Der Einfluss des Jodkaliums auf die Vertheilung des Jods ist also von der Jodkaliumconcentration abhängig; bei niedrigen Jodkaliumnormalitäten zeigen die Vertheilungscoefficienten $A : L\ddot{o}s.$ ein Anwachsen mit steigendem Jodgehalt, d. h. Verschiebung zu Gunsten des Alkohols, während bei höheren Jodkaliumconcentrationen das Umgekehrte der Fall ist: Verschiebung zu Gunsten des Wassers. In der Mitte, bei ca. $\frac{1}{10}$ -n. KJ-Lösung ist der Vertheilungscoefficient constant.

Eine quantitative Erklärung dieser Erscheinungen zu geben, ist uns bis jetzt nicht gelungen. Die Verhältnisse sind hier deswegen so complicirt, weil es sich um die gleichzeitige Vertheilung von elementarem Jod, Jodkalium und dem im Wasser in grosser Menge, im Alkohol in unbekannter Menge vorhandenen Kaliumtrijodid¹⁾ handelt. Die Untersuchung dieser complicirten, aber interessanten Frage wird fortgesetzt.

Breslau, 14. December 1904. Chem. Institut der Universität.

743. A. Windaus: Ueber Cholesterin.

(IV. Mittheilung.)

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 9. December 1904.)

Aus der Cholestanondisäure, $C_{27}H_{42}O_5$ ²⁾, lässt sich, wie bereits mitgetheilt wurde³⁾, beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung ein Monobromsubstitutionsproduct $C_{27}H_{41}O_5Br$ gewinnen. Auf Grund der Erfahrungen, die bei der Bromirung von Ketosäuren gemacht worden sind, darf man für das Bromatom die Orthostellung zur Carbonylgruppe annehmen.

Diese Brom-Cholestanondisäure verliert, wie ich inzwischen gefunden habe, leicht Bromwasserstoff und geht dabei in eine neue Säure $C_{27}H_{40}O_5$ über, die sich als Lactonsäure erweist. Aus diesem Verhalten ergibt sich, dass das Bromatom in γ - (oder vielleicht in δ -) Stellung zu einer der Carboxylgruppen steht.

3 g Bromcholestanondisäure wurden in 150 ccm Eisessig und 10 ccm concentrirter Salzsäure 1.19 gelöst und 10 Tage stehen gelassen. Dann wurde die Lösung erhitzt und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach dem Erkalten schied sich in sehr reichlicher Menge eine Substanz ab, die bromfrei war, aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirte und nach vorherigem Sintern bei $192-193^\circ$ schmolz.

¹⁾ Jakowkin, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 539; 20, 19.

²⁾ Diese Berichte 36, 3752 [1903].

³⁾ Diese Berichte 37, 2032 [1904].

0.1688 g Subst.: 0.4509 g CO₂, 0.1455 g H₂O.

C₂₇H₄₀O₅. Ber. C 72.92, H 9.07.

Gef. » 72.85, » 9.64.

Titration: 0.3288 g Subst. verbrauchten in der Kälte 7.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. — 0.2419 g Subst. verbrauchten 5.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Aequivalentgewicht für C₂₇H₄₀O₅ einbasisch.

Ber. 444. Gef. 433, 424.

In der Hitze titirt sich dagegen die Säure zweibasisch. Indessen erweist sich das aus dem Natriumsalz durch Ansäuern abgeschiedene Product als unveränderte Lactonsäure, und hieraus folgt, dass die zunächst gebildete Oxyketodicarbonsäure sehr unbeständig ist und sich, wenn sie aus ihren Salzen freigemacht wird, sofort unter Wasserabspaltung in die Lactonsäure zurückverwandelt.

0.2755 g Lactonsäure wurden mit 13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge 1 $\frac{1}{2}$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt und die entstandene Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction versetzt. Hierzu wurden 1.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verbraucht.

Aequivalentgewicht für C₂₇H₄₀O₅, zweibasisch.

Ber. 222. Gef. 231.

Die Lösung wurde nunmehr mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, das organische Material mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Aethers aus Benzol umkrystallisirt. Es erwies sich durch Schmelzpunkt und Titration als Lactonsäure.

0.1670 g Subst. verbrauchten 3.9 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge.

Aequivalentgewicht für C₂₇H₄₀O₅, einbasisch.

Ber. 444. Gef. 428.

Ganz anders verhält sich indessen die Lactonsäure, wenn sie mit überschüssiger starker Kalilauge einige Zeit erwärmt wird. Unter diesen Bedingungen geht sie nämlich in das Kaliumsalz einer anderen isomeren Oxyketodicarbonsäure über, die sich von der ersten dadurch unterscheidet, dass sie nicht mehr zur Lactonbildung befähigt ist. — Diese Beobachtung erinnert in mancher Hinsicht an die Beziehungen der *o*-Cumarsäure zum Cumarin¹⁾ und an das Verhalten zweier isomerer Dimethyldioxyglutarsäuren, die von Zelinsky untersucht worden sind²⁾. Eine Deutung dieser Erscheinungen ist auf Grund stereochemischer Vorstellungen versucht worden; sie ergibt, auf den vorliegenden Fall übertragen, dass sich in der zur Lactonbildung befähigten Oxyketodicarbonsäure die Hydroxyl- und die Carboxyl-Gruppe in *cis*-Stellung, in der beständigen Oxyketodicarbonsäure in *cis-trans*-Stellung befinden. Eine Umwandlung der malenoiden Form in die fumaroide, mittelst Alkalilauge, ist häufig beobachtet worden, und dass bei Derivaten des Cholesterins, das hydrirte Ring-

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 139 [1883].

²⁾ Diese Berichte 24, 4006 [1891].

systeme enthält, eine solche *cis-trans*-Isomerie möglich ist, leuchtet ohne weiteres ein¹⁾.

3 g Lactonsäure wurden mit 30 ccm 10-procentiger Kalilauge 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, die Lösung angesäuert, mit Aether extrahirt und der Rückstand nach dem Verdampfen des Aethers aus Benzol umkrystallisirt. Es bildeten sich Krystallwäzchen, die aus feinen Nadeln bestanden. Nach einem zweiten Umkrystallisiren aus wenig 80-procentiger Essigsäure war die Substanz rein und schmolz bei 174–175°. Ausbeute annähernd quantitativ. Das neue Product ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in 80-procentiger Essigsäure, Benzol, Chloroform. Wie Analyse und Titration ergeben, ist es eine zweibasische Säure von der Formel $C_{27}H_{42}O_6$.

0.1612 g Subst.: 0.4134 g CO_2 , 0.1402 g H_2O .

$C_{27}H_{42}O_6$. Ber. C 70.08, H 9.15.

Gef. » 69.94, » 9.72.

Titration: 0.3860 g Subst. verbrauchten 16.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. — 0.1477 g Subst. verbrauchten 6.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Äquivalentgewicht für $C_{27}H_{42}O_6$, zweibasisch.

Ber. 231. Gef. 233, 231.

Zu derselben Oxydicarbonsäure kann man auch einfacher, von der Brom-cholestanondisäure ausgehend, gelangen. Man erhitzt dazu 2 g der Säure $C_{27}H_{41}O_6Br$ 2 Stunden mit 40 ccm 10-procentiger Kalilauge im Wasserbade; hierbei bildet sich neben Bromkalium das Kaliumsalz der beständigen Oxyssäure, aus dem man die freie Säure, wie oben geschildert, isolirt.

Die Säure liefert ein aus 60-procentigem Alkohol sehr leicht und schön krystallisirendes Magnesiumsalz. Gegen Chromsäure zeigt sie selbst in der Wärme eine bemerkenswerthe Beständigkeit, und dies deutet darauf hin, dass das Hydroxyl tertiär gebunden ist. Eine Zurückverwandlung in die Lactonsäure ist bisher nicht sicher gelungen.

1 g Oxyketodicarbonsäure wurde 10 Tage mit 50 ccm Eisessig und 8 ccm concentrirter Salzsäure 1.19 behandelt. Das aus der Lösung isolirte Product erwies sich durch Schmelzpunkt und Titration als reine, unveränderte Oxyketodicarbonsäure. — 1 g Substanz wurde mit 25 ccm Eisessig versetzt, die Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden verschlossen stehen gelassen. Das isolirte Product war gelblich gefärbt, schmolz niedriger als die Oxyketodicarbonsäure, gab aber bei der Titration Werthe, die auf die zweibasische Säure stimmten.

0.2662 g Subst. verbrauchten 11.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge.

Äquivalentgewicht für $C_{27}H_{42}O_6$, zweibasisch.

Ber. 231. Gef. 238.

¹⁾ Auch bei Additionen an die doppelte Bindung des Cholesterins können geometrische Isomere auftreten, wie dies bereits Mauthner und Suida hervorgehoben haben. So existiren 2 Cholestendibromide sowie 2 Cholesterylacetatdibromide. (Monatshefte für Chemie 15, 115 [1894])

Von anderer Seite¹⁾ sind Resultate erhalten worden, die es wahrscheinlich machen, dass das Cholesterin ein α,β -ungesättigter Alkohol ist. Die hier mitgetheilten Thatsachen deuten aber darauf hin, dass sich die doppelte Bindung in grösserer Entfernung von der Hydroxylgruppe befindet. Indessen soll eine Erörterung hierüber verschoben werden, bis es gelingt, für die eine oder die andere Auffassung neues Beweismaterial herbeizuschaffen. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, nach Methoden, wie sie sich bei der Abiätinsäure bewährt haben, das Cholesterin in aromatische Dehydroproducte zu verwandeln.

¹⁾ Diels und Abderhalden, diese Berichte 37, 3094 [1904].

744. Erich Baum: Berichtigung.

(Eingegangen am 6. Dezember 1904.)

In meiner Arbeit: Brenzschleimsäurechlorid als Acylyrungsmittel u. s. w. (diese Berichte 37, Heft 13) heisst es S. 2950 unten: »dagegen gelang es nicht, das entsprechende, bisher unbekannte Benzoylasparagin zu gewinnen«. Dieser Passus ist so zu verstehen, dass zwar nach der Fischer'schen Methode auch mit Benzoylchlorid ein Acylkörper aus Asparagin erhalten wurde, dessen Schmelzpunkt bei weiterer Reinigung unverändert blieb: aber der zu geringe Stickstoffgehalt und der zu hohe Alkaliverbrauch des Körpers beim Titriren beweisen, dass beim Benzoyliren ein Theil des Asparagins zu Asparaginsäure verseift wird.

Berichtigung.

Jahrgang 37, Heft 17, S. 4570, 150 mm v. o. lies: »C 80.97« statt »C 89.97«.