

einheitliche Körper, insbesondere β -Methyladipinsäure, daraus abzuscheiden.

Man müßte, um hier Erfolg zu haben, bedeutend größere Quantitäten Citronellol-ozonid zur Spaltung verwenden, als uns zurzeit zur Verfügung standen.

**375. Richard Willstätter und Erwin W. Mayer:
Reduktion mit Platin und Wasserstoff. II. Über Dihydro-
cholesterin.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 13. Juni 1908.)

Die Äthylenbindung läßt sich mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin bei gewöhnlicher Temperatur reduzieren¹⁾. Die Nützlichkeit dieses Verfahrens soll am Beispiel des Cholesterins gezeigt werden, dessen Hydrierung oft vergeblich versucht worden ist. A. Windaus²⁾ sagt darüber: »Selbst energische Reduktionsmittel wie Natrium und Äthylalkohol, Zinkstaub und Eisessig, Natrium-amalgam und andere bleiben innerhalb mehrerer Stunden ohne Einwirkung auf Cholesterin«. Die Methode von Sabatier und Senderens läßt sich hier (wie bei Phytol) nicht anwenden, weil die Substanz nicht flüchtig ist.

Cholesterin wird quantitativ hydriert, wenn man in seine ätherische Lösung bei Gegenwart von Platinmohr Wasserstoff einleitet.

Es ist bezweifelt worden, daß die Elementaranalyse einer so hochmolekularen Substanz die Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff anzeige; wir finden aber unsere Analysen des Reduktionsproduktes unvereinbar mit der Formel $C_{27}H_{46}O$ (des Cholesterins) und in Übereinstimmung mit der Formel $C_{27}H_{48}O$.

Die Hydroverbindung krystallisiert ähnlich wie Cholesterin und wie dieses mit Krystallwasser; sie ist optisch aktiv, aber im entgegen-

¹⁾ Erste Mitteilung: Diese Berichte **41**, 1475 [1908]. Zur Geschichte dieser Methode sei erwähnt, daß die Äthylenbindung sich auch mit Hilfe des nach C. Paal und R. Amberger unter Zusatz von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium gewonnenen kolloidalen Palladiums, schwerer mit dem kolloidalen Platin, reduzieren läßt. Dies ist in einer bei Hr. C. Paal ausgeführten Dissertation von J. Gerum (Erlangen, 1908) am Beispiel der Zimtsäure, Fumarsäure und Maleinsäure beschrieben worden. Hr. Paal war so freundlich, uns durch Übersendung dieser Dissertation seine noch nicht veröffentlichten Resultate zugänglich zu machen.

²⁾ Diese Berichte **40**, 2637 [1907].

gesetzten Sinn wie Cholesterin. Die charakteristischen Farbreaktionen des Cholesterins fehlen dem Reduktionsprodukt. Mit Brom reagiert es nicht. Auch mit Permanganat läßt sich die Änderung des Sättigungszustandes erkennen, wenn man in Eisessiglösung prüft.

Die Geschwindigkeit der Esterbildung bestätigt, daß Dihydrocholesterin wie Cholesterin ein sekundärer Alkohol ist. Wie zu erwarten, ist bei dem gesättigten die »absolute Anfangsgeschwindigkeit« größer als bei dem ungesättigten. Bei beiden ist sie größer als bei den sekundären Alkoholen der Fettreihe, obwohl hier nach den Bestimmungen von N. Menshutkin¹⁾ mit steigendem Molekulargewicht die absolute Anfangsgeschwindigkeit fällt.

Von dem bei der Darmfäulnis gebildeten Reduktionsprodukt des Cholesterins, dem Koprosterin, und vom Hippokoprosterin ist das Dihydrocholesterin verschieden. Durch seinen Vergleich mit den Cholestanolen wird eine für die Kenntnis des Cholesterins wichtige Frage entschieden.

Das gesättigte α -Cholestanol haben O. Diels und E. Abderhalden²⁾, sowie C. Neuberg³⁾ durch Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Cholesterin dargestellt und als Dihydrocholesterin ausgesprochen. Eine damit scheinbar isomere Substanz, β -Cholestanol, erhielten Diels und Abderhalden auf gleiche Weise aus Cholestenon. Nach A. Windaus⁴⁾ entsteht aber die α -Verbindung auch schon beim Erhitzen des Cholesterins mit fertigem Natriumamat, und sie ist deshalb wahrscheinlich ein durch Ringschluß gebildetes Isomeres des Cholesterins (Cyclocholesterin).

Das mit Hilfe von Platin gewonnene Reduktionsprodukt des Cholesterins ist nun identisch mit dem β -Cholestanol aus Cholestenon. Dies spricht für die Auffassung des α -Cholestanols von Windaus. Auch wird dadurch der von O. Diels und K. Linn⁵⁾ indirekt geführte Beweis bestätigt, daß dem Cholesterin und dem Cholestenon dasselbe Ringsystem zugrunde liegt.

Dihydro-cholesterin (Cholestanol) $C_{27}H_{48}O$.

In die ätherische Lösung von Cholesterin gaben wir etwa ein Drittel seines Gewichts Platinschwarz und leiteten Wasserstoff in lang-

¹⁾ Ann. d. Chem. **197**, 193 [1879].

²⁾ Diese Berichte **39**, 884 und 1371 [1906].

³⁾ Festschrift für E. Salkowski, Seite 281 [1904]; diese Berichte **39**, 1155 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 2637 [1907]. Vergl. O. Diels und K. Linn, diese Berichte **41**, 544 [1908].

⁵⁾ Diese Berichte **41**, 260 [1908].

samem Strom ein; nach zwei Tagen erwies sich eine Probe als gesättigt. Der Äther hinterließ beim Abdampfen das Reduktionsprodukt beinahe rein; möglicherweise enthielt es etwas Kohlenwasserstoff, aber jedenfalls nur sehr wenig. Die Substanz wurde dann wiederholt aus Alkohol und aus Petroläther umkrystallisiert; sie schied sich aus wasserhaltigem Alkohol mit einem Molekül Krystallwasser ab, das im Vakuumexsiccator abgegeben wurde.

0.6632 g, 0.5338 g Sbst.: 0.0280 g, 0.0227 g H₂O.

C₂₇H₄₈O + H₂O. Ber. H₂O 4.43. Gef. H₂O 4.22, 4.25.

0.2047 g Sbst.: (entwässert): 0.6241 g CO₂, 0.2267 g H₂O. — 0.1939 g Sbst. (entwässert): 0.5933 g CO₂, 0.2193 g H₂O.

C₂₇H₄₈O. Ber. C 83.43, H 12.45.

[C₂₇H₄₆O. Ber. C 83.86, » 12.00.]

Gef. » 83.15, 83.46 » 12.39, 12.65.

Das Dihydrocholesterin krystallisiert aus Alkohol in sechseckigen Blättchen, die sich oft parallel aneinander legen, aus Petroläther in scharf begrenzten dünnen, aus Aceton in derberen Prismen. Es schmilzt (wasserfrei) ohne vorangehendes Sintern scharf bei 141.5° bis 142° (korr.)¹⁾. Da das β-Cholestanol lediglich durch seinen Schmelzpunkt (»beginnt gegen 140° zu sintern und schmilzt scharf bei 142° bis 143°) charakterisiert worden ist, haben wir es zum Vergleich nach den Angaben von Diels und Abderhalden aus Cholestenon dargestellt. Es ist weniger leicht vollkommen zu reinigen als unser Reduktionsprodukt; nach wiederholtem Umkrystallisieren besaß es denselben Schmelzpunkt, eine Mischprobe zeigte keine Erniedrigung. Zur Bestätigung der Identität schien es uns erforderlich, die Verbindung noch genauer zu kennzeichnen; wir fanden auch in den übrigen Eigenschaften (Drehungswinkel, Schmelzpunkt der Acetylverbindung u. a.) die beiden Präparate übereinstimmend.

Das Cholestanol löst sich in Alkohol, Holzgeist und Petroläther in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Eisessig und Benzol schon kalt ziemlich leicht, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht. Es ist in Äther etwas schwerer löslich als Cholesterin (immerhin leicht), in Ligroin leichter als dieses.

100 Teile käuflich. absol. Alkohol lösen bei 18° 1.60 Teile Cholestanol.
100 » » » » » » 18° 2.28 « Cholesterin.

¹⁾ Die krystallwasserhaltige Substanz beginnt bei über 120° etwas zu erweichen. Ein eigentümliches Verhalten zeigte das Dihydrocholesterin manchmal bei wiederholtem Schmelzen, ein Präparat aus Cholestenon einmal auch schon beim ersten Schmelzen: die Substanz erweichte und schmolz teilweise bei ungefähr 125°; dann erstarrte sie wieder und schmolz von neuem scharf bei 141-142°.

Dihydrocholesterin ist rechtsdrehend; den Drehungswinkel bestimmten wir mit wasserfreier Substanz in ätherischer Lösung:

$$c = 4; l = 2 \text{ dm}; \alpha = 2.3^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +28.8^{\circ}$$

Die Anfangsgeschwindigkeit der Esterifizierung wurde nach N. Menshutkin¹⁾ vergleichsweise für Cholesterin und Dihydrocholesterin bestimmt.

	berechn. Faktor	Faktor beim Versuch	Zeit	Temperatur	Anfangsgeschwindigkeit
Cholesterin	0.1339	0.1351	1 Stunde	156°	27.83 ‰
Cholesterin	0.1339	0.1356	1 »	156°	28.46 »
Dihydrocholesterin . . .	0.1334	0.1311	1 »	155°	30.01 »
Dihydrocholesterin . . .	0.1334	0.1323	1 »	155°	30.31 »

Reaktionen. Cholesterin in Eisessig entfärbt Permanganat momentan, das Reduktionsprodukt ist dagegen beständig im Sinne der v. Baeyerschen Reaktion.

Statt der Reaktion von Salkowski zeigt die Chloroformlösung des Cholestanols auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure langsam eine schwache Gelbfärbung; diese geht allmählich in die Schwefelsäure über, während die Chloroformschicht sich entfärbt. Die Schwefelsäure fluoresciert nicht. Gießt man die Chloroformschicht ab und versetzt sie mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid, so tritt eine schwache kirschrote Färbung auf, die sich beim Zufügen einiger Tropfen Schwefelsäure vertieft. Die Farbe geht langsam in ein schwaches, trübes Grün über.

Versetzt man die Chloroformlösung von Cholestanol mit je zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, so bleibt sie farblos (im Gegensatz zur Liebermannschen Reaktion des Cholesterins). Erst nach Zusatz von noch etwa der doppelten Menge beider Reagenzien wird die Lösung ohne Übergangsfarben schwach grün und nimmt starke Fluoreszenz an.

Chromsäure in Eisessig oxydiert nach Diels und Abderhalden das β -Cholestanol zum Keton; wir erhielten so aus dem Dihydrocholesterin ein Oxydationsprodukt vom Schmp. 128—129° des β -Cholestanons. Merkwürdigerweise verbindet sich diese Substanz in Chloroformlösung mit Brom.

Acetylverbindung. Das Cholestanol wurde mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol

¹⁾ Ann. d. Chem. 195, 334 [1879] und 197, 193 [1879].

und aus einem Gemisch von Essigester mit Holzgeist schied sich das Acetylderivat in glänzenden Prismen aus, die bei $110\frac{1}{2}$ — 111° (korr.) schmelzen und beim Erstarren nicht die bekannten Farbercheinungen des Cholesterylacetats zeigen. Die Substanz ist in heißem Alkohol leicht, kalt schwer, sehr schwer in kaltem Methylalkohol löslich, leicht in Essigester und Ligroin, noch leichter in Chloroform. Verbindet sich nicht mit Brom.

0.1654 g Sbst.: 0.4889 g CO_2 , 0.1752 g H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$ Ber. C 80.86, H 11.71.

Gef. » 80.62, » 11.81.

Wir werden diese Untersuchung nicht fortsetzen, um nicht die Arbeiten der Forscher zu stören, die sich zur Zeit an der Aufklärung des Cholesterins erfolgreich betätigen.

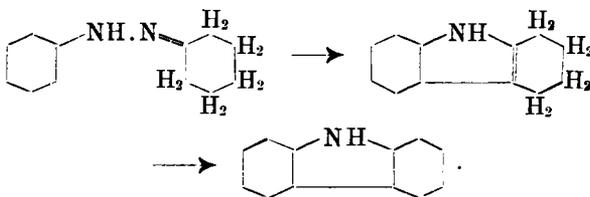
376. W. Borsche:

Über Tetrahydro-acridin und eine neue Acridin-Synthese.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Vor kurzem habe ich gezeigt, daß man den aus den Arylhydrazonen hydroaromatischer Ketone leicht zugänglichen Tetrahydrodibenzopyrrolen, den Tetrahydrocarbazolen, durch Destillation über schwach erhitztes Bleioxyd vier Wasserstoffatome entziehen und so vom *R*-Hexanon und seinen Homologen zu Carbazolen gelangen kann:



Es war zu erwarten, daß man die jetzt so bequem zugänglichen hydroaromatischen Ketone in ähnlicher Weise auch als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Dibenzopyridinen, Acridinen sowohl wie Phenanthridinen, würde verwerten können, indem man sie anstelle der aliphatischen Ketone zu den verschiedenen, mit diesen durchführbaren Chinolinsynthesen verwandte und die dabei resultierenden Tetrahydrodibenzopyridine dann eben-

¹⁾ Ann. d. Chem. **359**, 49 [1908].