

auch nach mehrtägigem Stehen noch halb feste — Product der Reaction in der üblichen Weise mit verdünnter Säure und Schwefelkohlenstoff behandelt, und zwar bilden sie sich in fester weisser Form; sie schmolzen aber nicht ganz constant und ergaben auch nach mehrfachem Umkrystallisiren keine völlig stimmenden Analysenwerthe. Charakteristisch für den Harnstoff aus Anthranilsäuremethylester ist der Umstand, dass er in zwei von einander verschiedenen Modificationen: einer weissen in Alkohol leicht löslichen und einer gelben in Alkohol schwer löslichen (die sich aus der ersten durch Behandlung mit Alkohol-Aether bildet) existirt. Mit der Untersuchung dieser Isomerie und der Ausdehnung unseres Beobachtungsmaterials auf andere aromatische Amidoester gedenken wir uns noch eingehender zu befassen.

696. A. Windaus und A. Hauth: Ueber Stigmasterin, ein neues Phytosterin aus Calabar-Bohnen.

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]  
(Eingegangen am 26. November 1906.)

Seit den grundlegenden Untersuchungen von Beneké<sup>1)</sup>, sowie von Hesse<sup>2)</sup> über das Vorkommen cholesterinartiger Substanzen in den Pflanzen, sind eine grosse Anzahl von »Phytosterinen« aus verschiedenen Materialien isolirt worden. Die meisten derselben sind im specifischen Drehungsvermögen und im Schmelzpunkt einander so ähnlich, dass es nach Ritter<sup>3)</sup> fraglich erscheint, ob sie sämtlich chemische Individuen darstellen, oder ob nicht die geringen Differenzen darauf zurückzuführen sind, dass die untersuchten Präparate noch Verunreinigungen enthielten. »So ist es z. B. denkbar, dass manche von den untersuchten Phytosterin-Präparaten Gemenge zweier verschiedener Phytosterine waren und nur deshalb verschiedene Eigenschaften zeigten, weil sie die Gemengtheile in ungleichen Quantitäten enthielten.«

Einen Beitrag zur Klärung dieser Frage hat uns die Untersuchung des Phytosterins aus Calabar-Bohnen geliefert, das uns die Firma E. Merck nach dem Verfahren von Hesse<sup>4)</sup> dargestellt hat.

Das uns gelieferte Phytosterin entsprach in Bezug auf Schmp. (133°) und Drehungsvermögen den Angaben von Hesse. Um zu prüfen, ob das Präparat rein und einheitlich sei, oder ob es sich in mehrere verschieden hoch schmelzende Bestandtheile zerlegen lasse, schüttelten wir es mit geringen, zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen Lösungsmittel (Alkohol, Petroläther, Aceton) und bestimmten

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem, 122, 249.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 192, 175.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 431.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 192, 175.

den Schmelzpunkt des ungelöst Bleibenden. Wir fanden hierbei nach einander die Schmp. 131—135°, 134—142°, 138—143°, 140—144°. Das Roh-Phytosterin war also augenscheinlich nicht einheitlich. Da indessen eine glatte Zerlegung des Gemisches auf diesem Wege aussichtslos erschien, wandten wir uns der Untersuchung der Ester zu. Es wurde das Acetylderivat dargestellt, umkrystallisirt, verseift und das Verseifungsproduct durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Das erhaltene Phytosterin wurde auf dieselbe Weise auf's neue acetylirt und verseift und diese Operation im ganzen viermal wiederholt. Die so gereinigten Phytosterine zeigten nach einander die Schmp. 134—137°, 137—139°, 140—145°, 146—149°.

Obschon bei diesem umständlichen Reinigungsverfahren fast 90 pCt. des Ausgangsmaterials in den Mutterlaugen gelöst blieben, war doch die Fraction vom Schmp. 146—149°, die schliesslich gewonnen wurde, immer noch nicht einheitlicher Natur.

Da es also auch mit Hülfe der Ester nicht gelungen war, constant schmelzende Präparate zu erhalten, prüften wir nunmehr, ob sich vielleicht die Brom-Additionsproducte der Phytosterine für eine Trennung des Gemisches verwerthen liessen. Nach einigen vergeblichen Versuchen mit den freien Alkoholen erreichten wir endlich mit Hülfe der Brom-Additionsproducte der Ester das gewünschte Ziel.

Es stellte sich nämlich heraus, das bei der Bromirung der Acetylester zwei verschiedene Bromide entstanden, von denen das eine ziemlich leicht, das andere fast garnicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Aether löslich war. Dank dieser Eigenschaft liessen sich die Bromadditionsproducte ziemlich glatt von einander trennen; durch vorsichtige Behandlung mit Zinkstaub oder Natriumamalgam konnten sie unter Herausnahme des Broms und Rückbildung der ursprünglich vorhandenen Doppelbindung zu den ungesättigten Acetaten reducirt werden. Die aus letzteren gewonnenen Alkohole besitzen einen constanten Schmelzpunkt und verhalten sich wie reine, chemisch einheitliche Substanzen.

Dass diese Alkohole bereits in dem Ausgangsmaterial enthalten sind und keine Kunstproducte darstellen, geht daraus hervor, dass sie durch Acetyliren und Bromiren in dieselben Bromadditionsproducte zurückverwandelt werden können, die auch aus dem Rohphytosterin entstehen.

I. Der Alkohol aus dem leicht löslichen Bromid schmilzt bei 136—137° und erwies sich bei einem Vergleich als identisch mit dem Phytosterin aus Weizenkeimlingen, dem Sitosterin, das von Burian, sowie von Ritter genau untersucht worden ist<sup>1)</sup>. Seine Menge in

<sup>1)</sup> Für die Ueberlassung von Sitosterin sind wir Hrn. Dr. Burian (Neapel), sowie Hrn. Professor Winterstein (Zürich) zu grossem Dank verpflichtet.

dem Rohphytosterin beträgt etwa 80 pCt. Er ist nach der Formel  $C_{27}H_{44}O$  oder  $C_{27}H_{46}O$  zusammengesetzt und addirt ebenso wie seine Ester ein Molekül Brom.

II. Der andere Alkohol aus dem schwer löslichen Brom-Additionsproduct schmilzt bei  $170^{\circ}$  und scheint noch nicht bekannt zu sein. Seine Menge in dem Roh-Phytosterin beträgt etwa 20 pCt. Er ist nach der Formel  $C_{30}H_{48}O$ <sup>1)</sup> zusammengesetzt und ist dadurch ausgezeichnet, dass sein Acetylesther 2 Moleküle Brom aufnimmt und hierbei ein Bromadditionsproduct von der Formel  $C_{32}H_{50}O_2Br_4$ <sup>2)</sup> liefert. Obschon es sehr schwierig ist, bei so hochmolekularen und schwer verbrennbaren Substanzen einwandfreie Formeln aufzustellen, so glauben wir doch, durch die Analyse mehrerer halogenhaltiger Derivate die angenommene Formel  $C_{30}H_{48}O$ <sup>1)</sup> sicherstellen zu können. Für den neuen Alkohol schlagen wir wegen seines Vorkommens in der Calabar-Bohne (*Physostigma venenosum*) den Namen Stigmasterin vor. Er krystallisirt wie das typische Phytosterin (Schmp.  $136-137^{\circ}$ ) mit 1 Molekül Krystallwasser, ist mit dem Phytosterin vollkommen isomorph und bildet damit Mischkrystalle. Er ist, wie uns Dr. F. M. Jäger (Zaandam) mittheilt, selbst unter dem Mikroskop nur sehr schwer vom Phytosterin zu unterscheiden. Endlich giebt er die bekannten Farbenreactionen genau in der gleichen Weise wie das Phytosterin.

Das Stigmasterin steht also augenscheinlich dem Phytosterin, mit dem es gemeinschaftlich vorkommt und von dem es nur sehr schwer zu trennen ist, ausserordentlich nahe, und wir sehen in dem Auffinden dieses neuen phytosterinartigen Körpers, der sich von einem Triterpen ( $C_{30}H_{48}$ ) ableitet, eine wichtige Stütze für die Auffassung der Cholesterine als Terpenderivate.

Es folgt also aus unseren Untersuchungen, dass das Phytosterin von Hesse ein Gemisch zweier Phytosterine ist<sup>3)</sup>, von denen das eine nur eine, das andere zwei Doppelbindungen besitzt. Letzteres liefert ein sehr schwer lösliches Tetrabromacetat und kann dadurch annähernd quantitativ von dem anderen Phytosterin getrennt werden.

Wir haben uns schliesslich die Frage vorgelegt, ob das Stigmasterin nur in den Calabar-Bohnen vorkäme, oder ob es weiter verbreitet sei. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir bisher nur

<sup>1)</sup> oder  $C_{30}H_{50}O$ .      <sup>2)</sup> bzw.  $C_{32}H_{52}O_2Br_4$ .

<sup>3)</sup> Auch die kürzlich von F. M. Jäger (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 25, 334), sowie von O. Lehmann (Zeitschr. für physik. Chem. 56, 750) beschriebenen Ester des »Phytosterins aus Calabar-Bohnen« sind Gemische von Phytosterin- und Stigmasterin-Derivaten.

zwei weitere Phytosterine heranziehen können. Das Phytosterin aus Weizenkeimlingen, das Sitosterin, ist identisch mit dem Hauptantheil des Phytosterins aus Calabar-Bohnen; es enthält kein Stigmasterin und ist eine einheitliche Substanz. Das Phytosterin des Rüböls<sup>1)</sup> ist dagegen ein Gemisch von Phytosterinen mit einer und mit zwei Doppelbindungen. Das Acetat des Rüböl-Phytosterins liefert ganz so wie dasjenige aus Calabar-Bohnen neben einem leicht löslichen Dibromacetat ein sehr schwer lösliches Tetrabromacetat, das dem Tetrabromacetat aus Calabar Bohnen sehr ähnlich ist. Andere Phytosterine haben wir noch nicht untersuchen können. Wir bitten alle Fachgenossen, die Phytosterine besitzen, dieselben nach dem angegebenen Verfahren auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen oder uns zur Untersuchung zuzusenden zu wollen.

Das Stigmasterin ist sehr leicht nachzuweisen; sollte es in einigen Pflanzenölen constant vorkommen, in anderen constant fehlen, so würde dies vielleicht eine praktische Bedeutung zur Unterscheidung verschiedener Pflanzenöle haben können.

Stigmasterinacetat-tetrabromid: Das von Merck gelieferte Roh-Phytosterin wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid acetylirt. 20 g getrocknetes Acetylproduct wurden in 200 ccm Aether gelöst und mit 250 ccm eines Brom-Eisessig-Gemisches versetzt. (5 g Brom in 100 ccm Eisessig.) Es fielen massenhaft kleine Krystalle aus, die nach 2-stündigem Stehen der Lösung abfiltrirt wurden<sup>2)</sup>. Ihre Menge betrug 6.5 g. Sie wurden aus heissem Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt und fielen hierbei in vier- und sechs-seitigen Blättchen heraus. Sie sind sehr wenig löslich in Methylalkohol, in Aethylalkohol und in Eisessig, schwer löslich in Aceton und Aether, leicht löslich in Chloroform; aus heissem Benzol kann die Verbindung, wie Hr. Dr. Jäger uns mittheilt, in gut messbaren Krystallen erhalten werden; beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt sie sich erst bei 211—212° unter Braunfärbung.

0.1584 g Sbst.: 0.2838 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O. — 0.1851 g Sbst.: 0.3327 g CO<sub>2</sub>, 0.1187 g H<sub>2</sub>O. — 0.1935 g Sbst.: 0.3457 g CO<sub>2</sub>, 0.1197 g H<sub>2</sub>O. — 0.1254 g Sbst.: 0.2250 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.2270 g Sbst.: 0.2156 g AgBr. — 0.1754 g Sbst.: 0.1672 g AgBr.

<sup>1)</sup> Für die Ueberlassung dieses Phytosterins sind wir Hrn. Dr. Loeb (Wittenberge), Hrn. Professor O. Diels (Berlin) und Hrn. Dr. Abderhalden (Berlin) zu grossem Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Die Lösung enthält, wie in der Einleitung erwähnt ist, das Dibromid des typischen Phytosterinacetats. Ueber die Untersuchung dieses Phytosterins wird später berichtet werden.

$C_{31}H_{48}O_2Br_4$ .	Ber. C	48.18,	H	6.26,	Br	41.42.				
$C_{32}H_{52}O_2Br_4$ .	»	»	48.71,	»	6.64,	»	40.58.			
$C_{33}H_{50}O_2Br_4$ .	»	»	48.84,	»	6.40,	»	40.68.			
$C_{33}H_{52}O_2Br_4$ .	»	»	49.49,	»	6.54,	»	39.97.			
	Gef.	»	48.86,	49.02,	48.72,	48.93,				
		»	H	7.06,	7.18,	6.92,	6.70,	Br	40.42,	40.57.

Auf Grund der Analysen kann also die Formel  $C_{32}H_{50}O_2Br_4$  bezw.  $C_{32}H_{52}O_2Br_4$  als sehr wahrscheinlich angesehen werden<sup>1)</sup>. Die Formel darf nicht halbirt werden, da die Verbindung als Acetat mindestens 2 Sauerstoffatome enthalten muss; dass die Formel nicht zu verdoppeln ist, geht aus der Molekulargewichtsbestimmung des Stigmasterinacetats hervor (s. unten).

**Stigmasterinacetat:** 5 g des Tetrabromids wurden mit 5 g Zinkstaub und 200 ccm Eisessig 3 Stunden unter Rückfluss gekocht und die heisse Lösung nach dem Filtriren vorsichtig mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie krystallisiren in rechteckigen Blättchen und schmelzen bei 141°. Gegen Lösungsmittel verhalten sie sich ähnlich wie das Sitosterinacetat.

0.1675 g Sbst.: 0.5042 g  $CO_2$ , 0.1693 g  $H_2O$ . — 0.1622 g Sbst.: 0.4895 g  $CO_2$ , 0.1646 g  $H_2O$ .

$C_{32}H_{50}O_2$ .	Ber. C	82.34,	H	10.80.			
$C_{32}H_{52}O_2$ .	»	»	81.98,	»	11.19.		
	Gef.	»	82.10,	82.30,	»	11.33,	11.35.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.838 g Sbst. in 10 g Naphthalin: 1.35° Erniedrigung.

$C_{32}H_{50}O_2$ . Ber. M 466, Gef. M 432.

**Stigmasterin:** Zur Darstellung des freien Alkohols wurden 3 g Acetat mit 150 ccm 96-proc. Alkohol und 15 ccm 50-proc. Kalilauge zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, dann bis zur Trübung mit Wasser versetzt; der ausgeschiedene Alkohol wurde abfiltrirt und aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Er schmilzt bei 170°. Die Krystalle sehen unter dem Mikroskop denjenigen des typischen Phytosterins (Schmp. 137°) zum Verwechseln ähnlich. Auch die Farbenreactionen von Salkowski, sowie von Liebermann-Burchard liefert das Stigmasterin genau ebenso wie das Phytosterin.

0.1634 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.5089 g  $CO_2$ , 0.1762 g  $H_2O$ . — 0.1746 g Sbst.: 0.5436 g  $CO_2$ , 0.1850 g  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Für die Aufstellung der Formel kommen nur die Halogenadditionsproducte in Betracht; bei den freien Alkoholen lässt sich zwischen Formeln wie  $C_{29}H_{46}O$ ,  $C_{30}H_{48}O$ ,  $C_{31}H_{50}O$  u. s. w. durch Analyse durchaus keine Entscheidung treffen.

$C_{30}H_{48}O$ .	Ber. C 84.83,	H 11.40.
$C_{30}H_{50}O$ .	» » 84.43,	» 11.79.
	Gef. » 84.94, 84.92,	» 12.03, 11.85.

Das Stigmasterin enthält etwa 1 pCt. mehr Kohlenstoff als das Phytosterin.

Krystallwasserbestimmung: 1.6592 g lufttrockne Substanz verlor bei  $100^{\circ}$  0.0700 g  $H_2O$ .

$C_{30}H_{48}O + H_2O$ . Ber. 1 Mol.  $H_2O$  4.07. Gef. 1 Mol.  $H_2O$  4.22.

Specificsches Drehungsvermögen: 0.4110 g Sbst. wurden in 10 ccm Chloroform gelöst.  $l = 100$  mm,  $\alpha = -1.85^{\circ}$ . — 0.3078 g Sbst. wurden in 15 ccm Aether gelöst.  $l = 200$  mm,  $\alpha = -1^{\circ} 50'$

$[\alpha]_D^{21} = -45.01^{\circ}$	$[\alpha]_D^{21} = -44.67^{\circ}$
in Chloroform.	in Aether.

Stigmasterinpropionat: 2.5 g Stigmasterin wurden 2 Stunden mit 10 g Propionsäureanhydrid gekocht; das durch Zusatz von Wasser ausgefällte Propionat wurde aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem es in schön ausgebildeten Prismen ausfiel. Der Schmelzpunkt lag bei  $122^{\circ}$ .

Stigmasterinpropionat-tetrabromid: 2 g trocknes Propionat wurden in 20 ccm Aether gelöst und mit 35 ccm einer Brom-Eisessig-Mischung versetzt. Es schieden sich alsbald Krystalle aus, die auf demselben Wege gereinigt wurden wie diejenigen des Acetat-tetrabromids. Sie schmolzen bei  $202^{\circ}$  unter Zersetzung und verhielten sich gegen Lösungsmittel wie diejenigen des Acetats.

0.1632 g Sbst.: 0.2984 g  $CO_2$ , 0.0976 g  $H_2O$ . — 0.1816 g Sbst.: 0.3297 g  $CO_2$ , 0.1181 g  $H_2O$ . — 0.1324 g Sbst.: 0.1250 g AgBr.

$C_{33}H_{52}O_2Br_4$ .	Ber. C 49.49,	H 6.54,	Br 39.97.
	Gef. » 49.87, 49.51,	» 6.70, 7.28,	» 40.18.

Benzoat: 1 g Stigmasterin wurde 2 Stunden mit 2 g Benzoësäureanhydrid auf  $150^{\circ}$  erhitzt; durch Auflösen des Reactionsproductes in viel warmem Aether und Zusatz von Alkohol wurde das Benzoat leicht in Krystallen gewonnen, die nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol bei  $160^{\circ}$  schmolzen. Das Benzoat, das in rechteckigen Tafeln krystallisirt, ist schwer löslich in Alkohol, selbst in der Wärme.

0.1454 g Sbst.: 0.4462 g  $CO_2$ , 0.1358  $H_2O$ .

$C_{37}H_{52}O_2$ .	Ber. C 84.03,	H 9.92.
$C_{37}H_{54}O_2$ .	» » 83.71,	» 10.26.
	Gef. » 83.70,	» 10.47.

Chlorid: 3 g Stigmasterin wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid in einer Reibschale verrieben, das überschüssige Phosphorpentachlorid mit heissem Wasser zersetzt und das sich fest abscheidende Chlorid wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel fällt es in Prismen heraus, die bei  $95^{\circ}$  schmelzen.

0.1550 g Sbst.: 0.4606 g  $CO_2$ , 0.1560 g  $H_2O$ . — 0.2530 g Sbst.: 0.0836 g AgCl.

$C_{30}H_{47}Cl$ . Ber. C 81.30, H 10.69, Cl 8.01.  
 $C_{30}H_{49}Cl$ . » » 80.93, » 11.10, » 7.97.  
 Gef. » 81.04, » 11.26, » 8.17.

Stigmasterinchlorid-tetrabromid: 2 g Chlorid wurden in 30 Theilen Aether gelöst und mit 30 ccm eines Brom-Eisessig-Gemisches der oben erwähnten Concentration versetzt. Die ausgefallenen Krystalle wurden aus Chloroform-Alkohol umkrystallisirt; sie schmelzen bei  $180^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.1994 g Sbst.: 0.3428 g  $CO_2$ , 0.1131 g  $H_2O$ .  
 $C_{30}H_{47}ClBr_4$ . Ber. C 47.20, H 6.21.  
 $C_{30}H_{49}ClBr_4$ . » » 47.08, » 6.46.  
 Gef. » 46.89, » 6.35.

### 697. Eug. Grandmougin und H. Leemann: Ueber Hexanitro-azobenzol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. December 1906.)

Aus verschiedenen Gründen erschien es uns wünschenswerth, die anscheinend noch nicht dargestellten Pentanitro- und Hexanitro-Azobenzole zu studiren.

Dieselben sind nach der von Werner und Stiasny<sup>1)</sup> angegebenen Methode erhältlich, und wir möchten heute kurz über das Hexanitroderivat berichten.

#### Hexanitro-hydrazobenzol.

Aequivalente Mengen Pikrylhydrazin<sup>2)</sup> und Pikrylchlorid werden gut verrieben und 4 Stunden im Oelbade auf  $120^{\circ}$  erbitzt. Es entweicht Salzsäure, und der mit heissem verdünntem Alkohol gewaschene Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisirt. Zweckmässiger erhitzt man in alkoholischer Lösung: 2 Mol. Pikrylchlorid, 1 Mol. Hydrazinhydrat und 3 Mol. Kalilauge, wobei sich das Monokaliumsalz des Hexanitrohydrazobenzols in schwarzen metallisch glänzenden Krystallen abscheidet, die durch Säure zersetzt werden.

Das Hexanitro-hydrazobenzol bildet hellgelbe Nadelchen vom Schmp.  $201^{\circ}$ .

0.0638 g Sbst.: 15 ccm N ( $25^{\circ}$ , 724 mm).  
 $C_{12}H_6N_8O_{12}$ . Ber. N 24.67. Gef. N 24.82.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3256 [1999].

<sup>2)</sup> Curtius und Dedichen, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 271; Surogotti, Garz. chim. Ital. 24, 113.