

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 eingengt 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.  $210^{\circ}$ . Der Misch-Schmelzpunkt mit Tetrabrom-stigmasterin-acetat ergab keine Depression.

3.900 mg Subst.: 7.009 mg  $\text{CO}_2$ , 2.269 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Br}_4$ . 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  $\gamma$  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.  $137^{\circ}$ . 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.

Die Untersuchung war vor allem darauf gerichtet, den Nachweis zu erbringen, ob wir es mit einem einheitlichen Produkt oder mit einem Gemisch von verschiedenen Sterinen zu tun hatten. Wir versuchten daher, mit geringen, zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Mengen von Lösungsmittel ungleich hoch schmelzende Fraktionen zu erhalten. Die aus den verschiedenen Auszügen isolierten Produkte zeigten jedoch immer den gleichen Schmp.  $137^{\circ}$ . Zur weiteren Prüfung auf Einheitlichkeit brachten wir die Windaussche Reaktion in Anwendung, nämlich die Behandlung des Acetylderivates mit Brom in essigsaurer Lösung. Diese Reaktion verlief aber vollständig negativ; denn es war auch nicht spurenweise Tetrabrom-stigmasterin-acetat vorhanden. Wir durften daher den Schluß ziehen, ein einheitliches Produkt vor uns zu haben.

Alle diese Eigenschaften, sowie der Schmp.  $137^{\circ}$  sprachen sehr dafür, daß unser Produkt identisch sei mit dem Sitosterin, welches als typischer Vertreter der pflanzlichen Sterine am weitesten verbreitet ist. Wir durften jedoch dem gleichen Schmelzpunkt keine zu große Bedeutung beimessen, da sich die meisten Sterine zwischen  $130-140^{\circ}$  verflüssigen. Wir untersuchten daher, ob die in den freien Alkoholen sich vorfindende Übereinstimmung auch in den Derivaten nachweisbar wäre. Zu diesem Zwecke stellten wir das Acetylderivat her; dasselbe zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmp.  $196^{\circ}$  und unterschied sich dadurch wesentlich von dem Acetylderivat des Sitosterins, welches bereits bei  $127^{\circ}$  schmilzt. Auf Grund dieser Tatsache durfte mit einiger Sicherheit geschlossen werden, daß das Sterin aus *Parthenium argentatum* nicht identisch ist mit dem Sitosterin.

Weiter war es für uns von Interesse zu wissen, ob der ungesättigte Charakter unserer Substanz durch die Anwesenheit von ein oder zwei Doppelbindungen im Molekül bedingt ist. Zur Entscheidung dieser Frage standen zwei Wege offen: 1. die Halogen-Bestimmung des Brom-acetyl-Derivates nach seiner Isolierung aus des Brom-Eisessig-Mischung, 2. eine quantitativ durchgeführte Hydrierung.

Der erste Weg war für uns leider nicht betretbar, da das zur Abscheidung gebrachte Brom-acetyl-Derivat nicht krystallinisch gefaßt werden konnte; dagegen rechtfertigten die Ergebnisse der Hydrierung die Annahme einer Anwesenheit von zwei Doppelbindungen im Molekül.

### Beschreibung der Versuche.

#### Ausgangsmaterial.

Das schneeweiße Sterin zeigte gutes Krystallisations-Bestreben aus Äther, Aceton und Petroläther; der Schmelzpunkt lag bei  $137^{\circ}$  (korr.); aus Petroläther und Aceton krystallisierte es in rosettenförmig angeordneten Nadeln, aus Äther fiel es in schuppenförmigen Blättchen aus. Aus Alkohol war es schwerer krystallinisch zu bekommen.

5.174 mg Sbst. (im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $110^{\circ}$  getrocknet): 15.875 mg  $CO_2$ , 5.460 mg  $H_2O$ .

$C_{27}H_{46}O$ . Ber. C 83.86, H 12.00. Gef. C 83.71, H 11.81.

#### Acetyl-Derivat des Phytosterins.

1 g Phytosterin wurde in einem 250-ccm-Kolben mit 150 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und auf kochendem Wasserbade erwärmt; nach ca. 10 Min.

war die ganze Substanz in Lösung gegangen. Gegen Ende der Reaktion hatte die Lösung eine leichte, weingelbe Färbung angenommen. Hierauf wurde das überschüssige Essigsäure-anhydrid bis auf 150 ccm abdestilliert, die Lösung von ganz geringen Verunreinigungen rasch abfiltriert und langsam erkalten gelassen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Krystallbrei von der gelb gefärbten Mutterlauge abfiltriert, scharf abgesaugt und mit sehr wenig Essigsäure-anhydrid nachgewaschen. Die Krystalle waren vollständig weiß und wurden zur Entfernung von noch anhaftendem Essigsäure-anhydrid mit Alkohol aufgenommen und einige Zeit gekocht. Nach Abdunsten des Alkohols hinterblieben schneeweiße Krystalle, die sich in Äther und Aceton sehr leicht, in Alkohol und Petroläther etwas schwerer lösten. Aus Äther und Petroläther fiel das Acetyl-Derivat zum großen Teil in schuppenförmigen Krystallblättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus den genannten Lösungsmitteln den Schmp. 196<sup>0</sup> zeigten, dem 1—2<sup>0</sup> vorher ein leichtes Sintern und Erweichen voranging. Der gleiche Schmelzpunkt wurde auch nach dem Sublimieren im Hochvakuum erhalten.

5.858 mg Sbst. (im Vakuum bei 110<sup>0</sup> über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 17.432 mg CO<sub>2</sub>, 5.832 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.24, H 11.29. Gef. C 81.18, H 11.14.

#### Windaussche Reaktion.

0.75 g Acetylderivat wurden in 10 ccm absol. Äther gelöst und mit 10 ccm einer Brom-Eisessig-Mischung versetzt, die 5 g Brom in 100 ccm Eisessig enthielt. Die Lösung blieb vollständig klar und zeigte auch nach längerem Stehen keine Ausscheidung von Tetrabrom-acetyl-stigmasterin.

#### Tetrahydro-phytosterin.

Zur Bestimmung der Doppelbindung wurde die Hydrierung in Gegenwart von Palladium vorgenommen. Der Wasserstoff-Verbrauch wurde an einer Eudiometerröhre abgelesen; als Katalysator verwendeten wir Palladium, welches auf Tierkohle niedergeschlagen war. Die Hydrierung erfolgte in alkohol. Lösung auf einer Schüttelmaschine.

2 g Sbst. verbrauchten insgesamt 240 ccm (Theorie für zwei Doppelbindungen: 232 ccm). — 1.4 g Sbst. verbrauchten insgesamt 156 ccm (Theorie für zwei Doppelbindungen: 162 ccm).

Das hydrierte Produkt wurde nach Abfiltrieren vom Katalysator durch langsames Verdunsten des Alkohols zum Auskrystallisieren gebracht und zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton den konstanten Schmelzpunkt 149.5<sup>0</sup>.

5.124 mg Sbst. (im Vakuum bei 110<sup>0</sup> über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 15.646 mg CO<sub>2</sub>, 5.815 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>50</sub>O. Ber. C 83.00, H 12.90. Gef. C 83.30, H 12.70.

#### Tetrahydro-acetylderivat.

0.2 g Tetrahydro-phytosterin wurden mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und auf kochendem Wasserbade 1/2 Stde. erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde genau so verfahren wie bei der Herstellung des nicht hydrierten Acetyl-Derivates. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Produkt den Schmp. 222<sup>0</sup>, dem kurz vorher Sintern und Erweichen voranging.

4.640 mg Sbst. (im Hochvakuum bei 180—185<sup>0</sup> sublimiert): 13.715 mg CO<sub>2</sub>, 5.125 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.48, H 12.12. Gef. C 80.64, H 12.36.