

Alkohol als die Methylester aus der wässrigen Lösung ausgefällt. — Die Viskosität wässriger Lösungen des Glykolesters der Pektinsäure steigt mit zunehmendem Veresterungsgrad an.

6. Der Glykolester der Pektinsäure wird durch das Enzym Pektase nicht verseift. Das Enzym Pektinase baut den Ester um so rascher ab, je geringer der Veresterungsgrad ist.

7. Mit Formaldehyd reagiert der Glykolester der Pektinsäure, der primäre Hydroxylgruppen besitzt, bedeutend rascher als der Methylester.

8. Pektinstoffe können auch mit anderen 1,2-Epoxyden verestert werden.

9. Polyglukuron- und Polymannuronsäure reagieren mit Epoxyden in ganz ähnlicher Weise wie die Polygalakturonsäure (Pektinsäure).

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Pallmann, möchte ich für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit bestens danken.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 191. Über das polarographische Verhalten der aliphatischen Aldehyde V.

### Der Einfluss der Grundlösungszusammensetzung auf die Formaldehyd-Welle

von R. Bieber und G. Trümpler.

(24. VI. 47.)

Während in der ersten und der vierten Mitteilung<sup>1)</sup> der  $p_H$ -Einfluss sowie derjenige mehrwertiger Kationen auf die Formaldehydwelle in saurer Lösung beschrieben wurden, soll in dieser Arbeit vor allem der Einfluss der Grundlösungskonzentration in ungepufferten Lösungen, die Verwendung organischer Lösungsmittel und der Einfluss von Vorwellen auf die Formaldehydreduktion untersucht werden,

#### 1. Der Einfluss des Grundlösungskations in neutraler und alkalischer Lösung.

Beim Vergleich einer gegebenen Formaldehydkonzentration in Pufferlösungen oder in Lösungen der Hydroxyde und Chloride usw. können die Kationen der Alkalimetalle untereinander vertauscht werden, ohne dass sich Wellenhöhe oder -lage verändern, insofern das  $p_H$  in Pufferlösungen oder die Ionenkonzentration in ungepufferten

<sup>1)</sup> I. Helv. **30**, 706 (1947); IV. Helv. **30**, 1286 (1947).

Lösungen konstant bleiben. In Lösungen der Chloride und Hydroxyde der Erdalkali-Metalle liegen die gleichen Verhältnisse vor. Gegenüber den Grundlösungen mit Alkalimetallen wird aber in analogen Lösungen der höherwertigen Kationen die Formaldehydwelle nach positiveren Potentialen verschoben. So liegt z. B. in 0,1-m.  $\text{CaCl}_2$ -Lösung die Formaldehydwelle ca. 50 mV positiver als in 0,1-m.  $\text{NaCl}$ -Lösung. Tabelle 1 enthält die Effekte, wie sie beim Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  zu formaldehydhaltigen Pufferlösungen und zu 0,1-m.  $\text{KCl}$ -Grundlösung gefunden wurden.

Tabelle 1.

$t = 20^\circ \text{C}$ ,  $E = 1/20^1$ .

Grundlösung	$(\text{CaCl}_2)$ m	$(\text{CH}_2\text{O})_a$ m	$J_{gr}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}}$ Volt
Puffer $p_H$ 9,5	—	0,0198	27	-1,279
Puffer $p_H$ 9,5	0,00443	0,0198	31	-1,258
Puffer $p_H$ 7,0	—	0,0625	14	-1,177
Puffer $p_H$ 7,0	0,025	0,0625	15	-1,153
$\text{KCl}$ 0,1-m.	—	0,0252	15	-1,288
$\text{KCl}$ 0,1-m.	0,00806	0,0252	13	-1,258

## 2. Der Einfluss der Grundlösungskonzentration.

Eine wichtige Rolle spielt in ungepufferten und gepufferten Lösungen die Konzentration des Grundelektrolyten. Auf die Wichtigkeit guter Pufferung wurde bereits hingewiesen, ebenso auf die Notwendigkeit genügender Leitfähigkeit des Grundelektrolyten, damit der Spannungsabfall am zellinneren Widerstand vernachlässigt werden kann<sup>2</sup>). Bei der Reduktion neutraler, organischer Molekel treten im Gegensatz zu den Ionen keine Wanderungserscheinungen auf. Wenn aber trotzdem ähnliche Effekte auftreten, so haben sie eine andere Ursache.

Fig. 1 zeigt Formaldehydwellen in verschiedenen konzentrierten  $\text{KCl}$ -Grundlösungen in Abwesenheit von Luftsauerstoff. In sehr verdünnten  $\text{KCl}$ -Lösungen können unregelmässige Kurven erhalten werden mit hohen Grenzströmen, wie in Kurve a zu sehen ist. Dies tritt allerdings nicht mit allen Kapillaren auf. In ganz konzentrierten  $\text{KCl}$ -Lösungen entsteht ein Maximum, das höher ist als der Grenzstrom in 0,1-m.  $\text{KCl}$ -Lösung. Mit steigender  $\text{KCl}$ -Konzentration werden die Formaldehydwellen positiver.

<sup>1</sup>) Es bedeuten hier und im folgenden:  $E$  = Galvanometerempfindlichkeit,  $J_{gr}$  = Grenzstrom, gemessen in mm Galvanometeranschlag (1 mm = ca.  $2,8 \times 10^{-9}$  A bei  $E = 1/1$ ),  $(\text{CH}_2\text{O})_a$  = analyt. Gesamtkonzentration an Formaldehyd,  $\pi_{\frac{1}{2}}$  = Halbwellenpotential bezüglich der Normalwasserstoffelektrode.

<sup>2</sup>) I. Helv. **30**, 706 (1947).

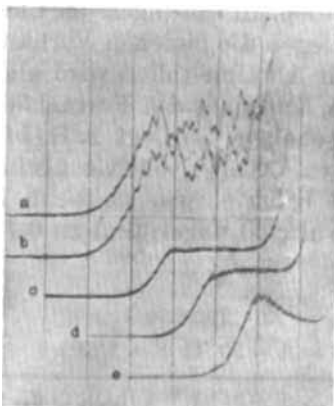


Fig. 1.

$t = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_w = 3\text{ V}$ , Kurven ab 1,2 V,  $\pi_A = +250\text{ mV}$ ,  $E = 1/50^1$ ,  $(\text{CH}_2\text{O})_0 = 0,029\text{ m}$ .

- a:  $(\text{KCl}) = 0,01\text{-m}$ .
- b:  $(\text{KCl}) = 0,01\text{-m}$ . (Wiederholung)
- c:  $(\text{KCl}) = 0,1\text{-m}$ .
- d:  $(\text{KCl}) = 1,0\text{-m}$ .
- e: gesättigt an KCl

Die hohen Wellen in 0,01-m. KCl sind wohl auf das Fehlen jeglicher Pufferung zurückzuführen<sup>2)</sup>. Auch Neutralsalzlösungen haben bekanntlich eine kleine Pufferwirkung, die um so grösser ist, je höher die Salzkonzentration ist.

Das Wiederansteigen der Stufenhöhe mit steigender Konzentration des Grundelektrolyten ist besonders ausgeprägt in  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen, wo bei halbgesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ein maximaler Wert der Wellenhöhe des Formaldehyds erhalten wird. Bei weiterer Steigerung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration bis zur Sättigung fällt der Strom wieder ab, wohl infolge Viskositätserhöhung. Da sich neben der chemischen Nachlieferung von  $\text{CH}_2\text{O}$  aus  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  auch ein für den Grenzstrom wichtiges Diffusionsgefälle bezüglich  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  ausbildet, steckt in den für den Grenzstrom gültigen Formeln, die in der 1. Mitteilung<sup>2)</sup> abgeleitet wurden, auch die Diffusionskonstante von Methylenglykol, und zwar in der Konstanten  $K^*$ . Diese ist natürlich abhängig von der Viskosität der Lösung.

Fig. 2 zeigt die starke Wellenerhöhung. Der Maximalwert in halbgesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ist 7-mal grösser als in 0,1-m.  $\text{CaCl}_2$ . Mit steigender Konzentration an  $\text{CaCl}_2$  wird die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Welle immer positiver. Sie hat die in Fig. 2 gezeigte eigenartige Form.

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 1, S. 1535,  $V_w$  = Walzenspannung,  $\pi_A$  = Potential der Anode.

<sup>2)</sup> I. Helv. **30**, 706 (1947).

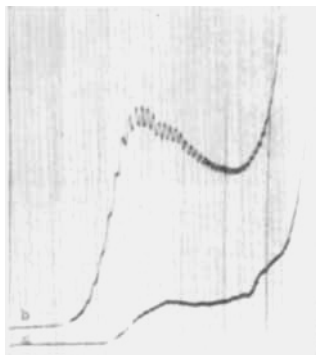


Fig. 2.

$t = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $V_w = 3\text{ V}$ ,  $E = 1/20$ , Kurven ab  $1,05\text{ V}$ ,  $\pi_A = +250\text{ mV}$ ,  $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,027\text{-m}$ .  
 a:  $(\text{CaCl}_2) = 0,1\text{-m}$ .  
 b: gesättigt an  $\text{CaCl}_2$

Beim 15 Minuten langen Durchleiten von  $\text{N}_2$  durch die  $\text{CH}_2\text{O}$ -haltige, gesättigte  $\text{CaCl}_2$ -Lösung treten im Gegensatz zu den Lösungen in  $0,1\text{-m}$ . Grundlektrolyt Verluste von ca. 10% auf. Nach Angaben von *Ledbury* und *Blair*<sup>1)</sup> wird der Dampfdruck wässriger  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lösungen durch Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  wesentlich erhöht. In konzentrierten  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen wird daher einerseits das Hydratationsgleichgewicht des Formaldehyds infolge verringerter Wasserkonzentration zugunsten des unhydratisierten Aldehyds verschoben und anderseits wohl auch die wichtige Dehydratationsgeschwindigkeit erhöht. Durch diese beiden Vorgänge könnten die Wellenerhöhungen in konzentrierten  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen erklärt werden<sup>2)</sup>. Gleiche, wenn auch nicht ebenso ausgeprägte Erscheinungen sind in  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Grundlösungen zu beobachten.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  hat ebenso wie  $\text{CaCl}_2$  ein grosses Wasserverbindungsvermögen.

### 3. Der Einfluss organischer Lösungsmittel.

Wird als Lösungsmittel an Stelle von Wasser in steigendem Anteil Methanol verwendet, so verkleinern sich die Formaldehydstufen in zunehmendem Masse. Es ist dies auf die Bildung von Halb-acetalen und Acetalen zurückzuführen, welche Verbindungen grössere Stabilität, d. h. eine kleinere Zerfallsgeschwindigkeit als die entsprechende Verbindung mit Wasser, das Methylenglykol, aufweisen. Fig. 3 zeigt diese Erscheinung. Die Formaldehydwellen werden dabei negativer, was u. a. auch auf der  $p_H$ -Verschiebung der Grundlösung durch den Methanolzusatz beruht.

<sup>1)</sup> *W. Ledbury* and *E. W. Blair*, Soc. **127**, 26, 33, 2835 (1925).

<sup>2)</sup> Vgl. auch *E. F. Orlemann* und *I. M. Kolthoff*, Am. Soc. **64**, 833 (1942), über das Auftreten einer „Wasserwelle“ in konz. Grundlösungen, wobei  $\text{OH}^-$ -Ionen gebildet werden, die hier wellenerhöhend sein könnten.

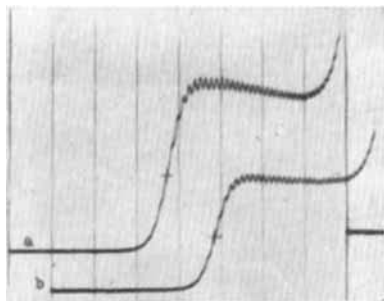


Fig. 3.

$t = 20^{\circ} \text{C}$ ,  $V_w = 2 \text{ V}$ , Kurven ab  $1,2 \text{ V}$ ,  $\pi_A = +250 \text{ mV}$ ,  $E = 1/20$ ,  $p_H = 10,34$  gepuffert,  $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0304\text{-m}$ .

a: ohne  $\text{CH}_3\text{OH}$

b:  $(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,9\%$

Solange bei der Stufenbildung beteiligte chemische Nachlieferungsvorgänge in ihrer Geschwindigkeit nicht genau bekannt sind, kann man an solchen Systemen keine eindeutigen Gleichgewichtsmessungen machen.

Ein Lösungsmittel mit guten Elektrolyt-Lösungseigenschaften aber ohne Wechselwirkung mit Formaldehyd ist Dioxan. Fig. 4 zeigt Polarogramme, die in 80-proz. Dioxan-Wasser-Gemisch<sup>1)</sup> mit  $0,1\text{-m}$ .  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  als Grundlektrolyt aufgenommen wurden.<sup>2)</sup> Die Kurven

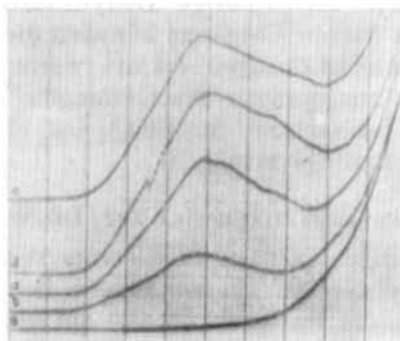


Fig. 4.

$t = 20^{\circ} \text{C}$ ,  $V_w = 3 \text{ V}$ , Kurven  $1,2 \text{ V}$ ,  $E = 1/20$ , Grundleösung: 80-proz. Dioxan-Wasser  $0,1\text{-m}$ .  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ .

a: leere Grundleösung

b:  $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00291\text{-m}$ .

c:  $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00566\text{-m}$ .

d:  $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00825\text{-m}$ .

e:  $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00825\text{-m}$ .

nach 1 Stunde  $\text{N}_2$ -Durchleiten

<sup>1)</sup> Reinigung des Dioxans nach Hess und Frahm, B. 71, 2627 (1938).

haben eine eigenartige Form. Das erscheinende Maximum ist 46-mal höher als die Formaldehydwelle in rein wässriger, 0,1-m.  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ -Lösung. Beim Austausch von  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  gegen  $\text{LiCl}$  sind die Wellen noch etwas höher. Wiederum beruht die Wellenvergrößerung wahrscheinlich auf Vermehrung des im Gleichgewicht befindlichen, freien, unhydratisierten  $\text{CH}_2\text{O}$  und vor allem auf starker Vergrößerung der Dehydratisierungsgeschwindigkeit.

Entsprechend der erhöhten Viskosität in gesättigten  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{KCl}$ -Lösungen sowie in 80-proz. Dioxan fallen die Diffusionsströme von Thallium- und Mangan-Ionen in diesen konzentrierten Grundlösungen kleiner aus als in den verdünnteren der gleichen Art. Während die Mangan-Welle, deren Maximum dabei ganz verschwindet, mit steigender  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration nach positiveren Potentialen verschoben wird, rückt die Thallium-Welle nach negativeren Potentialen. Tabelle 2 enthält die gemessenen Werte. Die Potentiale beziehen sich auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode. Die  $\text{Tl}^+$ -Welle ist in 0,1-m.  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, verglichen mit der  $\text{Mn}^{++}$ -Welle, gemäss der Ilkovic-Gleichung um 20% zu hoch.

Tabelle 2.

$t = 20^\circ \text{C}$ ,  $E = 1/20$ .

( $\text{TlCl}$ ) m	( $\text{MnCl}_2$ ) m	( $\text{CaCl}_2$ ) m	$J_{d_{\text{Tl}}}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}\text{Tl}}$ Volt	$J_{d_{\text{Mn}}}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}\text{Mn}}$ Volt
0,00045	0,00045	0,05	14,5	-0,217	20,5	-1,250
0,00045	0,00045	gesättigt	6,0	-0,321	11,0	-1,179

#### 4. Der Einfluss von Vorwellen auf die Formaldehyd-Welle.

Obwohl es sich bei der Formaldehydreduktion vor allem in alkalischen Grundlösungen nicht um eigentliche Ionen-Reduktion handeln kann, spielen die Methylenglykol-anionen doch eine wichtige Rolle in sehr alkalischen Lösungen, wie in der 1. Mitteilung dargestellt wurde<sup>1)</sup>.

##### a) Der Einfluss der Sauerstoff-Vorwelle auf die $\text{CH}_2\text{O}$ -Reduktion.

Während in gut gepufferten Lösungen durch den gelösten Luft-sauerstoff fast keine Veränderung der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Welle auftritt, hat der gelöste Sauerstoff in ungepufferten, neutralen Grundlösungen eine stark wellenerhöhende und nach negativen Potentialen verschiebende Wirkung. Sie beruht auf der Produktion der die Formaldehydreduktion sehr beeinflussenden  $\text{OH}$ -Ionen<sup>1)</sup> bei der Reduktion des

<sup>1)</sup> I. Helv. **30**, 706 (1947).

Sauerstoffs. Diese erfolgt bei positiveren Potentialen und daher auch am Einzeltropfen zeitlich vor der Formaldehydreduktion. Der Formaldehyd trifft somit eine erheblich vergrösserte OH-Ionenkonzentration in der Elektroden-Umgebung an. In Puffern wird sie aber bei genügender Pufferkapazität sofort abgestumpft. Fig. 5 zeigt die erwähnten Effekte in 0,1-m. KCl.



Fig. 5.

$t = 20^\circ \text{C}$ ,  $V_w = 2 \text{ V}$ , Kurven ab 1,3 V,  $\pi_A = +250 \text{ mV}$ ,  $E = 1/20$ ,  
0,1-m. KCl + 0,027-m.  $\text{CH}_2\text{O}$ .

a: luftfrei, b: nach 3 Minuten Luftdurchblasen, c: schwach mit  
Luft gesättigt.

In stark alkalischen Grundlösungen wie 0,1- und 1-m. NaOH erniedrigt hingegen der Sauerstoff die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Welle um ca. 4%, was auf die nun wellenerniedrigende Wirkung der entstehenden und das lokale  $p_{\text{H}}$  noch weiter steigernden OH-Ionen<sup>1)</sup> zurückzuführen ist. Bei so hohem  $p_{\text{H}}$  liegt ein grosser Teil des Formaldehyds als  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O}^- \\ \text{OH} \end{matrix}$  vor.

#### b) Der Einfluss der $\text{Tl}^+$ -Vorwelle auf die $\text{CH}_2\text{O}$ -Stufe.

Während beim Einfluss des Sauerstoffs hauptsächlich die entstehenden OH-Ionen wirksam sind, spielen beim Einfluss der  $\text{Tl}^+$ -Vorwelle wohl hauptsächlich rein elektrische Effekte eine Rolle. Um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben wurde zunächst der Einfluss der  $\text{Tl}^+$ -Vorwelle auf die rein diffusionsbedingte  $\text{Mn}^{++}$ -Stufe bei  $p_{\text{H}}$  7 gemessen. Es ist kaum eine Erhöhung der Mn-Welle zu sehen. Zum Vergleich der Werte mit und ohne  $\text{Tl}^+$ -Zusatz müssen die bei einem

beliebigen Potential gemessenen Stromwerte nach einer von *Kolthoff* und *Orlemann*<sup>1)</sup> aus der *Ilkovic*-Gleichung abgeleiteten Formel

$$J_{d_2} = J_{\text{tot}_2} - J_{d_1} \cdot \frac{(m^{2/3} \cdot t^{1/6})_2}{(m^{2/3} \cdot t^{1/6})_1}$$

umgerechnet werden, wobei der Reststrom wie üblich berücksichtigt werden muss. Dabei bedeutet  $J_{d_2}$  den Diffusionsstrom der negativeren Welle beim Potential 2,  $J_{\text{tot}_2}$  die Summe der Wellenhöhen der positiven und der negativeren Welle beim Potential 2,  $J_{d_1}$  die Wellenhöhe der positiveren Welle gemessen beim Potential 1.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Messungen. Während in saurer Grundlösung das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Maximum durch die  $\text{Ti}$ -Vorwelle deutlich erhöht wird, wird die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Welle bei  $p_{\text{H}}$  7 nur noch unbedeutend vergrößert und schliesslich in alkalischer Lösung etwas verringert. Die Halbwellenpotentiale werden nicht beeinflusst.

Tabelle 3.

$t = 20^\circ \text{C}$ ,  $E = 1/20$ .

Grundlösung	Depolarisator	(TiCl)	$J_{d_{\text{Ti}}}$	$J_{d_{\text{Dep.}}}$
$p_{\text{H}}$ 7 gepuffert	$\text{MnCl}_2$ 0,000535-m.	—	—	24,0 mm
$p_{\text{H}}$ 7 gepuffert	$\text{MnCl}_2$ 0,000535-m.	0,00086-m.	29,4 mm	24,2 mm
$p_{\text{H}}$ 3,7 gepuffert	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0326-m.	—	—	31,0 mm
$p_{\text{H}}$ 3,7 gepuffert	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0326-m.	0,00087-m.	30,8 mm	45,4 mm
$p_{\text{H}}$ 7,0 gepuffert	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0625-m.	—	—	13,0 mm
$p_{\text{H}}$ 7,0 gepuffert	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0625-m.	0,00084-m.	29,0 mm	13,5 mm
$p_{\text{H}}$ 8,9 gepuffert	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,077-m.	—	—	35,0 mm
$p_{\text{H}}$ 8,9 gepuffert	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,077-m.	0,00154-m.	42,4 mm	33,0 mm
$\text{LiOH}$ 0,1-m.	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0143-m.	—	—	16,5 mm
$\text{LiOH}$ 0,1-m.	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0143-m.	0,00090-m.	34,5 mm	16,0 mm
$\text{KCl}$ 0,01-m.	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0153-m.	—	—	17,5 mm
$\text{KCl}$ 0,01-m.	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0153-m.	0,00077-m.	32,0 mm	16,0 mm
$\text{KCl}$ 1,0-m.	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0153-m.	—	—	8,0 mm
$\text{KCl}$ 1,0-m.	$\text{CH}_2\text{O}$ 0,0153-m.	0,00077-m.	25,0 mm	19,0 mm

Die angeführten Resultate beleuchten den verschiedenen Charakter der Formaldehyd-Reduktion in saurer und in alkalischer Lösung auf eine neue Weise. In der sauren Lösung scheinen Kationen, in der alkalischen Anionen des Methylenglykols eine Rolle zu spielen. Da Säure- und Basenkonstante von  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  sehr klein sind, kann bei mittlerem  $p_{\text{H}}$  der Lösung die Funktion der erwähnten Ionen nur ganz an der Elektrode beim Reduktionsmechanismus selbst zu suchen sein, wo andere Verhältnisse herrschen als in der entfernteren Lösung.

<sup>1)</sup> I. M. Kolthoff and E. F. Orlemann, Am. Soc. **63**, 2085 (1941).



## Zusammenfassung.

Es wurde die Abhängigkeit der polarographischen Formaldehyd-Welle von der Konzentration ungepufferter, neutraler Grundlösungen geprüft und dabei besonders in hochkonzentrierten Lösungen von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  eine Vergrößerung der Formaldehydwelle festgestellt.

Es wurde der Einfluss organischer Lösungsmittel auf die Formaldehydwelle untersucht und bei Verwendung von Methanol eine Wellenverminderung, bei Verwendung von Dioxan eine Wellenvergrößerung beobachtet.

Es wurde der Einfluss von polarographischen Vorwellen auf die Formaldehydwelle studiert und daraus auf die Bedeutung von Ionenformen des Formaldehyds beim Reduktionsmechanismus geschlossen.

Zürich, Physikalisch-chemisches  
Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

## 192. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

45. Mitteilung<sup>1)</sup>.

**3 $\alpha$ , 12 $\alpha$ -Dioxy-chole-(7)-säure<sup>2)</sup>**

von E. Berner, A. Lardon und T. Reichstein.

(30. VI. 47.)

Der durch partielle Acetylierung von Cholsäure-methylester relativ leicht<sup>3)</sup> erhältliche 3 $\alpha$ -Acetoxy-7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -dioxy-cholansäure-methylester (I)<sup>a)b)4)</sup> liefert beim Erwärmen mit Tosylchlorid und Pyridin auf 50° einen Acetoxy-oxy-cholensäure-methylester, von dem *Grand* und *Reichstein*<sup>b)</sup> vermuteten, daß ihm Formel (VII) zukäme. Derselbe Stoff lässt sich in etwas besserer Ausbeute durch Behandlung von (I) mit  $\text{POCl}_3$  und Pyridin bei Zimmertemperatur bereiten<sup>5)</sup>. Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen bestätigen die angenommene Konstitution, wenn auch nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob (VII) wirklich ganz einheitlich war oder ob das Präparat noch geringe Mengen von schwer abtrennbaren Begleitstoffen, beispielsweise von Isomeren, enthielt. Die aus (VII) durch Verseifung erhaltene Säure (IV) schmolz bei 210° und zeigte

<sup>1)</sup> 44. Mitteilung *A. Katz*, *Helv.* **30**, 883 (1947).

<sup>2)</sup> Formulierung der räumlichen Lage der Substituenten an den Ringen C und D nach *M. Sorkin*, *T. Reichstein*, *Helv.* **29**, 1918 (1946).

<sup>3)</sup> Bezüglich der Ausbeute vgl. experimentellen Teil.

<sup>4)</sup> Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe auf der Formelseite.

<sup>5)</sup> Dieselbe Reaktion wurde kürzlich zur Herstellung von  $\gamma$ -Cholesteryl-acetat aus 7" $\beta$ "-Cholestanyl-acetat benützt. Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von *W. Buser*.