

Aus 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon das 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-benzophenon. Mischschmelzprobe mit einem Produkt, dargestellt nach L. Gattermann¹⁴⁾.

17.070 mg Subst.: 47.790 mg CO₂, 11.380 mg H₂O.

C₁₉H₂₂O₃. Ber. C 76.51, H 7.44. Gef. C 76.36, H 7.46.

Dagegen ist das 4.4'-Bis-[dimethyl-diamino]-thiobenzophenon, [(CH₃)₂N.C₆H₄]₂C:S¹⁵⁾, recht beständig gegen Triäthylphosphin und Luft-Sauerstoff: 0.1 g Thio-keton und 1 g Triäthylphosphin in 10 ccm Toluol wurden unter Durchleiten trockner Luft 5 Stdn. gekocht, ohne daß die Farbe sich änderte. Hierauf wurde das Benzol im Vakuum auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol digeriert, um die Phosphorverbindungen zu lösen, und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. So wurden 0.06 g Thio-keton wiedergefunden; Sauerstoff-keton konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus Xanthion¹⁶⁾ (II) wurde Xanthon erhalten. Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat von Kahlbaum.

0.1545 g Subst.: 0.4508 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₁₃H₈O₂. Ber. C 79.59, H 4.11. Gef. C 79.60, H 4.36.

226. L. Schmid und R. Stöhr: Zur Kenntnis des Sterins aus *Ulmus campestris*.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 7. Mai 1926.)

Kürzlich ist von J. Zellner¹⁾ aus den Rinden von *Ulmus campestris* ein Sterin vom Schmp. 134° isoliert worden. Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Zellner sind wir in den Besitz einer kleinen Probe dieses Materials gekommen (ca. 0.015 mg). Zellner erwähnt in der oben zitierten Arbeit, daß der Kohlenstoffgehalt des von ihm untersuchten Produktes stets etwas höher gefunden worden ist als er einer Formel von C₂₇H₄₆O, 1H₂O entspricht. Er gibt für Kohlenstoff 80.81 und 80.72% an, für Wasserstoff 11.86 und 11.88. Eine rechnerische Überlegung an der Hand dieser Resultate ergab, daß die Analysen bedeutend besser stimmen, wenn man nicht C₂₇H₄₆O, 1H₂O als Grundlage, sondern das Molekulargewicht des Stigmasterins C₃₀H₄₈O, 1H₂O als Basis nimmt.

Es lag daher die Vermutung nahe, das vorliegende Sterin könnte in der Hauptsache aus Stigmasterin bestehen. Daß es nicht ausschließlich Stigmasterin war, ging ja schon aus dem Schmelzpunkt hervor. Um diesbezüglich zu einer Entscheidung zu gelangen, wurde die von Windaus gefundene Brom-acetat-Methode²⁾ in Anwendung gebracht. Zu diesem Zweck wurde das vorliegende Produkt acetyliert. Nach Bromierung dieses Acetates wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, welches den Zers.-Pkt. von 210° (korr.) zeigte. Die Verbrennung ergab Werte für ein Tetrabrom-stigmasterin-acetat. Um zu entscheiden, ob unser Bromkörper mit dem

¹⁴⁾ B. 28, 2872 [1895].

¹⁵⁾ Darstellung nach Graebe, B. 20, 3267 [1887].

¹⁶⁾ Darstellung nach Gurgenzan und St. v. Kostanecki, B. 28, 2311 [1895].

¹⁾ M. 46, 309. ²⁾ B. 39, 4378 [1906].

Tetrabrom-stigmasterin-acetat identisch sei, wurde dieses aus dem Sterin der Calabar-Bohne, welches von Merck bezogen war, dargestellt. Der Misch-Schmelzpunkt beider Präparate ergab keine Depression, woraus mit großer Wahrscheinlichkeit die Identität dieser Produkte hervorgeht. Die krystallographische Untersuchung, für deren Ausführung wir Hrn. Dr. Koehler danken, ergab Übereinstimmung sowohl im Krystallsystem als auch in Bezug auf das optische Verhalten des Krystalls. Die aus dem Filtrat isolierte Substanzmenge war zu gering, um damit weitere Untersuchungen ausführen zu können.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial wurde in 2 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und eine $\frac{1}{2}$ Stde. auf kochendem Wasserbade erwärmt, hierauf vorsichtig bis auf $\frac{1}{2}$ ccm eingeengt und langsam erkalten gelassen. Das in weißen Blättchen krystallisierende Acetylprodukt zeigte den Schmp. $123-124^{\circ}$. Es wurde mit einigen Tropfen Äther in Lösung gebracht und tropfenweise mit einer Brom-Eisessig-Mischung versetzt, die 5 g Brom in 100 ccm Eisessig enthielt; schon nach einigen Minuten trat eine krystallinische Fällung ein. Das Reaktionsprodukt zeigte, aus Benzol umkrystallisiert, den Zers.-Pkt. 210° . Der Misch-Schmelzpunkt mit Tetrabrom-stigmasterin-acetat ergab keine Depression.

3.900 mg Subst.: 7.009 mg CO_2 , 2.269 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Br}_4$. Ber. C 48.86, H 6.41. Gef. C 49.03, H 6.51.

Krystallographischer Befund: Die Kryställchen sind nach ihren krystallographischen und optischen Eigenschaften dem rhombischen System zugehörig. Im Konoskop ist der senkrechte Austritt der Mittellinie γ zu konstatieren.

227. L. Schmid und R. Stöhr: Über das Sterin aus *Parthenium argentatum*.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 7. Mai 1926.)

Ein weiteres, von uns untersuchtes Sterin stammt aus *Parthenium argentatum*. Hrn. Prof. Klein, der uns dieses nach seinem Verfahren isolierte Sterin zur Bearbeitung überließ, sind wir dafür sehr zu Dank verpflichtet, was wir an dieser Stelle ausdrücken wollen.

Das durch oftmaliges Umkrystallisieren vollständig gereinigte Produkt zeigte den Schmp. 137° . Die weißen, seidenartig glänzenden Krystalle ließen beim Verreiben ein leises knisterndes Geräusch vernehmen. Die Farbreaktionen von Salkowski-Hesse mit Chloroform und Schwefelsäure, sowie die Cholesterin-Probe nach Liebermann-Burchard mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure fielen positiv aus. Ihrem chemischen Verhalten nach war die Verbindung charakterisiert als ein ungesättigter Alkohol; dafür spricht die Acetylierbarkeit mit Essigsäure-anhydrid, sowie die Aufnahme von Wasserstoff bei der Hydrierung mit Palladium als Katalysator. Molekulargewichts-Bestimmung und Verbrennung ergaben Werte, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen eines Moleküls von der Größe $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ hinweisen.