluoreszenz auf, und nach kurzer Zeit hat die Lösung einen braunen Farbton angenommen. Im übrigen vollzieht sich der Prozeß wie im vorangehenden Falle. Ausbeute 7–8 g. Die näheren Eigenschaften des Perchlorats sind bereits oben bei der damit identischen Verbindung beschrieben worden, die man aus Essigsäure-anhydrid, Toluol und Überchlorsäure erhält.

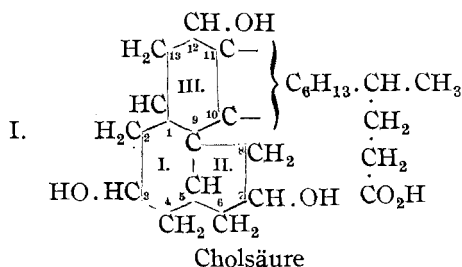
127. W. Borsche und R. Frank:

Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, X.: Über die Konstitution der Ciliansäure und einiger anderer Poly-carbonsäuren der Cholsäure-Gruppe¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. Januar 1927.)

In der IX. Mitteilung der Reihe haben wir aus den Beziehungen zwischen Cheno-desoxy-biliobansäure, $3\text{ R}-\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6$, und Biliobansäure, $3\text{ R}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$, als Haftort für das Hydroxyl in Ring III der Cholsäure, das man bis dahin an C^{13} setzte, C^{12} und damit für die Cholsäure die Konstitutionsformel I abgeleitet. Daraus ergibt sich natürlich auch eine

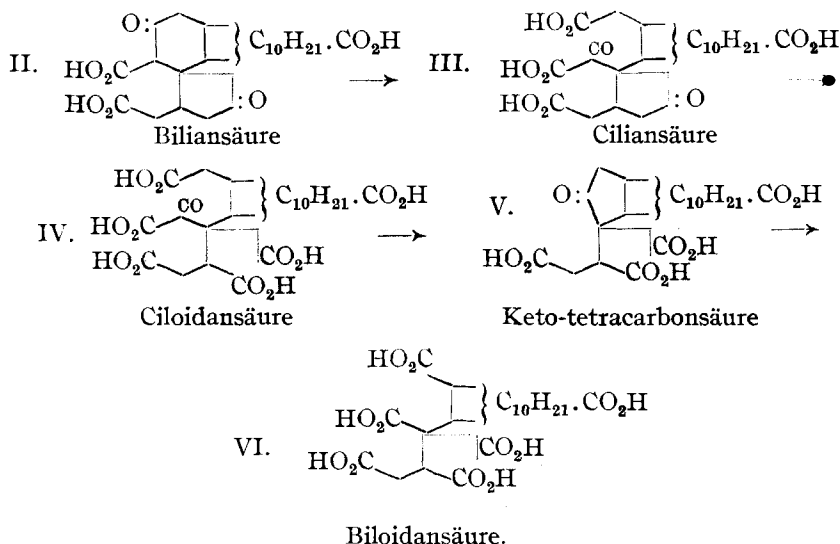


entsprechende Änderung aller für ihre Abbauprodukte geltenden Konstitutionsformeln, soweit sie vom Platz des Hydroxyls in Ring III abhängen. Für die ersten Abbaustufen, die noch in durchsichtiger Beziehung zum Grundstoff stehen (Dehydro-cholsäure, Biliansäure, Iso-biliansäure), ergeben sich die notwendigen Änderungen ohne weiteres. Dagegen können die Konstitutionsformeln der späteren, von der Ciliansäure an, nicht mehr auf die gleiche einfache Weise, durch Verschiebung des Sauerstoffs von C^{13} an C^{12} , dem Fortschritt der Erkenntnis angepaßt werden. Bei ihnen ist augenscheinlich ein tiefer greifender Umbau erforderlich. Es fragt sich, welche weiteren Stufen des Abbaues davon berührt werden.

Beginnen wir bei der Erörterung dieser Frage mit der Ciliansäure. Ciliansäure entsteht, wenn man Biliansäure, eine Diketo-tricarbonsäure $3\text{ R}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (II), in überschüssiger Alkalilauge gelöst, mit Per-

¹⁾ IX. Mitteilung: B. 59, 1748 [1926].

manganat-Lösung kocht. Ihre Zusammensetzung wird nach Schenck²⁾ und Wieland und Schlichting³⁾ durch die Formel $2R-C_{24}H_{34}O_{10}$ (III) wiedergegeben. Sie ist eine Tetracarbonsäure mit einem $>CO$ (daß das letzte Sauerstoffatom ebenfalls als Keton-Carbonyl in ihr enthalten ist, ist nicht bewiesen, wird aber bisher allgemein angenommen!), die, wie Wieland und Schlichting a. a. O. gefunden haben, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure je 1 Mol. Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abspaltet und deshalb von ihnen als α -Ketonsäure betrachtet wird. Heiße konz. Salpetersäure oxydiert sie zu Ciloidansäure, $R-C_{24}H_{34}O_{13}$ (IV), mit 6 Carboxylen. Konz. Schwefelsäure verwandelt letztere bereits bei 60° in eine Keto-tetracarbonsäure $2R-C_{22}H_{32}O_9$ (V), die ihrerseits durch Oxydation mit Salpetersäure die Hexacarbonsäure Biloidansäure, $R-C_{22}H_{32}O_{12}$ (VI), liefert. Wieland und Schlichting geben diese Zusammenhänge durch die Formeln II–VI wieder:



Benutzt man bei der Ableitung dieser Formelreihe die neue Biliansäure-Formel VII mit $>CO$ in 12-Stellung, im übrigen aber die Gedankengänge von Wieland und Schlichting, so folgt für Ciliansäure Formel IX⁴⁾, für Ciloidansäure X, für die Keto-tetracarbonsäure XI und für Biloidansäure daraus wiederum die Formel VI.

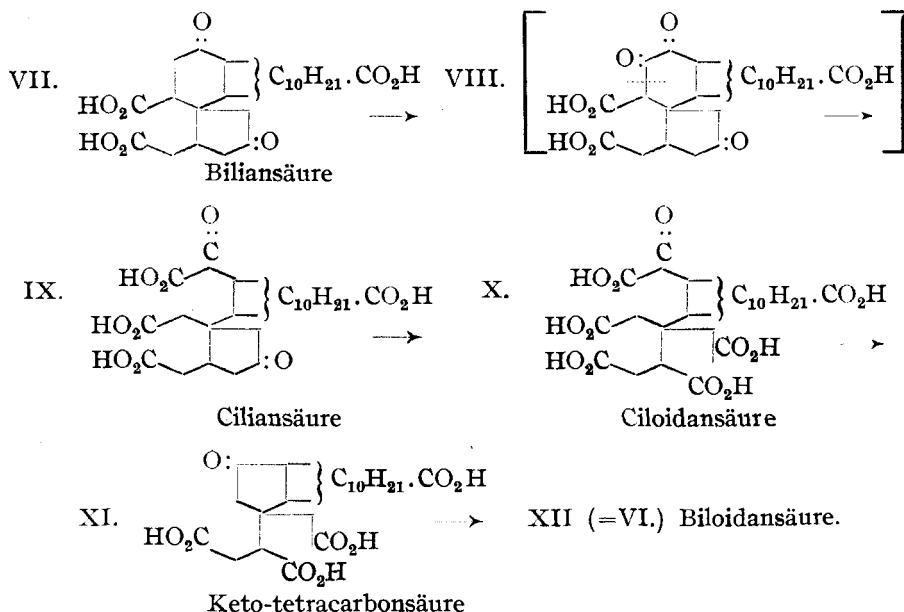
Die oben aufgeworfene Frage, welche auf die Biliansäure folgenden Stufen des Cholsäure-Abbaues auf Grund der neuen Cholsäure-Formel anders formuliert werden müssen als bisher, ist also dahin zu beantworten, daß nur die Konstitutionsformeln für Ciliansäure und Ciloidansäure einer das

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **87**, 59 [1913].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **120**, 227 [1922], **123**, 213 [1922].

⁴⁾ Denn aus VII kann durch Öffnung von Ring III eine Ciliansäure $2R-C_{24}H_{34}O_{10}$ mit dem α -Ketonsäure-Radikal $\cdot CO \cdot CO_2H$ nur hervorgehen, indem Biliansäure zunächst zu der noch nicht isolierten 7,12,13-Triketo-tricarbonsäure VIII oxydiert wird, die als β -Ketonsäure zwischen C^1 und C^{13} die Säure-Spaltung der Acetessigsäuren erleidet.

Kohlenstoff-Gerüst des Moleküls berührenden Umgestaltung bedürfen⁵⁾, wenn die Überlegungen von Wieland und Schlichting richtig sind.



Wir haben aber Bedenken gegen ihre Richtigkeit. Und zwar sind sie in erster Linie in uns wachgerufen durch die Wieland-Schlichtingsche Formulierung des Überganges von Ciloidansäure in die Keto-tetracarbonsäure $2 R-C_{22}H_{32}O_9$, die unserem „chemischen Gefühl“ widersprach und uns dadurch anregte, ihre experimentellen Grundlagen nachzuprüfen. Die Ergebnisse dieser Nachprüfung stimmten zu unserer Überraschung mit den Angaben von Wieland und Schlichting nicht überein. Nach ihnen verliert Ciloidansäure, in konz. Schwefelsäure gelöst, schon bei 60° gleichzeitig die Bestandteile der Oxalsäure, $CO + CO_2 + H_2O$, und geht — „nicht über ein Zwischenprodukt, das nur Kohlenoxyd abgespalten hat“, wie sie ausdrücklich bemerken⁶⁾ — in die Keto-tetracarbonsäure über. Wir fanden dagegen, daß Ciloidansäure mit Schwefelsäure bei 60° nur Kohlenoxyd, aber so gut wie gar kein Kohlendioxyd entwickelt. Erst wenn man die Temperatur steigert, wird die Kohlendioxyd-Abgabe allmählich deutlicher. Um sie vollständig zu machen, haben wir gewöhnlich bis auf 100° erwärmt. Bei dieser Temperatur spaltet Ciloidansäure jedoch noch ein weiteres Mol. Kohlenoxyd ab, im ganzen also bei 100° $2 CO + CO_2$ ⁷⁾. Nun ist aber keine Formel für die Ciloidansäure konstruierbar, die öfter als einmal die Atomgruppierung $.CO.CO_2H$ enthält. Kohlen-

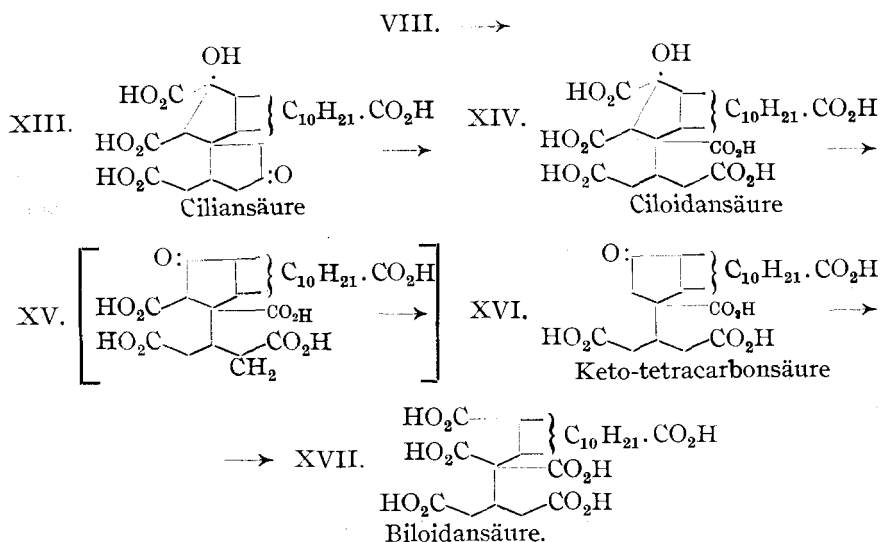
⁵⁾ Die alte Formel V und die neue Formel XI der Keto-tetracarbonsäure unterscheiden sich nur durch die Stellung des Sauerstoffs an dem als 5-Ring regenerierten Ring III.

⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. **123**, 220 [1922].

⁷⁾ Übereinstimmend damit entwickelt eine Lösung der Keto-tetracarbonsäure bei 100° genau 1 Mol. Kohlenoxyd.

oxyd-Abspaltung mit konz. Schwefelsäure ist also kein so zuverlässiger Beweis für das Vorkommen dieser Atomgruppierung in Ciloidansäure (und Ciliansäure), wie Wieland und Schlichting glauben. Damit sind ihre Formeln für beide Säuren überhaupt zweifelhaft geworden.

Wieland und Schlichting haben von den verschiedenen Möglichkeiten, die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Ciliansäure und Ciloidansäure zu deuten, nur das Verhalten der α -Ketonsäuren in Betracht gezogen, aber nicht berücksichtigt, daß auch das Carboxyl der α -Oxy-säuren und tertiär gebundenes Carboxyl⁸⁾ unter denselben milden Bedingungen in der gleichen Weise zersetzt werden. Greift man auf diese Möglichkeiten zurück, so findet man nicht nur die Erklärung für unsere Beobachtungen über den eigenartigen Zerfall der Ciloidansäure in konz. Schwefelsäure, sondern auch für Ciliansäure eine Formel, die unseres Erachtens ihre Bildung aus Biliansäure besser erklärt als IX. Man braucht nur anzunehmen, daß die Triketo-tricarbonsäure VIII in dem heißen, stark alkalischen Oxydationsgemisch sogleich „Benzilsäure-Umlagerung“ erleidet. Dann bekommt man für Ciliansäure die Formel XIII, für Ciloidansäure sinngemäß⁹⁾ XIV, für die Keto-tetracarbonsäure XVI und für Biloidansäure XVII (letztere beiden bis auf die Stellung der Ring II entstammenden Carboxyle übereinstimmend mit der Keto-tetracarbonsäure-Formel XI und der Biloidansäure-Formel XII):

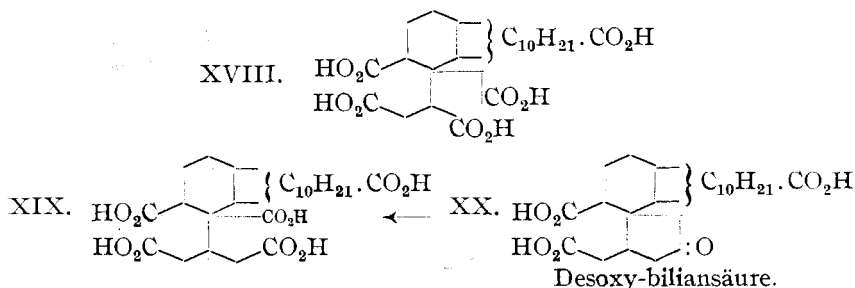


Daß in der Ciliansäure wirklich ein Sauerstoffatom als alkohol. Hydroxyl enthalten ist, konnten wir nachweisen, indem wir ihren Tetramethylester in bekannter Weise mit Methylmagnesiumjodid-Lösung behandelten. Dabei wurde genau ein Mol. Methan gebildet. Die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Ciliansäure kann danach nur das Carboxyl an C¹² betreffen. Sie sollte zu einer unbeständigen Diketo-tricarbonsäure

⁸⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, B. **39**, 51 [1905].

⁹⁾ Daß Ring II in diesem Fall und in anderen ähnlichen Fällen zwischen C⁷ und C⁸ und nicht zwischen C⁶ und C⁷ gesprengt wird, werden wir nachher begründen.

3 R—C₂₃H₃₂O₈ und weiter zu einer beständigen Diketo-dicarbonsäure 3 R—C₂₂H₃₂O₆ führen, deren Isolierung aus der Schwefelsäure-Lösung aber weder Wieland und Schlichting, noch uns bisher gelungen ist^{9a)}. Was nun den Übergang von Ciloidansäure in die Keto-tetracarbonsäure anbelangt, so nehmen wir an, daß die Kohlenoxyd-Abspaltung bei 60° an derselben Stelle einsetzt wie in der Ciliansäure, also an C¹². Dadurch entsteht eine β -Ketonsäure, die in konz. Schwefelsäure bei 60° noch ziemlich stabil ist, aber beim Verdünnen mit Wasser, wie wir mit aller Schärfe haben nachweisen können, ein Carboxyl (das an C¹) als CO₂ abgibt und sich in die Keto-tetracarbonsäure verwandelt. Bei Temperaturen, die wesentlich über 60° liegen, tritt dieser Zerfall auch schon ohne Wasser-Zusatz ein. Dabei beginnt aber zugleich erneute Entwicklung von Kohlenoxyd, das, da im Molekül der Keto-tetracarbonsäure kein weiteres Carboxyl an einem Sauerstoff tragenden Kohlenstoff vorhanden ist, aus einem tertiär gebundenen Carboxyl stammen muß. Ein solches bekommt man, wenn man (wie das in den Formeln XIV—XVII bereits geschehen ist) annimmt, daß Salpetersäure im Ciliansäure-Molekül den Ring II nicht zwischen C⁶ und C⁷, sondern zwischen C⁷ und C⁸ öffnet. Diese Annahme scheint zunächst willkürlich. Wir haben sie aber stützen können durch die Feststellung, daß auch Choloidansäure im Gegensatz zu der Angabe von Wieland und Schlichting¹⁰⁾ unter der Einwirkung heißer Schwefelsäure nahezu 1 Mol. Kohlenoxyd entwickelt. Für Choloidansäure, 2 R—C₂₄H₃₆O₁₀, galt bisher Formel XVIII, die aber kein durch heiße Schwefelsäure angreifbares Carboxyl enthält und deshalb durch XIX zu ersetzen ist:

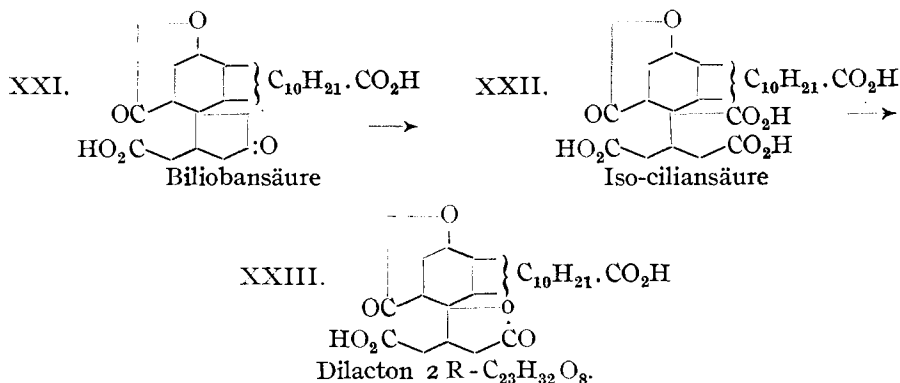


Diese Abänderung dürfte, die Richtigkeit unserer Ciloidansäure-Formel vorausgesetzt, auch insofern begründet sein, als Choloidansäure aus Desoxy-biliansäure, 3 R—C₂₄H₃₆O₇ (XX), unter denselben Bedingungen entsteht, wie Ciloidansäure aus Ciliansäure, nämlich bei der Oxydation mit heißer Salpetersäure. Es ist wahrscheinlich, daß beidemal Ring II an derselben Stelle, zwischen C⁷ und C⁸, aufgerissen wird.

^{9a)} Wir haben diese Säure 3 R—C₂₂H₃₂O₆, für die wir den Namen Ciloxansäure vorschlagen auf anderem Wege recht glatt aus Ciliansäure gewonnen und hoffen, bald weiteres darüber berichten zu können.

¹⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. **123**, 220 [1922] oben: „Wir haben festgestellt, daß die Polycarbonsäuren unseres Arbeitsgebietes durch konz. Schwefelsäure auch bei 100° nicht angegriffen werden. Weder aus der 5-basischen Choloidansäure, noch auch aus der 6-basischen Solanellsäure, auch nicht aus der Biloidansäure wird CO₂ abgespalten.“ Ebenda S. 228 unten: „Bei der Choloidansäure tritt geringfügige Oxydation (SO₂) unter Gelbfärbung ein, aber CO₂ und CO werden im Verlauf von 1 1/2 Stdn. nicht abgespalten.“

Nach unseren Erfahrungen mit der Cholidansäure haben wir nicht gezögert, auch noch einige andere, zum Teil schon von Wieland und Schlichting untersuchte Polycarbonsäuren der Cholsäure-Gruppe, die wir gerade zur Hand hatten, auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen konz. Schwefelsäure zu prüfen. Bei Biliansäure, Iso-biliansäure, Biloidansäure und Biloidansäure-Hydrat konnten wir in der Tat auch bei anhaltendem Erwärmen auf 100° weder Kohlendioxyd- noch Kohlenoxyd-Abspaltung in merklichem Umfange beobachten. Biliobansäure entwickelte unter den gleichen Bedingungen langsam CO₂ und CO, deren Auftreten aber, da ihre Mengen auch bei mehrstündiger Versuchsdauer weit hinter je einem Molekül zurückblieben, wohl ausschließlich durch die Oxydationswirkung der Schwefelsäure verursacht ist. Iso-ciliansäure, 2 R—C₂₄H₃₄O₁₀ (XXII), lieferte uns dagegen, in teilweiser Übereinstimmung mit dem Befund von Wieland und Fukelman¹¹⁾, neben wechselnden, aber nicht sehr beträchtlichen Mengen CO₂ bei mehreren Versuchen gleichmäßig nahezu 1 Mol. CO. Das hatten wir auch erwartet. Denn sie wird gewonnen, indem man Biliobansäure, 3 R—C₂₄H₃₄O₇, mit Salpetersäure erwärmt, wird also nach der neuen Biliobansäure-Formel XXI¹²⁾ wohl auch durch Aufbrechen von Ring II zwischen C⁷ und C⁸ gebildet werden und dementsprechend an C⁹ ein tertiär gebundenes Carboxyl enthalten:



Als Produkt der Iso-ciliansäure-Spaltung haben Wieland und Fukelman in schlechter Ausbeute eine „ungesättigte Monoketo-tricarbonsäure C₂₃H₃₂O₇“ isoliert. Wie eine solche aus einer Säure der Formel XXII hervorgehen soll, ist allerdings nicht recht verständlich. Denn bei dem Austritt von Kohlenoxyd (und Wasser) sollte man daraus das Dilacton 2 R—C₂₃H₃₂O₈ (XXIII) einer Dioxy-tetracarbonsäure oder eine isomere, ungesättigte Säure erwarten. Mit der Formulierung, durch die Wieland und Fukelman ihre analytischen Ergebnisse deuten, vermögen wir uns aber auch nicht zu befrenden, da sie, von anderem abgesehen, der Bredtschen Regel¹³⁾ widerspricht. Der Stoff muß wohl noch etwas eingehender untersucht werden, ehe seine chemische Natur und seine Beziehungen zur Iso-ciliansäure nutzbringend erörtert werden können.

¹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **130**, 144 [1923].

¹²⁾ Borsche und Frank, B. **59**, 1749 [1926].

¹³⁾ A. **437**, 1 [1924].

Beschreibung der Versuche.**Versuchs-Anordnung.**

Bei den einleitenden Versuchen über die Zersetzung unserer Polycarbonsäuren durch konz. Schwefelsäure haben wir nur das Kohlenoxyd volumetrisch bestimmt, indem wir die Reaktion in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre vor sich gehen ließen und die entwickelten Gase über Kalilauge 1:1 auffingen. Später haben wir mit einer anderen Versuchsanordnung gearbeitet, die uns Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nebeneinander gravimetrisch zu bestimmen erlaubte. Dazu nahmen wir die Zersetzung in einem langsamen Strom von CO_2 -freiem Sauerstoff vor, dem nach seinem Austritt aus dem Reaktionsgefäß zunächst das Kohlendioxyd durch Natronkalk entzogen wurde. Darauf strich er über eine rotglühende Kupferoxyd-Spirale. An ihr wurde das Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert und letzteres wieder durch Natronkalk absorbiert. Um auch bei Anwendung geringer Substanzmengen und kleinem Lösungsvolumen die Thermometerkugel vollkommen in die Schwefelsäure einsenken zu können, benutzten wir als Zersetzungsgefäß ein weites Reagenrohr, das sich nach unten stark verjüngte und durch einen dreifach durchbohrten Stopfen mit Zuleitungsrohr, das nicht in die Lösung eintauchte, Ableitungsrohr und Thermometer (bzw. Tropftrichterchen) verschlossen war.

Schema der Versuchsanordnung: Sauerstoff-Bombe — Dennstedt-Trockenturm — Zersetzungsgefäß — U-Rohr mit Glasperlen und 0.1-n. Jod-Lösung — Chlorcalciumrohr — Natronkalkrohr I — Natronkalkrohr II — beiderseitig ausgezogenes Verbrennungsrohr (Länge etwa 24 cm) mit Kupferoxydspirale (Länge 15 cm) — Chlorcalciumrohr¹⁴⁾ — Natronkalkrohr III — Natronkalkrohr IV — Blasenähler.

Die Brauchbarkeit dieser Versuchsanordnung prüften wir durch Zersetzung von Camphersäure¹⁵⁾:

0.2020 g Subst. in 3 cem SO_4H_2 , a) bei 60° 4 Stdn.: — g CO_2 , 0.0378 g CO_2 aus CO.
b) bei 80° weitere 2 1/2 Stdn.: — g CO_2 , 0.0440 g CO_2 aus CO.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. CO 13.99. Gef. CO a) 11.91, b) 13.86.

Spaltung der Ciloidansäure.

Die Ciloidansäure, die wir für unsere Versuche benutzten, war in genauem Anschluß an die Vorschrift von Wieland und Schlichting gewonnen. Sie schmolz, nach leichtem Sintern bei 247–249°, bei 251° unter stürmischer Gasentwicklung.

	Subst.	Temp.	Dauer in	CO_2	CO_2 aus CO
	g	(°)	Stdn.	g	g
1.	0.2164	60	1	—	0.0166
		100	1	0.0178	0.0156
2.	0.2066	60	2	—	0.0330
		80	1 1/2	0.0066	0.0106
		100	1 1/4	0.0228	0.0208
3.	0.0996	100	3	0.0080	0.0182
4.	0.1002	100	2	0.0080	0.0176
5.	0.1056	100	2 1/2	0.0092	0.0168 ¹⁶⁾
6.	0.1004	100	2 2/4	0.0084	0.0162 ¹⁶⁾

¹⁴⁾ Nicht unbedingt notwendig.

¹⁵⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, a. a. O.

¹⁶⁾ Die Versuche 5 und 6 sind ein Vierteljahr nach den Versuchen 1–4 ausgeführt.

$C_{24}H_{34}O_{13}$	Ber. CO_2	8.30	CO 5.28	2 CO 10.56
Gef.: 1. bei 60^0	—	—	4.88	—
„ 100 0	8.22	—	—	9.47
2. „ 60^0	—	—	5.30	—
„ 100 0	7.84	—	—	10.47
3. „ 100 0	8.03	—	—	11.63
4. „ 100 0	8.00	—	—	11.18
5. „ 100 0	8.71	—	—	10.12
6. „ 100 0	8.37	—	—	10.27.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich mit aller Deutlichkeit, daß Ciloidansäure mit der 15-fachen Menge konz. Schwefelsäure bei 60^0 nur 1 Mol. CO, bei 100^0 dagegen 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. CO entwickelt. Soweit die Lösungen nicht wesentlich über 60^0 erwärmt worden waren (bei einigen Vorversuchen, bei denen wir das bei dieser Temperatur entweichende CO volumetrisch gemessen hatten, und bei der präparativen Darstellung der Keto-tetracarbonsäure $2R-C_{22}H_{32}O_9$), hatten sie sich nur schwach gelb gefärbt und lieferten beim Eintragen in Eiswasser etwa dieselbe Ausbeute an Keto-tetracarbonsäure, wie sie Wieland und Schlichting bekamen. Waren sie dagegen auf 100^0 erhitzt worden, so waren sie tiefrot gefärbt, fluorescierten und gaben beim Verdünnen keinen Niederschlag von Keto-tetracarbonsäure mehr. Es entstand eine klare, dunkelbraune Lösung, aus der wir bisher noch keinen gutdefinierten Stoff herausarbeiten konnten. Wir haben (siehe Einleitung) aus dieser Erfahrung den Schluß gezogen, daß das Produkt der Abspaltung von 1 Mol. CO aus Ciloidansäure, die Keto-pentacarbonsäure XV, in konz. Schwefelsäure bei 60^0 noch beständig ist und erst beim Verdünnen der Lösung zerfällt, und glauben, dies durch folgende Versuche bewiesen zu haben:

1. Ciloidansäure wurde mit der üblichen Menge Schwefelsäure in einem Kölbchen $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 60^0 erhitzt, erkalten gelassen und dann durch einen Tropftrichter, der an die Stelle des Thermometers getreten war, in das mit 20 ccm Eiswasser beschickte Zersetzungsgefäß eingetropft. Es wurde dabei von CO_2 -freiem Sauerstoff durchströmt, der nachher ein Chlorcalcium-Rohr und zwei gewogene Natronkalk-Röhren passierte. Nach dem Einlaufen der Schwefelsäure wurde der Kolbeninhalt im Kochsalz-Bade etwa 10 Min. bis zum Sieden erhitzt. Dann ließen wir im Gasstrom erkalten und wogen das absorbierte CO_2 .

0.2004 g Sbst.: 0.0128 g CO_2 , ca. 0.1 g $C_{22}H_{32}O_9$.

$C_{24}H_{34}O_{13}$. Ber. CO_2 8.30, $C_{22}H_{32}O_9$ 83.02. Gef. CO_2 6.39, $C_{22}H_{32}O_9$ ca. 50.

2. Der Versuch wurde dahin abgeändert, daß die CO-Abspaltung bei 60^0 im Zersetzungsgefäß vorgenommen wurde. Nachher wurde dieses an die Absorptionsröhren angeschlossen, mit Eiswasser gekühlt, im Sauerstoff-Strom Eiswasser (20 ccm) zuge-
tropft usw.

0.1106 g Sbst.: 0.0074 g CO_2 , ca. 0.06 g $C_{22}H_{32}O_9$.

$C_{24}H_{34}O_{13}$. Ber. CO_2 8.30, $C_{22}H_{32}O_9$ 83.02. Gef. CO_2 6.69, $C_{22}H_{32}O_9$ ca. 54.

3. Schließlich haben wir noch das Zersetzungsgefäß von vornherein in die im Anfang des experimentellen Teils beschriebene Apparatur eingeschaltet und so neben dem Kohlenoxyd auch das Kohlendioxyd bestimmt, das vor dem Verdünnen abgespalten war.

0.2050 g Sbst. (60^0 , $2\frac{3}{4}$ Stdn.): 0.0010 g CO_2 , 0.0166 g CO_2 aus CO; (nach dem Verdünnen mit Eiswasser); 0.0126 g CO_2 , 0.0016 g CO_2 aus CO, ca. 0.12 g $C_{22}H_{32}O_9$.
 $C_{24}H_{34}O_{13}$. Ber. CO_2 8.30, CO 5.28, $C_{22}H_{32}O_9$ 83.02. Gef. CO_2 6.63, CO 5.65, $C_{22}H_{32}O_9$ ca. 57.

Es ist einigermaßen überraschend, daß die Gesamtmenge des Kohlendioxyds, das sich bei der Darstellung der Keto-tetracarbonsäure aus Ciloidan-

säure entwickelt, auch bei Versuch 3 nur zu etwa 75 % d. Th. gefunden wird. Die gefundene Menge stimmt aber der Größenordnung nach ungefähr mit der präparativen Ausbeute an reiner Keto-tetracarbonsäure überein. Danach scheint es, als ob ein Teil der Keto-pentacarbonsäure XV durch irgendeine Nebenreaktion der Umwandlung in die Keto-tetracarbonsäure entzogen würde. Einen sicheren Beweis dafür, der zugleich die Art dieser Nebenreaktion erschlosse, haben wir noch nicht gefunden. Man könnte an eine teilweise Stabilisierung des Moleküls etwa durch Anhydrid-Bildung zwischen den beiden Carboxylen an C¹ und C⁹ oder Bildung eines ungesättigten Lactons zwischen dem Carboxyl an C⁹ und dem enolisierten Keton-Carbonyl denken.

Spaltung der Keto-tetracarbonsäure $2\text{R}-\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9$.

Die Präparate davon waren zum Teil bei den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes, zum Teil präparativ durch 3-stdg. Erwärmen von Ciloidansäure mit konz. Schwefelsäure auf 60° gewonnen. Sie bildeten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Nadeln, die um 230° sinterten und bei 239° klar zusammenschmolzen. Von ihrer Reinheit haben wir uns durch die Analyse überzeugt.

0.0578 g Sbst.: 0.1268 g CO₂, 0.0378 g H₂O.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9$. Ber. C 60.00, H 7.28. Gef. C 59.83, H 7.32.

Die Säure ist bisher nur titrimetrisch als Tetracarbonsäure charakterisiert. Wir haben zu aller Sicherheit noch ihren Tetramethylester dargestellt. Übergießt man sie mit ätherischer Diazo-methan-Lösung, so löst sie sich vorübergehend unter lebhafter N₂-Entwicklung, gleich darauf fängt der Ester an, teilweise auszukrystallisieren. Aus Methylalkohol setzt er sich in sternchenförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 133° ab.

2.263 mg Sbst.: 5.192 mg CO₂, 1.719 mg H₂O. — 2.452 mg Sbst.: 4.635 mg AgJ.

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_9$. Ber. C 62.88, H 8.12, OCH₃ 25.01. Gef. C 62.59, H 8.50, OCH₃ 24.98.

Spaltung der Säure bei 100°: 0.1242 g Sbst.: 7.3 ccm CO (23°, 757 mm), davon 7.1 ccm schon bei 80°. — 0.1080 g Sbst.: 6.35 ccm CO (23°, 762 mm), davon 6.1 ccm schon bei 80°. — 0.1096 g Sbst. (3 Stdn. bei 100°): 0.0012 g CO₂, 0.0118 g CO₂ aus CO.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9$. Ber. CO 6.36. Gef. CO 6.57, 6.53, 6.85.

Spaltung der Biliobansäure.

Das Ausgangsmaterial bereiteten wir uns aus Biliansäure durch katalytische Reduktion¹⁷⁾. Sie ist uns regelmäßig gelungen, seit wir den Pt-Katalysator von Adams¹⁸⁾ — 1 g auf 10 g Biliansäure — dazu verwenden, wenn auch immer nur mit einer Ausbeute von 10–15 %. Der Rest der Biliansäure wird zurückgewonnen.

0.1200 g Sbst. (100°, 3 Stdn.): 0.0054 g CO₂, 0.0048 g CO₂ aus CO. — 0.1000 g Sbst. (100°, 5 Stdn.): 0.0050 g CO₂, 0.0033 g CO₂ aus CO.

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$. Ber. CO₂ 10.13, CO 6.45. Gef. CO₂ 4.50, 5.00, CO 2.54, 2.10.

Die Lösung im Zersetzungsgefäß färbte sich im Laufe der Versuche tiefschwarz und roch am Schluß deutlich nach SO₂.

Spaltung der Iso-ciliansäure.

Über die Darstellung der Iso-ciliansäure aus Biloidansäure siehe Wieland und Fukelman a. a. O. Wir krystallisierten sie aus reinem Alkohol um und fanden ihren Schmelz- bzw. Zersetzungs-Punkt danach bei 323°.

¹⁷⁾ Borsche und Frank, B. 59, 1751 [1926].

¹⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1397 [1922].

0.1004 g Sbst. (100°, 3 Stdn.): 0.0036 g CO₂, 0.0072 g CO₂ aus CO. — 0.1000 g Sbst. (100°, 2 Stdn.): 0.0020 g CO₂, 0.0074 g CO₂ aus CO.

C₂₄H₃₄O₁₀. Ber. CO₂ 9.13, CO 5.81. Gef. CO₂ 3.58, 2.00, CO 4.56, 4.71.

Der Inhalt des Zersetzungsgefäßes sah am Schluß der Versuche hellbraun aus und roch ganz schwach nach SO₂.

Spaltung der Choloidansäure.

1. 0.0994 g Sbst. (100°, 7 Stdn.): 5.5 ccm CO (16°, 759 mm). — 2. 0.1314 g Sbst. (100°, 6 Stdn.): 0.0062 g CO₂, 0.0066 g CO₂ aus CO. — 0.1314 g Sbst. (100°, 9 Stdn.): 0.0090 g CO₂, 0.0086 g aus CO. — 0.1314 g Sbst. (100°, 14 Stdn.): 0.0094 g CO₂, 0.0090 g CO₂ aus CO. — 3. 0.1124 g Sbst. (125°, 2 Stdn.): 0.0064 g CO₂, 0.0074 g CO₂ aus CO. — 0.1124 g Sbst. (125°, 4 Stdn.): 0.0110 g CO₂, 0.0088 g CO₂ aus CO. — 4. 0.1344 g Sbst. (125°, 2 1/2 Stdn.): 0.0078 g CO₂, 0.0098 g CO₂ aus CO. — 0.1344 g Sbst. (125°, 3 1/2 Stdn.): 0.0094 g CO₂, 0.0106 g CO₂ aus CO.

(Alle Zeitangaben sind vom Versuchsbeginn an gerechnet.)

C ₂₄ H ₃₆ O ₁₀ .	Ber.	CO ₂ 9.09,	CO 5.78.
	Gef. 1.	„ — ,	„ 6.52.
	2.	„ 4.72, 6.85, 7.15,	„ 3.20, 4.17, 4.36.
	3.	„ 5.69, 9.78,	„ 4.18, 4.98.
	4.	„ 5.80, 6.97,	„ 4.64, 5.02.

Nach allen Versuchen war die Schwefelsäure im Zersetzungsgefäß tiefschwarz und roch nach SO₂ und anderen Zersetzungsprodukten.

Ciliansäure-tetramethylester und Methyl-magnesiumjodid.

Ciliansäure-tetramethylester (aus Ciliansäure und Diazo-methan in Äther; aus Methylalkohol Nadeln vom Schmp. 127—128°) löst sich bei Zimmer-Temperatur nur schwierig in Amyl-äther. Die Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid wurde deshalb bei etwa 40° eingeleitet und bei 100° zu Ende geführt.

0.1020 g Sbst.: 4.8 ccm Methan (16°, 758 mm). — 0.1122 g Sbst.: 5.4 ccm Methan (23°, 746 mm).

C₂₈H₄₂O₁₀. Ber. OH 3.16. Gef. OH 3.39, 3.33.

128. Heinrich Rheinboldt und Richard Wasserfuhr: Über Verbindungen von Nitrosylchlorid mit anorganischen Chloriden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. Februar 1927.)¹⁾

Die Mitteilung von H. Gall und H. Mengdehl: „Über die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Metallsalze“ im Januar-Heft²⁾ dieser „Berichte“ veranlaßt uns, schon jetzt über einige Resultate einer Untersuchung zu berichten, die wir in Angriff genommen haben.

Im weiteren Verfolg unserer Arbeiten „Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids“³⁾ wandten wir uns den Additionsverbindungen von Nitrosylchlorid an anorganische Halogenide zu, um deren Zusammensetzung und Konstitution aufzuklären.

¹⁾ Vorgetragen in der Bonner Chemischen Gesellschaft am 17. Januar 1927.

²⁾ B. 60, 86 [1927].

³⁾ A. 444, 113 [1925], 451, 161 [1926], 451, 273 [1927].