

an den Glaswänden überhitzt wurde. Schüttelt man die Chloroform-Lösung des Hydrazins mit festem<sup>42)</sup> Zinkchlorid, so färbt sie sich allmählich kräftig violett, zugleich machen sich aber auch schon Zersetzungs-Erscheinungen bemerkbar. In Eisessig tritt mit Chlorzink schon bei Zimmer-Temperatur sofort intensive Violettfärbung ein; offenbar wirkt hier die komplexe „Chlorzink-Essigsäure“ (nach Meerwein<sup>43)</sup>) ganz so wie eine starke Mineralsäure.

Beim Quecksilberchlorid zeigte sich ein auffälliger Unterschied zwischen dem umkrystallisierten und dem käuflichen, doch auch relativ reinen, Präparat: Letzteres gab bei Zimmer-Temperatur mit dem Hydrazin in Aceton violette Lösungen, das umkrystallisierte Salz hingegen erzeugte keine Färbung.

Gerade diese letzten Beobachtungen zeigen, von was für subtilen Unterschieden das Eintreten oder Ausbleiben der Violettfärbung abhängt, und lassen eine eingehende Untersuchung der Reaktion zwischen Metallsalzen<sup>44)</sup> und Tetra-*p*-tolyl-hydrazin als wünschenswert erscheinen.

#### Versuche mit Tetraphenyl-hydrazin.

Bei der Einwirkung von Jod und Silberperchlorat auf das in Äther gelöste Tetraphenyl-hydrazin, unter starker Kühlung, genau wie bei der Toly-Verbindung, entstand ein dunkel braunvioletter, jodsilber-haltiger Niederschlag, der sich sehr schlecht abfiltrieren ließ und beim Ausziehen mit Chloroform eine dunkel braunviolette Lösung gab. Nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, färbte sich die Lösung grün; bei der Titration mit Zinnchlorür (in Eisessig-HCl) trat zuerst Grünfärbung und dann Entfärbung ein. Die Isolierung der violetten Verbindung, in der wir das Tetraphenyl-hydrazinium-perchlorat vermuten, ist nicht gelungen.

In den von Wieland und Gambarjan<sup>45)</sup> durch Einwirkung von Säuren und von Brom auf Tetraphenyl-hydrazin erhaltenen grünen oder blauen Lösungen liegen — wegen der schon von diesen Autoren hervorgehobenen leichten Benzidin-Umlagerung — wahrscheinlich nicht mehr die primären Hydrazinium-Verbindungen vor. Bemerkenswert ist jedoch die Angabe, daß mit konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick eine Violettfärbung auftritt.

### 223. W. Borsche und R. Frank: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, XI.: Über Ciloxansäure.

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

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Die neue Konstitutionsformel (I), die wir in unserer X. Mitteilung über die Konstitution der Gallensäuren<sup>1)</sup> für Ciliansäure,  $2\text{R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ , abgeleitet haben, konnten wir zunächst nur durch das Ergebnis stützen, das wir bei der Untersuchung des Ciliansäure-tetramethylesters nach der Methode von Zerewitinoff erhalten hatten. Dagegen war es uns nicht sogleich gelungen, die Diketo-tetracarbonsäure  $3\text{R-C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$  (II), die sich nach unserer Formel aus Ciliansäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure

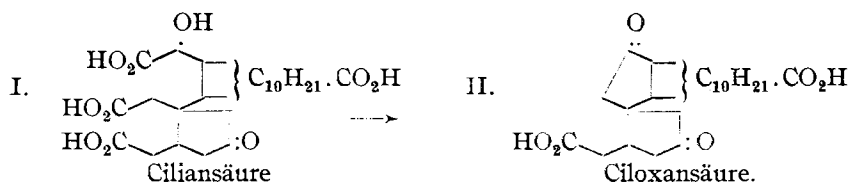
<sup>42)</sup> da es sich in Chloroform nur sehr wenig löst.

<sup>43)</sup> Ztschr. angew. Chem. **39**, 1192 [1926].

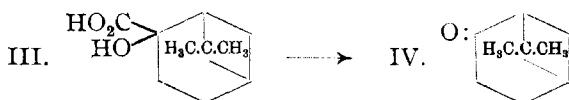
<sup>44)</sup> Nicht nur Halogenide, sondern auch Nitrate, z. B. Kupfernitrat und Uranyl-nitrat, gaben unter geeigneten Bedingungen die Violettfärbung.

<sup>45)</sup> B. **39**, 1501 [1906].

<sup>1)</sup> B. **60**, 723 [1927].



hätte bilden müssen, in Substanz zu isolieren. Denn der Abbau der Ciliansäure vollzieht sich unter diesen Bedingungen durchaus nicht so glatt wie der der ihr nächst verwandten Ciloidansäure, sondern wird von Nebenreaktionen begleitet und überlagert. Das bewiesen uns nicht nur die Eigenschaften der dabei auftretenden nicht-flüchtigen Stoffe, sondern auch die untereinander wenig übereinstimmenden Resultate, die wir bekamen, als wir ihn in der neulich beschriebenen Apparatur messend zu verfolgen versuchten. Wir griffen deshalb, um die Diketo-tetracarbonsäure zu fassen, auf ein Verfahren zurück, das Wallach und Blumann<sup>2)</sup> mit gutem Erfolg angewandt haben, um Nopinsäure (III) in Nopinon (IV) zu verwandeln,



und oxydierten Ciliansäure in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat. Das Rohprodukt, das dabei ausfiel, war zwar auch noch nicht unmittelbar zur Krystallisation zu bringen. Aber es ließ sich über das ziemlich schwer lösliche Dioxim der Diketo-dicarbonsäure hinweg recht gut von den krystallisations-hemmenden Verunreinigungen befreien. Auf dem gleichen Wege konnten wir dann auch die Säure  $3\text{ R-C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$  in garnicht unerheblicher Menge in dem wenig erfreulichen Harz nachweisen, das sich beim Erwärmen von Ciliansäure mit konz. Schwefelsäure bildet. Um daran zu erinnern, daß sich ihre Bruttoformel von der der Ciliansäure durch den Mindergehalt der Bestandteile der Oxalsäure unterscheidet, haben wir schon neulich den Namen Ciloxansäure für sie vorgeschlagen.

In reinem Zustande gehört Ciloxansäure zu den krystallisations-freudigsten Verbindungen der Cholsäure-Gruppe. Wir haben sie außer durch ihr Dioxim durch ihren ebenfalls prachtvoll krystallisierenden Dimethylester charakterisiert, sie mit warmer Salpetersäure zu Biloidansäure oxydiert und sie nach dem Verfahren von Clemmensen mit leidlicher Ausbeute zu einer um  $2\text{O}$  ärmeren gesättigten Dicarbonsäure  $3\text{ R-C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$ , die wir Desoxy-ciloxansäure nennen wollen, reduziert. Versuche, sie in alkalischer Lösung mit aromatischen Aldehyden zu kondensieren, hatten keinen, entsprechende Versuche mit Isatin nur mangelhaften Erfolg. Die Atomgruppierung  $\text{CO.CH}_2$  in Ring III scheint also in ihr trotz der veränderten Umgebung ähnlich reaktionsträge zu sein wie in der Dehydro-cholsäure<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> A. 356, 231 [1907].

<sup>3)</sup> Borsche und Frank, B. 57, 1373 [1924]. — In unserer IX. Mitteilung über die Konstitution der Gallensäuren haben wir den Schmelzpunkt des Dehydro-desoxycholsäure-methylesters versehentlich zu  $238^\circ$  angegeben. Er liegt in Wirklichkeit bei  $130^\circ$ , übereinstimmend mit dem Befund von Tomihide Shimizu, Ztschr. physiol. Chem. 123, 159 [1922].

Wir hatten gehofft, daß es uns möglich sein würde, nach dem neuen Verfahren auch Ciloidansäure,  $R-C_{24}H_{34}O_{13}$ , noch glatter zur Ketotetracarbonsäure  $R-C_{22}H_{32}O_9$  abzubauen als mit konz. Schwefelsäure. Diese Erwartung hat sich jedoch bis jetzt noch nicht erfüllt.

### Beschreibung der Versuche.

Ciloxansäure, 3  $R-C_{22}H_{32}O_6$  (II).

4.8 g Ciliansäure werden unter Aufkochen in 200 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst und noch heiß mit 32 ccm 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung vermischt, die man auf einmal hinzufügt. Die Oxydation ist in wenigen Augenblicken beendet, die farblose Lösung schäumt auf und scheidet das Oxydationsprodukt in feinen Tröpfchen ab, die sich allmählich zu Boden setzen. Nach 12 Std. werden sie durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser nachgewaschen, in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat + 4 g kryst. Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt Ciloxansäure-dioxim in farblosen Blättchen auszufallen, die sich nach vorheriger Bräunung bei etwa 238° stürmisch zersetzen. Aus viel Alkohol oder wenig Eisessig krystallisiert es in Blättchen von rhombischem Umriß und dem Schmp. 239–240°. Die Ausbeute daran beträgt bei sorgfältigem Aufarbeiten der Mutterlauge von der Oximierung etwa 1.5 g. Weitere 0.2 g kann man gewinnen, wenn man die von der rohen Ciloxansäure abgegossene Lauge mit Natriumcarbonat neutralisiert, dann wieder schwach salzsauer macht, zur Trockne dampft und die dem Rückstand durch Alkohol entzogene organische Substanz mit Hydroxylamin umsetzt.

Das Dioxim aus der rohen Ciloxansäure enthält nicht unerhebliche Mengen anorganischer Verunreinigungen, von denen es durch Umkrystallisieren schwer völlig zu befreien ist. Zur Analyse haben wir deshalb ein Präparat vom gleichen Schmelzpunkt benutzt, das aus reiner Ciloxansäure gewonnen und bei 120° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war<sup>4)</sup>.

2.528 mg Sbst.: 5.778 mg  $CO_2$ , 1.910 mg  $H_2O$ . — 3.550 mg Sbst.: 0.214 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{22}H_{34}O_6N_2$ . Ber. C 62.52, H 8.12, N 6.64. Gef. C 62.36, H 8.46, N 6.90.

Zur Rückverwandlung in Ciloxansäure wird 1 g des Dioxims mit 16 ccm *n*-Salzsäure + 4 ccm 10-*n*. Salzsäure etwa 10 Min. gekocht. Dabei löst sich das Oxim schnell. Aber schon ehe es ganz gelöst ist, scheidet sich die Diketo-säure aus. Sie wird nach einigen Stunden abgesaugt und aus heißer 10-proz. Essigsäure umkrystallisiert, aus der sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 216–217° herauskommt. In Wasser löst sie sich erst bei Siedetemperatur merklich (im Verhältnis 1:300), in Alkohol, Aceton, Eisessig spielend leicht schon in der Kälte.

<sup>4)</sup> Bei einigen Oximierungs-Versuchen, bei denen wir das Reaktionsgemisch statt einer mehrere Stunden hatten kochen lassen, bekamen wir statt des Ciloxansäure-dioxims einen andern Stoff, der aus Alkohol in ganz ähnlichen Formen krystallisierte, aber bei 221–222° unter Bräunung schmolz. Er gab bei der Analyse Werte, die auf einen Monoäthylester des Ciloxansäure-dioxims,  $C_{24}H_{38}O_6N_2$ , stimmten:

3.183 mg Sbst.: 2.415 mg  $CO_2$ , 2.502 mg  $H_2O$ . — 4.890 mg Sbst.: 0.260 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{24}H_{38}O_6N_2$ . Ber. C 63.67, H 8.51, N 6.22. Gef. C 63.56, H 8.79, N 6.07.

Bei 1½-stdg. Erwärmen mit der 10-fachen Menge 5-*n*. Salzsäure lieferte er glatt Ciloxansäure vom Schmp. 215–216°.

3.659 mg Sbst. (im Vakuum bei 120° getrocknet): 9.050 mg CO<sub>2</sub>, 2.655 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 67.30, H 8.23. Gef. C 67.48, H 8.12.

Drehungsvermögen: Konzentration 5.812 % (absol. Alkohol), abgelesener Winkel +8.28°;  $[\alpha]_D^{15} = +142.5^{\circ}$ .

Um das Auftreten von Ciloxansäure bei der Zersetzung der Ciliansäure mit konz. Schwefelsäure nachzuweisen, haben wir 2.4 g Ciliansäure in 10 ccm Schwefelsäure 2 Stdn. auf 60° erhitzt (längeres Erwärmen verbesserte die Ausbeute an Ciloxansäure nicht!). Die Lösung war danach hellrot gefärbt und noch nur schwach nach Schwefeldioxyd. Beim Verrühren mit Eis lieferte sie gelbliche, amorphe Flocken (1.7 g), die sich bei Zimmer-Temperatur zu einem klebrigen Harz zusammenballten. Sie wurden schnell abgesaugt, mit Eiswasser nachgewaschen und in 15 ccm Alkohol mit 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat + 2 g Natriumacetat 1 Stde. erwärmt. Aus der erkalteten Lösung fielen nach vorsichtigem Verdünnen 0.15 g Ciloxansäure-dioxim aus, Schmelzpunkt nach 1-maligem Umkrystallisieren 237° unter Bräunung, Misch-Schmelzpunkt mit reinem Dioxim unverändert. Das schwefelsaure Filtrat von den Flocken arbeiteten wir wie die schwefelsaure Mutterlauge von der Oxydation der Ciliansäure auf. Sie ergab noch 0.05 g Dioxim, so daß die Gesamtausbeute an diesem etwa 10 % der Theorie betrug.

Ciloxansäure-dimethylester, aus der Säure durch Übergießen mit ätherischer Diazo-methan-Lösung bereitet, krystallisiert aus wenig schwach verdünntem Methanol in wohl ausgebildeten, dünnen Prismen, die leicht eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen, und schmilzt bei 105°.

3.135 mg Sbst. (im Vakuum bei 80° getrocknet): 7.860 mg CO<sub>2</sub>, 2.350 mg H<sub>2</sub>O. — 3.945 mg Sbst.: 4.412 mg AgJ.

C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 68.52, H 8.63, OCH<sub>3</sub> 14.76. Gef. C 68.40, H 8.39, OCH<sub>3</sub> 14.78.

Ciloxansäure-dimethylester-dioxim, aus dem Dimethylester durch Oximieren oder aus Ciloxansäure-dioxim durch Methylieren mit Diazo-methan gleich bequem zugänglich, ist schwer löslich in Methanol. Aus der 100-fachen Menge Essigester erhält man es in langgestreckten, flachen Prismen mit dachförmig abgeschnittenen Enden, die sich bei 241—242° unter Bräunung und langsamer Gasentwicklung verflüssigen. 3.717 mg Sbst.: 3.810 mg AgJ. — C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 13.78. Gef. OCH<sub>3</sub> 13.55.

Oxydation zu Biloidansäure: 0.1 g Ciloxansäure werden im Reagensglas mit 2 ccm Salpetersäure  $d = 1.4$  übergossen und etwa 2 Stdn. im lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt. Sie lösen sich zunächst farblos, dann wird die Lösung allmählich rotbraun und entwickelt langsam Stickoxyde, um sich schließlich wieder beinahe zu entfärben. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 10 ccm Wasser. Dadurch werden farblose Tröpfchen gefällt, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser die charakteristische Form („hyaline Kügelchen“) und den Schmp. 225° der noch nicht völlig reinen Biloidansäure zeigen. In reinerem Zustande scheidet sich der Rest der Säure aus den Salpetersäure-Mutterlaugen von der Oxydation ab, wenn man sie im Exsiccator eintrocknen läßt. Er wird durch Auswaschen mit etwas Wasser und kaltem Äther von beigemengtem Harz befreit und krystallisiert danach in farblosen Prismen, die für sich und mit reiner Biloidansäure gemischt bei 229—230° unt. Zers. schmelzen. Gesamtausbeute etwa 0.015 g.

Desoxy-ciloxansäure, 3 R-C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>.

0.5 g Ciloxansäure in 50 ccm Eisessig werden mit 30 g amalgamierter Zinkspäne und 50 ccm rauchender Salzsäure zum Sieden erhitzt und unter

anteilsweiser Zugabe von weiteren 150 ccm rauchender Salzsäure gekocht, bis kaum noch Zink vorhanden ist. Die davon dekantierte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und hat nach 12 Stdn. 0.4 g roher Desoxy-ciloxansäure in weißlichen Flocken abgesetzt. Man kann sie zur Reinigung aus ihrer Lösung in Äther wiederholt durch Petroläther umfällen und schließlich aus Essigester umkrystallisieren, erleidet dabei aber erhebliche Verluste. Vorteilhafter ist es, sie zunächst mit Diazo-methan in Desoxy-ciloxansäure-dimethylester zu verwandeln, der aus Methanol in farblosen, zu Sternchen vereinigten Nadeln vom Schmp. 85–87° herauskommt.

3.750 mg Subst. (mehrere Tage bei Zimmer-Temperatur im Vakuum getrocknet): 10.130 mg CO<sub>2</sub>, 3.485 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.42, H 10.38. Gef. C 73.67, H 10.40.

Beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge ergibt er reine Desoxy-ciloxansäure, aus Essigester kugelig zusammenstehende Nadelchen vom Schmp. 187–188°.

2.720 mg Subst. (im Vakuum bei 120° getrocknet): 7.235 mg CO<sub>2</sub>, 2.455 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.50, H 9.96. Gef. C 72.57, H 10.10.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der J. D. Riedel A.-G. für ihre gütige Hilfe, die uns die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, Hrn. Dr. E. A. Bodenstein für die darin veröffentlichten Mikroanalysen.

## 224. W. Borsche und E. Feske: Über 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl.

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

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Im letzten Heft dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> beschreibt H. Raudnitz die Nitrierung von 2,2'-Dimethoxy-diphenyl mit Äthylnitrat + konz. Schwefelsäure. Sie hat ihn zum 3,3'.5,5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl geführt, das schon Borsche und Scholten aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch Nitrieren mit Salpetersäure  $d = 1.52$  + konz. Schwefelsäure erhalten hatten. Hr. Raudnitz betont, daß der Schmp. seines Präparates (187°) von dem von Borsche und Scholten angegebenen (177°) „beträchtlich differierte“. Woher das kommt, können wir nicht sagen. Wir möchten die Schuld dafür aber nicht bei Borsche und Scholten suchen. Denn wir haben den Stoff unabhängig von der Raudnitzschen Veröffentlichung schon vor einiger Zeit aus bestimmten Gründen wiederholt auf anderem Wege dargestellt, nämlich durch Methylieren von 2 g 3,3'.5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxy-diphenyl in 50 ccm Aceton mit einem Überschuß ätherischer Diazo-methan-Lösung, und nach dem Umkrystallisieren bis zu konstantem Schmp. letzteren wieder bei 177° beobachtet. Unser Präparat bildete hellgelbe, flache Nadeln. Von seiner Reinheit haben wir uns durch eine Methoxyl-Bestimmung überzeugt:

3.865 mg Subst.: 4.630 mg AgJ. — C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 15.74. Gef. OCH<sub>3</sub> 15.83.

<sup>1)</sup> B. 60, 738 [1927].

<sup>2)</sup> B. 50, 608 [1917].