

**102. Otto Diels: Zur Dehydrierung des Cholesterins und der Cholsäure (Bemerkungen zu der Untersuchung von L. Ruzicka und G. Thomann: Poly-terpene und Poly-terpenoide (XXIX)).**

[Aus d. Chem. Institute d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 17. Februar 1933.)

In einer Mitteilung<sup>1)</sup> „Zur Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren“ beschäftigen sich die HHrn. L. Ruzicka und G. Thomann unter anderem auch mit den von O. Diels, W. Gädke und P. Körding<sup>2)</sup>, sowie mit den von O. Diels und A. Karstens<sup>3)</sup> nach unserer Selen-Dehydrierungsmethode zum ersten Male gewonnenen aromatischen Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffen aus Cholesterin, Ergosterin und Cholsäure.

Aus der Tatsache, daß es ihnen nicht gelungen ist, durch Dehydrierung der Cholatriensäure Chrysen zu gewinnen, während wir diesen Kohlenwasserstoff durch Dehydrierung von Cholsäure erhalten und genau identifiziert haben, schließen die genannten Autoren, daß der „von Diels und Karstens als Chrysen bezeichnete Kohlenwasserstoff ein . . . Gemisch war.“ Sie fahren dann fort: „Zu klären bliebe dann nur noch die von Diels und Karstens beschriebene Überführung desselben in Chrysochinon, Nitro- und Dibrom-chrysen, die vielleicht dennoch auf Chrysen zurückzuführen wären, das sich in den von uns noch nicht getrennten Zwischenfraktionen befinden könnte. Darüber kann aber erst eine noch eingehendere Untersuchung Aufschluß geben.“

Ich bin der Meinung, daß die HHrn. Ruzicka und Thomann gut daran getan hätten, diese Untersuchung zuerst auszuführen, bevor sie an einem von uns auf experimentellem Wege erhaltenen Resultate Zweifel äußerten. Für mich bestehen diese Zweifel nicht. Wie auch aus der Dissertation<sup>4)</sup> von Frl. Dr. A. Karstens hervorgeht, ist das aus der Cholsäure gewonnene Chrysen als solches durch Analysen, Schmp., Misch-Schmp., durch Überführung in Chrysochinon und Nitro-chrysen, die ihrerseits mit den synthetisch hergestellten Vergleichs-Präparaten durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurden, einwandfrei festgestellt worden.

In Anbetracht der Tatsache, daß auch bei der Dehydrierung von Cholesterin, wie O. Diels und W. Gädke<sup>5)</sup> beobachtet haben, — allerdings unter Verwendung von Palladium-Kohle — Chrysen entsteht, erscheint mir die von uns an der Cholsäure gemachte Beobachtung nicht einmal besonders überraschend, geschweige denn unwahrscheinlich.

Auf die Frage der HHrn. Ruzicka und Thomann<sup>6)</sup>, „warum Diels und Karstens bei der gleichen Reaktion, wo wir 4 andere Kohlenwasserstoffe isoliert haben, die Entstehung von Chrysen beschreiben“, glaube ich folgende Antwort geben zu können: Die Autoren geben zwar an, daß sie sich „bemüht hätten, möglichst nach der Vorschrift von Diels und Karstens zu arbeiten.“ — ich bin indessen der Meinung, daß dies nicht geschehen ist. Wie aus unserer damaligen Veröffentlichung<sup>7)</sup> hervorgeht, haben wir sorgfältig gereinigte und getrocknete Cholsäure direkt mit Selen nach der von uns ausgearbeiteten Methode dehydriert und haben aus dem rohen

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta **16**, 216 [1933]. <sup>2)</sup> A. **459**, 1 [1927]. <sup>3)</sup> A. **478**, 129 [1930].

<sup>4)</sup> Anna Karstens: Über die Bedeutung des Selens als Dehydrierungsmittel bei komplizierten organischen Systemen, Kiel 1930.

<sup>5)</sup> B. **58**, 1231 [1925], **60**, 140 [1927]. <sup>6)</sup> loc. cit., S. 223. <sup>7)</sup> A. **478**, 135 [1930].

Dehydrierungsprodukt durch den von uns früher beschriebenen Kunstgriff der Umkrystallisation des verunreinigten Chrysens aus siedendem Thiophen<sup>8)</sup> sehr rasch reines Chrysen gewinnen können. Die HHrn. Ruzicka und Thomann haben dagegen die Cholsäure zunächst durch 2-stdg. Erhitzen in Cholatriensäure übergeführt und diese dann mit der doppelten Menge Selen, als wir sie verwendet hatten, dehydriert. Die Umkrystallisation aus Thiophen haben sie unterlassen.

Daß diese Abänderungen unserer Arbeitsweise Art, Ausbeute und Mengen-Verhältnis der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe nicht unerheblich verschieben können, erscheint mir nach meinen Erfahrungen auf diesem Gebiete so gut wie sicher. Ich bin davon überzeugt, daß die Autoren, wenn sie sich genau an die von uns ausgearbeiteten Versuchs-Bedingungen halten, ebenso wie wir Chrysen unter den Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffen der Cholsäure feststellen werden.

Die HHrn. Ruzicka und Thomann beschäftigen sich aber in ihrer Mitteilung auch mit dem besonders interessanten, von O. Diels, W. Gädke und P. Körding<sup>9)</sup> aus Cholesterin, Cholesterylchlorid, Ergosterin und anderen Cholesterin-Derivaten durch Dehydrierung mit Selen in reichlicher Menge gewonnenen Kohlenwasserstoff, dem von uns auf Grund zahlreicher Analysen und seiner Überführung in eine charakteristische Verbindung  $C_{18}H_{13}O_2N$  die Formel  $C_{18}H_{16}$  erteilt worden ist. Sie sprechen dabei die Notwendigkeit der Struktur-Aufklärung dieses Stoffes, z. B. durch Synthese, aus. Ich darf wohl für mich und meine Mitarbeiter die bereits früher ausgesprochene Bitte<sup>10)</sup> wiederholen, daß uns die weitere experimentelle Bearbeitung der von uns entdeckten und, wie sich jetzt herausgestellt hat, für das Cholesterin-Problem besonders wichtigen Abbau-Kohlenwasserstoffe überlassen bleibt.

### 103. Richard Kuhn und Edgar Lederer: Über die Farbstoffe des Hummers (*Astacus gammarus* L.) und ihre Stammsubstanz, das Astacin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 22. Februar 1933.)

Das blauschwarze Pigment des Hummer-Panzers stellt nach J. Verne<sup>1)</sup> eine Eiweiß-Verbindung eines roten Kohlenwasserstoffs dar. Dieser wurde krystallisiert erhalten und als Isomeres des Carotins angesprochen. Nachdem im Pflanzenreich bisher 4 Carotin-Farbstoffe der Formel  $C_{40}H_{56}$  nachgewiesen sind, nämlich  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Carotin und Lycopin, interessierte uns die Zusammensetzung des roten tierischen Farbstoffs und die eigentümliche Bindungsart des Carotins an Eiweiß, die zu einer Farbvertiefung von rot bis blaugrün führt. Das Ergebnis unserer Untersuchung ist, daß im skandinavischen Hummer nur sehr wenig Carotin vorkommt. Die ganz überwiegende Menge der Farbstoffe besteht aus Derivaten einer roten, hoch-ungesättigten Carbonsäure, die schön krystallisiert. Sie zeigt im

<sup>8)</sup> Vielleicht wirkt dieses Lösungsmittel deswegen so ausgezeichnet, weil es — die sicher vorhandenen — selen-haltigen Verunreinigungen gelöst hält.

<sup>9)</sup> A. 459, 16 [1927].

<sup>10)</sup> loc. cit., S. 10.

<sup>1)</sup> Arch. Morph. gén. expér. 16, 1 [1923].