

Perchlorat des α -Chlor-phenazins: Das α -Chlor-phenazin wird in 30-proz. heißer Perchlorsäure gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert das Perchlorat in goldgelben, glänzenden Krystallen aus. Diese werden scharf abgesaugt. Ein Nachwaschen ist wegen der Neigung zur Dissoziation nicht möglich.

5.970 mg Sbst.: 0.470 ccm N (20°, 761 mm). — 3.620 mg Sbst.: 0.289 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{12}H_7N_2Cl$, $HClO_4$ (315.0). Ber. N 8.89. Gef. N 9.18, 9.23.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Mittel, die zur Durchführung der Arbeit benötigt wurden.

290. Håkan Sandqvist und J. Gorton: Stigmasterin und dessen empirische Formel.

[Aus d. chem. Abteilung des Kgl. pharmazeutischen Instituts zu Stockholm.]

(Eingegangen am 18. Juni 1930.)

Da der Besitz von Stigmasterin für eine im hiesigen Laboratorium stattfindende Untersuchung wünschenswert war, haben wir solches dargestellt und näher untersucht. Und da unsere Resultate nicht überall mit denen früherer Forscher übereinstimmen, besonders bezüglich der Elementarzusammensetzung des Stigmasterins, wollen wir darüber kurz berichten.

Die Entdecker des Stigmasterins Windaus und Hauth¹⁾ legen ihm, besonders wegen der Analysen der Halogen-Derivate, die Formel $C_{30}H_{48}O$ bzw. $C_{30}H_{50}O$ bei. Windaus und Brunken²⁾ wählen dann den Analysen von Abbauprodukten zufolge die Formel $C_{30}H_{50}O$, die sich eingebürgert hat.

Unsere Analysen des Sterins, seines Acetats und Acetat-tetrabromids deuteten indessen die nächst niedrigere Formel $C_{29}H_{48}O$ an. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln könnte möglicherweise durch die in der Literatur angeführten Analysen von halogenhaltigen Derivaten getroffen werden. Einige solche findet man bei Windaus und Hauth, Matthes und Dahle³⁾, Heiduschka und Gloth⁴⁾, Anderson und Shriner⁵⁾. Manche von den gefundenen Analysenwerten stimmen zwar besser mit der Bruttoformel $C_{30}H_{50}O$, einige jedoch besser mit $C_{29}H_{48}O$ überein. Da fast nur Einzelanalysen vorliegen, kann man ihnen keinen allzu großen Beweiswert zuerkennen. Die Frage bleibt somit unentschieden, und man muß sich anderen Bestimmungen zuwenden.

Ein genau bestimmtes Molekulargewicht könnte entscheiden. Von solchen haben wir nur eines gefunden, und zwar bei Windaus und Hauth⁶⁾, die kryoskopisch in Naphthalin für das Acetat den Wert 432 fanden. Die Stigmasterin-Formel $C_{30}H_{50}O$ fordert für das Acetat 468, die Formel $C_{29}H_{48}O$ 454. Der gefundene Wert ist zur Entscheidung der Frage ganz ungeeignet. In Anbetracht der überaus großen Fähigkeit der Sterine und ihrer Derivate, mit anderen Stoffen, auch mit Lösungsmitteln, feste Lösungen zu bilden, muß die kryoskopische Methode manchmal ungenaue Werte geben. Wir haben versucht, das Molekulargewicht des Acetats in Campher nach Rast zu bestimmen, bekamen aber ungeheuer schwankende Werte, deren Mittel

¹⁾ B. 39, 4378 [1906].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 140, 48 [1924].

³⁾ Arch. Pharmaz. 249, 441 [1911].

⁴⁾ Arch. Pharmaz. 253, 425 [1915].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2981 [1926].

⁶⁾ l. c., S. 4382.

jedoch bei etwa 471 liegt. Dieser Wert, obgleich sehr ungenau, bestätigt doch die Ansicht von Windaus und Hauth, daß die Formel nicht zu verdoppeln ist.

Eine andere Möglichkeit, das Molekulargewicht zu bestimmen, bietet die Titration, die Windaus und Brunken⁷⁾ mit einer Dicarbonsäure vorgenommen haben, die sich in bekannter Weise aus Stigmasterin herleitet. Geht man von der Stigmasterin-Formel $C_{30}H_{50}O$ aus, so hat die Säure die Formel $C_{30}H_{52}O_4$, Äquivalentgewicht 238; der Formel $C_{29}H_{48}O$ entspricht die Säure $C_{29}H_{50}O_4$ mit dem Äquivalentgewicht 231. In der Tat haben Windaus und Brunken das Äquivalentgewicht 231 gefunden, was ja entschieden für die Formel $C_{29}H_{48}O$ spricht. Als völlig beweiskräftig ist wohl dieses zufällige Ergebnis der Titration jedoch nicht anzusehen.

Um eine endgültige Aufklärung zu erhalten, haben wir die von K. Alb. Vesterberg und Ragnar Vesterberg⁸⁾ beim Betulin angewandte quantitative Verseifung des Acetats herangezogen. Diese Methode gibt beim sachverständigen und kritischen Arbeiten sehr zuverlässige Resultate.

Der Mittelwert aus vier miteinander gut übereinstimmenden Titrierungen ist 452.3 als Äquivalentgewicht des Acetats, was der Formel $C_{31}H_{50}O_2 = 454.4$ gut entspricht. Danach kommt dem Stigmasterin die Formel $C_{29}H_{48}O$ zu. $C_{30}H_{50}O$ scheint ausgeschlossen zu sein.

Beschreibung der Versuche.

Alle Schmelzpunkts-Bestimmungen sind mit abgekürzten Thermometern ausgeführt worden und somit als korrigiert anzusehen. Zuerst geben wir eingeklammert den Auftaupunkt an, dann das eigentliche Schmelzintervall. Die Drehungsbestimmungen haben wir in Chloroform-Lösung bei $p = 5.0$ und etwa 20° ausgeführt. Die Analysen sind nach Dennstedt gemacht worden.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Stigmasterins diente Roh-Phytosterin aus Sojabohnen, das uns die Hansa-Mühle in Hamburg gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Es war ein weißes, blättrig-kristallinisches Produkt mit dem Schmp. $137.6-141.4^\circ$ und $[\alpha]_D = -39.5^\circ$. Die Darstellung geschah nach Windaus und Hauth (l. c.) dreimal, weshalb die Produkte jeweilig mit I, II und III bezeichnet sind.

Die Phytosterinacetat-Mischung.

50 g Roh-Phytosterin wurden bei 110° getrocknet, mit 300 g Essigsäureanhydrid $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht. Das auskristallisierte Acetat, einmal aus Eisessig umkristallisiert, wog rund 50 g, schmolz rund bei ($131.5-$) $133-135^\circ$ und zeigte $[\alpha]_D = -43.6^\circ$ (I).

Stigmasterinacetat-tetrabromid (genau nach Windaus und Hauth).

Der Schmelzpunkt dieser Substanz, die unter Zersetzung schmilzt, hängt in hohem Maße von der Art des Erhitzens ab. Wir haben die Probe in ein auf

⁷⁾ l. c., S. 50.

⁸⁾ Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, utg. av K. svenska Vetenskapsakademien 9, No. 27 [1926].

180° vorgewärmtes Bad eingeführt und dann ziemlich rasch erhitzt. Der von uns gefundene Schmelzpunkt des Tetrabromids liegt jedoch um einige Grade niedriger, als von den meisten anderen Forschern, die das Stigmasterin untersuchten, angegeben wird.

I. Rohprodukt 16.8 g, Schmp. 189—193°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol 5 g; Schmp. 202.5—208.5°; $[\alpha]_D = -39.5^\circ$.

0.2034 g Sbst.: 0.3585 g CO₂, 0.1190 g H₂O, 0.0828 g Br. — 0.2035 g Sbst.: 0.3589 g CO₂, 0.1188 g H₂O, 0.0834 g Br.

C ₃₁ H ₅₀ O ₂ Br ₄ .	Ber. C 48.06,	H 6.51,	Br 41.30.
C ₃₁ H ₅₀ O ₂ Br ₄ .	Ber. C 48.72,	H 6.65,	Br 40.56.
	Gef. „ 48.07, 48.11, „ 6.55, 6.53, „ 40.71, 40.98.		

IIa. Rohprodukt 21.5 g, Schmp. 184—186°, umkrystallisiert 12 g. Schmp. 195—201.5°; $[\alpha]_D = -40.5^\circ$.

IIb. Dieses Präparat ist aus dem unten beschriebenen reinen Stigmasterin II durch dessen Acetylierung und Bromierung dargestellt worden und somit als besonders rein anzusehen. 1.5 g reines Stigmasterinacetat (IIb) gab 2.0 g Tetrabromid, Schmp. 201.5—202.5°. Umkrystallisiert 1.6 g; Schmp. 201.5—202.0°; $[\alpha]_D = -40.2^\circ$; nochmals umkrystallisiert 1.4 g, Schmp. 202.0—203.5°.

0.2214 g Sbst.: 0.3915 g CO₂, 0.1302 g H₂O, 0.0911 g Br. — 0.2169 g Sbst.: 0.3831 g CO₂, 0.1258 g H₂O, 0.0892 g Br.

C ₃₁ H ₅₀ O ₂ Br ₄ .	Ber. C 48.06,	H 6.51,	Br 41.30.
C ₃₁ H ₅₀ O ₂ Br ₄ .	Ber. C 48.72,	H 6.65,	Br 40.56.
	Gef. „ 48.23, 48.17, „ 6.58, 6.64, „ 41.15, 41.12.		

III. 21 g Rohprodukt, Schmp. 178—185°, bei der dritten Umkrystallisation änderten sich Schmelzpunkt und Drehung nicht nennenswert, 10.5 g mit Schmp. (201.5—) 202.5—203.0°, $[\alpha]_D = -39.1^\circ$. Aus diesem Tetrabromid wurde das Acetat für die Äquivalentgewichts-Titrierungen dargestellt (Acetat III).

Als Konstanten für das Stigmasterinacetat-tetrabromid geben wir somit den Schmp. 202—203° unt. Zers. (korr.) und $[\alpha]_D = -40^\circ$ (Chloroform, $p = 5$) an. Weißes, schweres Krystallpulver.

Stigmasterinacetat.

I. Durch Entbromierung von 5 g des Tetrabromides I wurden nach 3 Umkrystallisationen 1.7 g als große, schwach bräunliche Schuppen erhalten, die bei (143.2—) 143.6—144.2° schmolzen. $[\alpha]_D = -55.6^\circ$ ($p = 4.8$).

IIa. Aus 12 g Tetrabromid IIa nach 6 Umkrystallisationen 5 g rein weiße Krystallschuppen; Schmp. (142.8—) 143.4—144.2°, $[\alpha]_D = -55.5^\circ$.

0.1216, 0.1213, 0.1206 g Sbst.: 0.3631, 0.3639, 0.3609 g CO₂, 0.1215, 0.1205, 0.1201 g H₂O.

C ₃₁ H ₅₀ O ₂ .	Ber. C 81.87,	H 11.09.
C ₃₂ H ₅₂ O ₂ .	Ber. C 81.98,	H 11.19.
	Gef. „ 81.44, 81.82, 81.62, „ 11.18, 11.12, 11.14.	

IIb. Aus 1.5 g reinem Stigmasterin II durch Acetylierung 1.7 g Rohprodukt, Schmp. (142.4—) 143.8—144.4°, nach Umkrystallisieren 1.5 g, Schmp. (143.2—) 144.0—144.6°, $[\alpha]_D = -55.0^\circ$, welche Werte für Stigmasterinacetat gelten sollen.

III. Aus dem reinkrystallisierten Tetrabromid III. Nach vier Umkrystallisationen 3.4 g, Schmp. (142.6—) 144.0—144.4°, $[\alpha]_D = -55.5^\circ$.

Bestimmung des Äquivalentgewichts.

Etwa 0.55 g des Präparats III wurden in einen weithalsigen und mit eingeschlifftem Luftkühler versehenen Kochkolben von 150 ccm Inhalt eingewogen und dann mit überschüssiger, etwa 0.1-n. alkoholischer Kalilauge gekocht. Dann wurden Kühler und Schliff mit bekannten Mengen Alkohol, von dem 50 ccm 0.12 ccm 0.1-n. Lauge verbrauchten, gespült und noch 60 ccm zugesetzt, um das Ausfällen der Substanz während der Titration, die noch in der Wärme geschah, zu verhindern. Die unverbrauchte Lauge bestimmten wir durch Titration mit 0.1-n. Salzsäure und Phenol-phthalein. Da Vorversuche gezeigt hatten, daß die Lauge ihren Titer beim Kochen etwas veränderte, machten wir jedesmal einen blinden Versuch unter genau denselben Verhältnissen und verwendeten den so gefundenen Wert für die Berechnung. Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder. Im ersten Versuch war offenbar die Verseifung wegen der kürzeren Kochdauer und des geringeren Laugenüberschusses nicht zu Ende gegangen.

Eingewog. Sbst. g	Kochzeit Std.	Lauge ccm	Säure-Verbrauch *)		Äquivalentgewicht
			im blind. Versuch ccm	nach dem Verseifen ccm	
0.5426	1	24.98	23.82	11.58	443.3
0.5641	1	30.02	28.63	16.13	451.3
0.5629	2	24.98	23.75	11.34	453.6
0.5771	2	30.02	28.51	15.75	452.3
0.5392	2	30.02	28.55	16.62	452.0
				Mittel	452.3

*) für den Säure-Gehalt des Alkohols korrigiert.

$C_{31}H_{50}O_2$: 454.4, $C_{32}H_{52}O_2$: 468.4. Gef. 452.3.

Stigmasterin.

II. 4.4 g Stigmasterinacetat IIa wurden verseift. Ausbeute nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol 3.5 g, große, weiße Schuppen, die bei (168—) 169—170° schmolzen und $[\alpha]_D^{25} = -51.0^{\circ}$ ($p = 4.8$) hatten.

Beim Trocknen dieses Materials bei 105—110° fanden wir einen Gewichtsverlust von 2.5—2.8%. Um präzisere Verhältnisse zu haben, krystallisierten wir nun aus reinem Alkohol. Dabei erhielten wir große Schuppen, die durch Pressen zwischen Filtrierpapier vollständig getrocknet wurden. Sie verloren beim Erhitzen 5.3% an Gewicht. Nach 20-stdg. Aufbewahrung an der Luft waren die (nicht erhitzten) großen Schuppen in viel kleinere zerfallen, und die Substanz verlor nunmehr beim Erhitzen 2.2%. Für $\frac{1}{2} C_2H_5.OH$ berechnet sich 5.3%; für $\frac{1}{2} H_2O$ 2.1%. Wahrscheinlich enthielt die frisch krystallisierte Substanz Krystall-Alkohol, der dann gegen Wasser aus der Luft ausgetauscht wurde. Solche Verhältnisse sind im hiesigen Laboratorium beim Arbeiten mit anderen Sterinen mehrmals wahrgenommen worden.

Für die Analysen wurde die Substanz getrocknet.

0.1464, 0.1452, 0.1387, 0.1376 g Sbst.: 0.4525, 0.4479, 0.4283, 0.4241 g CO_2 , 0.1536, 0.1540, 0.1462, 0.1457 g H_2O .

$C_{29}H_{48}O$. Ber. C 84.38, H 11.74. — $C_{30}H_{50}O$. Ber. C 84.43, H 11.82.
Gef. C 84.30, 84.13, 84.22, 84.06, H 11.74, 11.87, 11.82, 11.85.