

gespült, wobei die Diamylose in Lösung ging und die entstandene  $\alpha$ -Hexamylose als „Schlamm“ zurückblieb. Er wurde abzentrifugiert, durch wiederholtes AufschlÄmmen in Wasser und Zentrifugieren ausgewaschen und nach dem Abdkantieren des letzten Waschwassers zunÄchst im Exsiccator, schlieÙlich in der Trockenpistole getrocknet; Ausbeute 0.12 g. Der Körper wurde mit ca. 2 ccm einer Pyridin-EssigsÄure-anhydrid-Mischung übergossen und bei 37° belassen; nach 24 Stdn. war alles gelöst. Beim Einleigen der Lösung in Wasser schiebte sich das Acetat als Öl ab, das allmÄhlich hart und pulverisierbar wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus wenigen Tropfen warmen Benzols erhielten wir 0.11 g feiner, zu kugeligem Aggregaten zusammengewachsener KrystÄllchen.

Molekulargewichts-Bestimmungen:  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{10}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_6]_3$ . Ber.  $M = 1728$ .

In Campher<sup>34)</sup> ( $K = 40000$ ): 6.3 mg Sbst., 79.4 mg Campher,  $\Delta = 2.0^\circ$ ,  $M = 1587$ .

In Eisessig ( $K = 3900$ ):  $p = 0.91\%$ ,  $\Delta = 0.021^\circ$ ,  $M = 1690$ .

In einem anderen Versuch erhielten wir aus 1 g Diamylose nach 3-tÄgigem Stehen mit Wasser 0.05 g Schlamm, der nach dem Umkrystallisieren aus heiÙem 60-proz. Alkohol die charakteristischen 6-seitigen TÄfelchen der  $\alpha$ -Hexamylose ergab.

#### Molekulargewichts-Bestimmungen an Diamylose-hexacetat und Triamylose-nonacetat.

Diamylose-hexacetat  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2]_2$  (576):

In Campher<sup>34)</sup>: 10.6, 8.5 mg Sbst., 108.3, 112.0 mg Campher,  $\Delta = 3.6^\circ$ ,  $3.1^\circ$ ,  $M = 1088$ , 979.

In Eisessig<sup>36)</sup>:  $p = 1.20\%$ ,  $\Delta = 0.083^\circ$ ,  $M = 564$ .

Triamylose-nonacetat  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5(\text{COCH}_3)_3]_3$  (864):

In Campher<sup>34)</sup>: 10.9 mg Sbst., 121.5 mg Campher,  $\Delta = 2.0^\circ$ ,  $M = 1794$ .

In Eisessig<sup>36)</sup>:  $p = 1.49$ ,  $2.15\%$ ,  $\Delta = 0.074$ ,  $0.100$ ,  $M = 786$ ,  $838$ .

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für ihre Unterstützung.

### 323. Heinrich Wieland und Richard Jacobi: Die Synthese des Pseudo-cholestans aus CholansÄure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August 1926.)

Die nahen konstitutionellen Beziehungen zwischen Cholesterin und GallensÄuren sind durch eine wichtige Untersuchung von Windaus und Neukirchen<sup>1)</sup> festgelegt. Der gesÄttigte Kohlenwasserstoff, der dem Cholesterin zugrunde liegt, das Cholestan,  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$ , konnte durch Chromtrioxyd zu Aceton und einer MonocarbonsÄure  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2$  abgebaut werden, die mit der Stammsubstanz der bekannten GallensÄuren, der CholansÄure, diastereomer ist; sie wird als Allo-cholansÄure bezeichnet<sup>2)</sup>:



Der zu dem Cholestan in demselben Isomerie-VerhÄltnis stehende Kohlenwasserstoff Pseudo-cholestan, dem das Koprosterin zugehört, lieferte

<sup>34)</sup> Die Bestimmungen nach Rast wurden mit einem in  $1/6^\circ$  eingeteilten Thermometer ausgeführt.

<sup>36)</sup> Ausgeführt von Hrn. cand. phil. P. Mechlinski.

<sup>1)</sup> B. 52, 1915 [1919].

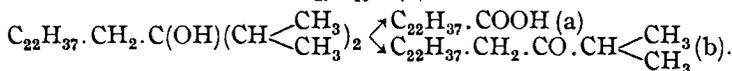
<sup>2)</sup> Windaus, A. 447, 233 [1926].

unter den gleichen Bedingungen neben Aceton die Cholansäure selbst. Daraus geht hervor, daß die drei überzähligen Kohlenstoffatome in den Kohlenwasserstoffen der Cholesterin-Reihe als Isopropylgruppe an dem Kohlenstoffatom gebunden sind, das in den Cholansäuren — und daher auch in den Gallensäuren — die Carboxylgruppe bildet:



Die Kohlenstoffkette, die von dieser Reaktion betroffen wird, schließt sich nicht direkt an das Ringgefüge des Moleküls an, sie ist um mehrere C-Atome verlängert, und die Aufklärung ihrer Natur bildet den Gegenstand einer gleichzeitig an anderer Stelle veröffentlichten Abhandlung. Die Methode, die wir beim sukzessiven Abbau dieser Seitenkette benutzt haben, hat uns einen Weg gezeigt, auf dem wir ohne Schwierigkeit den von Windaus und Neukirchen durchgeführten Abbau umkehren und so von der Cholansäure aus das Pseudo-cholestan synthetisch gewinnen konnten.

Cholansäure-äthylester läßt sich mit Isopropyl-magnesiumjodid in unvollständig verlaufender Reaktion zu dem tertiären Alkohol  $\text{C}_{23}\text{H}_{39} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix})_2$  umsetzen. Oxydiert man dieses Carbinol mit Chromtrioxyd in Eisessig, so wird es zu einem kleinen Betrag zu der Carbonsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{37} \cdot \text{COOH}$ , der Nor-cholansäure, aufoxydiert (a). In der Hauptsache wird jedoch nur eine Isopropylgruppe abgespalten, und man erhält in guter Ausbeute das Keton  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$  (b).



Daß in diesem Keton das Pseudo-cholestanon-24 vorliegt, ergibt sich daraus, daß es mit verquecksilbertem Zink und Salzsäure ohne Nebenprodukte zu Pseudo-cholestan reduziert werden konnte.

### Beschreibung der Versuche.

Di-isopropyl-norcholyl-carbinol,  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}$ .

In die Lösung von Grignard-Reagens, das aus 12 g Isopropyljodid und 2 g Magnesium in wenig Äther bereitet ist, läßt man innerhalb 1 Stde. 7 g Cholansäure-äthylester, in 50 ccm absol. Äther gelöst, einfließen, erwärmt 2 Stdn. am Wasserbad, dampft den Äther ab und hält den Rückstand weitere 3 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur. Dann zersetzt man unter Äther mit Wasser und verd. Schwefelsäure, verseift den nicht umgesetzten Cholanester durch 2-stdg. Kochen des Reaktionsproduktes mit 30 ccm 5-proz. methylalkoholischen Kalis — das Kaliumsalz der Cholansäure scheidet sich krystallisiert aus —, dampft das Filtrat zur Trockne, schüttelt den Rückstand nach dem Ansäuern mit Äther aus und entzieht der Äther-Lösung die in ihr noch enthaltene Cholansäure mit Natronlauge. Der neutrale Inhalt der Äther-Lösung wird im Hochvakuum destilliert. Das alsbald erstarrende Carbinol wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende Blättchen vom Schmp. 95°.

3.873 mg Sbst.: 11.870 mg  $\text{CO}_2$ , 4.34 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}$ . Ber. C 83.72, H 12.56. Gef. C 83.58, H 12.53.

Pseudo-cholestanon-24,  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ .

Zur Oxydation erhitzte man das aus 7 g Cholanester mit Isopropylmagnesiumjodid erhaltene Rohprodukt in 150 ccm Eisessig auf dem

siedenden Wasserbad und gab nach und nach im Verlauf von 6 Stdn. 8 g Chromtrioxyd, die in 10 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm Eisessig verdünnt waren, zu. Dann wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach Zugabe von schwefliger Säure mit verd. Schwefelsäure erhitzt, um die gebildeten Chromverbindungen zu zerlegen. Nach dem Erkalten wurde die Chrom(III)-sulfat-Lösung von der organischen Substanz abgossen und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die sauren Produkte der Oxydation wurden durch Ausschütteln der Äther-Lösung mit Natronlauge entfernt; aus dem schwerlöslichen Natriumsalz wurde in geringer Menge Nor-cholan-säure,  $C_{23}H_{38}O_2$ , vom Schmp.  $174^{\circ}$  isoliert. Das Neutrale (4.5 g) ließ bei der Destillation bei etwa  $245^{\circ}_{1\text{ mm}}$  3.5 g eines nichtkrystallisierenden Öles übergehen, eines Gemisches von Cholan-ester und dem neuen Keton.

Zu dessen Abscheidung diente das Semicarbazon. Man kochte das Destillat in alkohol. Lösung 4 Stdn. mit 4 g salzsaurem Semicarbazid und 5 g Natriumacetat, die in wenig heißem Wasser gelöst waren. Nachdem in Wasser gegossen war, schied sich das zum Teil schon in der Hitze herausgekommene Semicarbazon vollständig ab. Die flockige Fällung wurde nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert und dann mit Äther, in dem das Semicarbazon jetzt unlöslich ist, von Cholan-ester befreit. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhielt man farblose, zu Büscheln angeordnete Nadeln vom Schmp.  $180-181^{\circ}$ .

4.039 mg Sbst.: 0.372 ccm N ( $26^{\circ}$ , 715 mm). —  $C_{28}H_{48}ON_3$ . Ber. N 9.47. Gef. N 9.70.

Zur Abspaltung des Semicarbazids wurden 0.5 g des Semicarbazons mit 5 ccm konz. Salzsäure übergossen, wobei Lösung erfolgte. Nachdem 10 Min. lang im siedenden Wasserbad erhitzt worden war, setzte man Wasser zu und erreichte nach kurzem Reiben mit dem Glasstab völlige Krystallisation des gebildeten Ketons. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, ist das Keton rein. Lange, farblose Prismen vom Schmp.  $58-59^{\circ}$ .

4.228 mg Sbst.: 12.98 mg  $CO_2$ , 4.51 mg  $H_2O$ .

$C_{27}H_{46}O$ . Ber. C 83.86, H 12.00. Gef. C 83.73, H 11.93.

#### Pseudo-cholestan aus Pseudo-cholestanon.

Man hätte das Semicarbazon direkt nach Kishner-Wolff in den Kohlenwasserstoff überführen können; wir zogen jedoch die bei hydroaromatischen Ketonen besonders glatt verlaufende Reduktion des Ketons nach Clemmensen vor.

0.25 g des reinen Ketons wurden in 25 ccm Alkohol gelöst. Nach Zugabe von 10 g amalgamierten Zinks und einigen ccm Wasser leitete man in der Siedehitze 6 Stdn. lang Salzsäuregas in die Lösung. Dann goß man die Lösung in Wasser, ätherte aus und erhielt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen alsbald krystallisierenden Rückstand, der aus Alkohol in langen, derben Nadeln vom Schmp.  $70-71^{\circ}$  herauskam.

3.852 mg Sbst.: 12.28 mg  $CO_2$ , 4.40 mg  $H_2O$ .

$C_{27}H_{46}$ . Ber. C 87.01, H 12.99. Gef. C 86.94, H 12.83.

Mit einem Vergleichspräparat von Pseudo-cholestan gemischt, schmolz unser Kohlenwasserstoff ohne Depression. Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und optische Drehung stimmten lückenlos auf jenes Cholesterin-Derivat, so daß an der Identität mit ihm kein Zweifel besteht.

Prof. H. Steinmetz, dem wir auch hier für seine Mühewaltung danken, hat unser synthetisches Präparat mit einem von Windaus stammenden verglichen. Er berichtet darüber wie folgt:

„Beide Präparate wurden in Äther gelöst, dann vorsichtig mit Alkohol versetzt, so daß eben eine Ausscheidung erfolgte, die mit einer weiteren kleinen Äthermenge wieder zur Auflösung gebracht wurde. Dann wurde die Lösung in kleinen Präparatenröhrchen im Exsiccator sich selbst zur Krystallisation überlassen.“

In beiden Fällen entstanden ca. 0.25 mm dicke und bis 8 mm lange, stark längsgestreifte Prismen, vereinzelt mit spiegelnden kleinen Endflächen. Im wesentlichen bestanden sie aus einer Kombination der Formen  $b(010)$ ,  $m(110)$ ,  $q(101)$ , sowie einer Anzahl vicinaler Formen in der Zone  $[001]$ , der die Krystalle die Streifung verdanken, und die im übrigen für die Identifizierung wenig geeignet sind.

Die Messung ergab folgende Werte:

Wieland Windaus

$(110):(010) = 54^{\circ} 40' \quad 54^{\circ} 35'$ , entsprechend:  $a:b:c = 0.709:1:0.493$  (Präp. Wieland)

$(101):[001] = 55^{\circ} 13' \quad 55^{\circ} 06'$ , „ :  $a:b:c = 0.711:1:0.496$  (Präp. Windaus).

Beide Präparate zeigten eine den Prismenkanten parallel gehende Auslöschung, u. z. ist die den Prismenkanten parallele Schwingungsrichtung die der größeren Licht-Geschwindigkeit. Die Messungen ergeben mit Sicherheit Identität der beiden Substanzen.“

### 324. Clemens Schöpf und Heinrich Wieland: Über das Leukopterin, das weiße Flügelpigment der Kohlweißlinge (*Pieris brassicae* und *P.napi*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August 1926.)

Vor einem Jahr haben wir über die Isolierung des gelben Flügelfarbstoffs vom Citronenfalter (*Gonepteryx rhamni*) berichtet<sup>1)</sup> und sind zu der Auffassung gekommen, daß in ihm ein Dihydro-dixanthin von der Zusammensetzung  $(C_5H_5O_2N_4)_2$  vorliege.

Wir haben uns in Fortsetzung dieser Untersuchung mit dem weißen Pigment der Pieriden beschäftigt, das nach der herrschenden Vorstellung in der Hauptsache aus Harnsäure<sup>2)</sup> bestehen soll. Die experimentellen Unterlagen, auf die sich diese Kenntnis stützt, finden sich in einer weit zurückliegenden Untersuchung von Hopkins<sup>3)</sup>, dem das Verdienst zukommt, die Pigmente der Schmetterlingsflügel grundsätzlich als Purin-Derivate erkannt zu haben. Hopkins hat den weißen Farbstoff der Pieriden mit Ammoniak oder Soda von den Flügeln abgelöst, mit Salzsäure gefällt und in gleicher Weise unter Verwendung von Tierkohle umgereinigt<sup>4)</sup>. Der so isolierte Stoff wird als Harnsäure angesprochen, da er in intensiver Weise die charakteristische Murexidreaktion gibt. Der Einwand der Gräfin Linden<sup>5)</sup>, daß die so isolierte Harnsäure aus der Flügelsubstanz selbst stammen könne und nicht aus dem Pigment der Flügelschuppen, erscheint wenig begründet, da wir die Beobachtung gemacht haben, daß das Chitin-

1) Wieland und Schöpf, B. 58, 2178 [1925].

2) vergl. Biochem. Handlexikon, Bd. 6., S. 355.

3) Proc. of the Royal Soc. 57, 5 [1894/95].

4) Phil. Trans. Roy. Soc. (B), 186, 661 [1895]; vergl. auch Winterstein, Handb. d. vergl. Physiologie, Bd. III, 1. Hälfte, 2. Teil, S. 1671.

5) Arch. f. d. ges. Physiologie 98, 7 [1903].