

waren in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Polymerisierte man das Styrol in Gegenwart von 2% Kautschuk und 1% Benzophenon, so erhielt man ein Harz, das viel fester und zäher war als die ohne Kautschuk. Es war milchweiß getrübt, schwerer löslich und quellbar als die ohne Kautschuk-Zusatz erhaltenen.

Wurden die Kautschuk-Lösungen und auch Styrol in Gegenwart von Sensibilisatoren nur teilweise belichtet, so wurde zwar der dem Licht ausgesetzte Teil der Tube am schnellsten polymerisiert, aber auch die abgeschirmten Teile wurden in Gallerten bzw. feste Styrol-Harze verwandelt. Die Tuben wurden horizontal gelegt, um eine Wärme-Strömung innerhalb der Tube möglichst zu vermeiden. Das eine Ende des Rohres war rechtwinklig nach oben gebogen und teilweise mit der Lösung gefüllt. Nur das mittlere Drittel der Tube wurde belichtet.

238. Otto Diels: Zur Dehydrierung des Cholesterins.

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

(Eingegangen am 1. Juli 1933.)

In einer kurzen Erwiderung¹⁾ auf eine Mitteilung der HHrn. L. Ruzicka und G. Thomann²⁾ habe ich die Überzeugung ausgesprochen, daß kein Grund vorläge, die von mir und meinen Mitarbeitern³⁾ zuerst beobachtete Bildung von Chrysen bei der Dehydrierung von Cholesterin und Cholsäure in Zweifel zu ziehen. Um aber in dieser, für das Cholesterin-Problem so wichtigen Frage auch den letzten Zweifel auszuschließen, habe ich Präparate von Teer-Chrysen und von durch Dehydrierung von Cholesterin gewonnenem Chrysen und ebenso die Mononitroverbindungen dieser beiden Kohlenwasserstoff-Proben Hrn. Prof. Windaus (Göttingen) zur Verfügung gestellt, der sich freundlicherweise erboten hatte, die Absorptionsspektren der vier Substanzen genau zu messen. Ich spreche Hrn. Windaus für sein Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank aus!

Für diese Messungen wurden folgende Präparate verwendet: 1) Das „Cholesterin-Chrysen“ ist von mir früher durch Dehydrierung von Cholesterin mit Palladium-Kohle dargestellt und für die Messung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Thiophen nochmals gereinigt worden. Es bildete farblose, silberglänzende Blättchen, die bei 249° schmolzen. — 2) Das „Teer-Chrysen“ war von Schuchardt bezogen und durch Kochen seiner Xylol-Lösung mit Maleinsäure-anhydrid⁴⁾ von der bekannten gelben Verunreinigung befreit worden. Das so gewonnene Produkt wurde dann noch mit 2-n. Natronlauge ausgekocht, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und schließlich aus siedendem Xylol umkrystallisiert. — 3 und 4). Die aus den beiden Kohlenwasserstoff-Proben 1 und 2 nach der Vorschrift von O. Diels und W. Gädke⁵⁾ gewonnenen Mononitro-chrysene wurden durch Umkrystallisieren aus siedendem Acetonitril gereinigt. Sie zeigten im Aussehen, in der Farbe, im Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt keine Differenz. Das Ergebnis der Messungen ihrer Absorptionsspektren ergibt sich aus folgenden Kurven und Tabellen:

¹⁾ B. 66, 487 [1933].

²⁾ Helv. chim. Acta 16, 216 [1933].

³⁾ O. Diels u. W. Gädke, B. 58, 1231 [1925], 60, 140 [1927]. — O. Diels, W. Gädke u. P. Körding, A. 459, 1 [1927]. — O. Diels u. A. Karstens, A. 478, 129 [1930].

⁴⁾ B. 65, 1413 [1932].

⁵⁾ B. 60, 145 [1927].

Messungs-Ergebnisse.

Wellenlänge in m μ	Chrysen (Schuchardt) k mm ⁻¹	Chrysen (Cholesterin) k mm ⁻¹	Nitro- chrysen k mm ⁻¹	Nitro-chrysen (Cholesterin) k mm ⁻¹
365	—	—	0.099	0.123
334	0.037	0.027	0.092	0.092
313	0.183	0.191	0.068	0.064
302	0.187	0.191	0.123	0.138
296	0.250	0.250	0.181	0.197
289	0.238	0.238	0.290	0.308
280	0.308	0.308	0.388	0.394
275	0.710	0.720	0.447	0.447
270	1.701	1.701	0.538	0.538
265	1.245	1.237	0.719	0.719
254	0.681	0.635	0.809	0.809
248	0.434	0.398	0.618	0.626
238	0.263	0.244	0.318	0.318

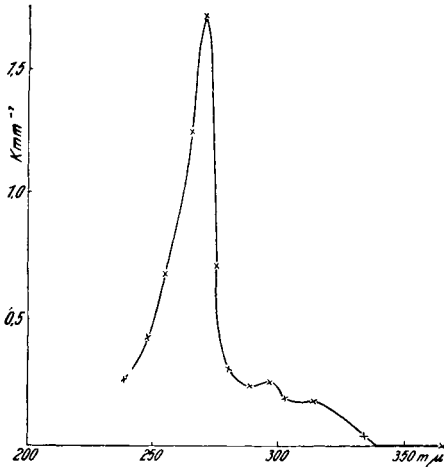


Fig. 1.

Chrysen: 0.002% in Chloroform.

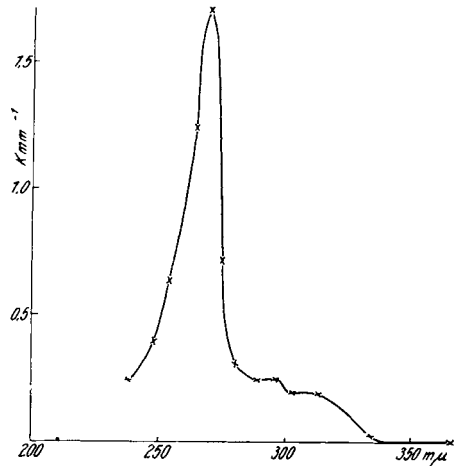


Fig. 2.

Cholesterin-Chrysen: 0.002% in Chloroform.

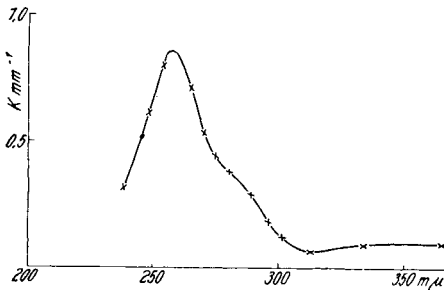


Fig. 3.

Nitro-Chrysen aus Chrysen: 0.002% in Äther.

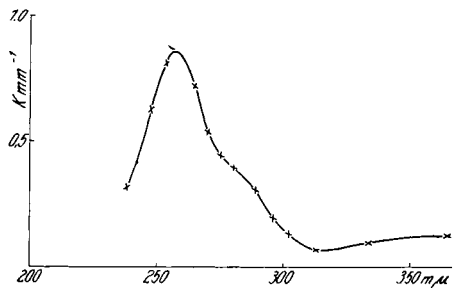


Fig. 4.

Nitro-Chrysen aus Cholesterin-Chrysen:
0.002% in Äther.

Es kann danach also nicht der geringste Zweifel bestehen, daß die beiden Präparate aus Cholesterin mit dem entsprechenden Chrysen und Nitro-chrysen aus Handels-Chrysen identisch sind.

Völlig im Einklang mit diesem Befund stehen die vor kurzem mitgeteilten Beobachtungen der HHrn. H. Raudnitz, F. Petrù und A. Stadler⁶⁾, die bei der Dehydrierung der Cholatriensäure mit Zinkstaub als Hauptprodukt ebenfalls Chrysen erhalten und diesen Kohlenwasserstoff durch Überführung in die bekannten Derivate charakterisiert haben. Die früheren Angaben von O. Diels und A. Karstens⁷⁾, die zuerst die Bildung von Chrysen bei der Dehydrierung von Cholsäure mit Selen einwandfrei festgestellt hatten, werden durch diese Beobachtungen erweitert.

Leider sehe ich mich genötigt, zu einer vor wenigen Tagen erschienenen neuen Untersuchung⁸⁾ der HHrn. L. Ruzicka, M. W. Goldberg und G. Thomann: „Über die Dehydrierung von Cholesterin, Ergosterin und Cholsäure mit Selen oder Palladium“ abermals, wenn auch zunächst nur in aller Kürze, folgendermaßen Stellung zu nehmen:

I. Die Bildung beträchtlicher Mengen von Chrysen bei der Dehydrierung von Cholesterin, Cholesterylchlorid und Cholsäure und ebenso die einwandfreie Identifizierung dieses Kohlenwasserstoffs ist nicht nur durch unsere experimentellen Befunde, sondern auch durch die soeben erwähnten Beobachtungen von H. Raudnitz, F. Petrù und A. Stadler sichergestellt und steht außer Frage.

2. Die Autoren behaupten, daß die von O. Diels, W. Gädke und P. Körding aus Cholesterin⁹⁾, sowie von O. Diels und A. Karstens¹⁰⁾ aus Ergosterin bei der Dehydrierung gewonnenen und von ihnen für identisch erklärten Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{25}H_{24}$ und dem Schmp. $220-221^{\circ}$ voneinander verschieden sind. Nach ihren Angaben schmilzt ihr aus Ergosterin gewonnener Kohlenwasserstoff bei $214-215^{\circ}$ und hat bei mehreren Analysen zu den Werten:

Gef. C 92.13, 92.14, 92.12, 92.29, H 7.60, 7.94, 7.91, 7.90

geführt, die von den für $C_{25}H_{24}$ zu 92.6% C und 7.4% H berechneten nicht unerheblich abweichen. Die hieraus von ihnen geschlossene Verschiedenheit mit dem aus Cholesterin gewonnenen Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ halten sie durch das Ergebnis einer kristallographischen Vergleichung der beiden Kohlenwasserstoffe für bewiesen.

Zu diesen Beobachtungen und Schlußfolgerungen habe ich folgendes zu erwidern: Aus der Tatsache, daß die Autoren bei der Dehydrierung von Ergosterin einen Kohlenwasserstoff erhielten, dessen Schmelzpunkt über $214-215^{\circ}$ (statt $220-221^{\circ}$) nicht hinaufging, und dessen analytische Zusammensetzung von der des Kohlenwasserstoffs $C_{24}H_{24}$ abwich, muß ich deswegen auf eine Verunreinigung in ihrem Präparat schließen, weil der von O. Diels und A. Karstens aus Ergosterin gewonnene Kohlenwasserstoff den scharfen Schmelzpunkt 219° besaß und bei vier Mikroanalysen (Schoeller) die richtigen Werte:

Gef. C 92.40, 92.43, 92.71, 92.71, H 7.45, 7.63, 7.30, 7.38

ergab.

⁶⁾ B. **66**, 879 [1933].

⁷⁾ A. **478**, 136 [1930].

⁸⁾ Helv. chim. Acta **16**, 812 [1933].

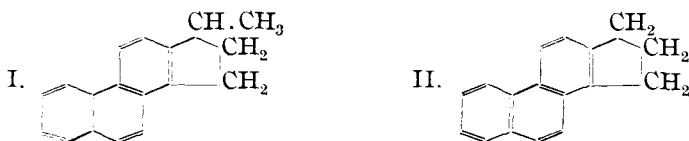
⁹⁾ u. ¹⁰⁾ vergl. oben.

Zu der im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Zürich von H. Waldmann ausgeführten kristallographischen Vergleichung der von den Autoren gewonnenen beiden Kohlenwasserstoffe¹¹⁾ hat mir der Leiter des hiesigen Mineralogischen Instituts, Hr. Priv.-Doz. Dr. Leonhardt, folgende Äußerung zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm verbindlichst danke: „Bei der vom Beobachter (Waldmann) betonten sehr großen kristallographischen und optischen Ähnlichkeit der mit $C_{25}H_{24}$ und $C_{26}H_{26}$ bezeichneten Substanzen wird es zweckmäßig sein, die wenigen, bisher vorliegenden und sicher sehr schwierigen Beobachtungen durch weitere Untersuchungen zu präzisieren, bevor die Frage nach der Nicht-identität endgültig beantwortet wird. In kristallographischer Hinsicht z. B. müßte der auf Grund des vorliegenden Sachverhalts zulässige Einwand, daß es sich lediglich um Tracht-unterschiede der gleichen Krystallart handelt, erst widerlegt werden. Modifizierung der Wachstums-Verhältnisse könnte evtl. auch zu Möglichkeiten führen, die optischen Angaben lückenloser zu gestalten. Wie weit das Röntgen-Interferenzbild Aufschluß zu geben vermag, wäre experimentell zu prüfen.“

Ich kann auch aus dieser Beurteilung nur den Schluß ziehen, daß bis jetzt von den Autoren nicht ein einziges stichhaltiges Argument vorgebracht worden ist, das mit Sicherheit für die Verschiedenheit der Kohlenwasserstoffe spräche, geschweige denn sie bewiese.

Unter Berücksichtigung unseres experimentellen Materials¹²⁾ stehe ich daher schon jetzt nicht an, die von den Autoren aufgestellte Behauptung von der Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe als irrig zurückzuweisen. Trotzdem werde ich bei der Bedeutung des Problems für die Forschung die experimentelle Bearbeitung der beiden Kohlenwasserstoffe aufs neue in Angriff nehmen, um den Beweis ihrer Identität auf einer noch breiteren Grundlage aufzubauen.

Ich ergreife endlich die Gelegenheit, um auch zu einer kürzlich erschienenen Mitteilung der HHrn. J. W. Cook und C. L. Hewett¹³⁾ Stellung zu nehmen. Sie rechnen dabei mit der Möglichkeit, daß der zuerst von O. Diels, W. Gädke und P. Körding¹⁴⁾ aus Cholesterin und Cholesterylchlorid, dann von O. Diels und A. Karstens¹⁵⁾ aus Ergosterin durch Dehydrierung mit Selen gewonnene, prachtvoll kristallisierende, aromatische Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$, für den man jetzt die Struktur eines Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens (I) in ernsthafte Erwägung zieht¹⁶⁾, eine andere Zusammensetzung, nämlich $C_{17}H_{14}$, besitzt und durch Formel II wiederzugeben ist. Die Behauptung der Autoren,



¹¹⁾ loc. cit. S. 832.

¹²⁾ Zu dem auch die sehr wichtige, von den Autoren nicht berührte Tatsache gehört, daß aus beiden Kohlenwasserstoffen derselbe Dinitrokörper (Schmp. 263^o) entsteht.

¹³⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **52**, 451 [1933].

¹⁴⁾ A. **459**, 16 [1927].

¹⁵⁾ A. **478**, 133 [1930].

¹⁶⁾ vergl. z. B. A. Windaus, Nachrichten Ges. Wiss., Göttingen **1933**, Heft 1, S. 95.

daß der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ „has been identified as a very impure specimen of 1:2-cyclopenteno-phenanthrene“ (II), stützt sich im wesentlichen auf die von ihnen bewerkstelligte Synthese einer Verbindung $C_{17}H_{14}$ von der mutmaßlichen Struktur II und auf die Tatsache, daß die Absorptionsspektren des aus Cholesterin gewonnenen Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ und ihres synthetischen Produktes $C_{17}H_{14}$ „in the region of the spectrum so far examined the absorption curves are identical“¹⁷⁾.

Zu diesem letzteren Argument wäre nun meines Erachtens zu sagen, daß 1) sich höchst wahrscheinlich die Absorptionsspektren von Kohlenwasserstoffen der Struktur I und II überhaupt nur minimal von einander unterscheiden werden, und daß es 2) einen mir nicht verständlichen Widerspruch bedeutet, wenn die Autoren einerseits den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ als ein stark verunreinigtes Produkt ansehen, aber trotzdem sein Absorptionsspektrum für einen vollwertigen Vergleich mit dem Spektrum des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{14}$ heranziehen! Meiner Ansicht nach ist dies vollkommen unzulässig! Ebenso wenig vermögen mich die von den Autoren als Stütze für ihre Auffassung herangezogenen Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte der beiden Kohlenwasserstoffe und einiger ihrer Derivate zu überzeugen.

Die Schmelzpunkte des zuerst von O. Diels, W. Gädke und P. Körding¹⁸⁾ aus Cholesterin und Cholesterylchlorid, dann von O. Diels und A. Karstens¹⁹⁾ aus Ergosterin, später von Rosenheim und King²⁰⁾ und endlich vor kurzem von Ruzicka und Thomann²¹⁾ aus Cholatriensäure nach unserer Methode dargestellten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ sind übereinstimmend zu etwa 124–125° gefunden worden. Dieser Schmelzpunkt hat sich, wie wir früher²²⁾ mitgeteilt haben, auch durch Reinigung des Kohlenwasserstoffes über das schön krystallisierende Pikrat nicht geändert. Dagegen liegt der Schmelzpunkt des von Cook und Hewett synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{14}$ bei 152–153° (!). Auch für die Pikrate der beiden Kohlenwasserstoffe und für ihre Molekülverbindungen mit Trinitro-benzol bestehen erhebliche Schmelzpunkts-Differenzen. Die Tatsache, daß die Misch-Schmelzpunkte der entsprechenden Verbindungen zwischen denen der beiden Stoffe liegen, wird bei so nahestehenden Verbindungen, wie sie z. B. I und II vorstellen, niemanden überraschen, da für ein derartiges Verhalten zahlreiche Beispiele bekannt sind.

Ich möchte meine Stellungnahme zu der Mitteilung der HHrn. Cook und Hewett folgendermaßen präzisieren: Ob der von mir und meinen Mitarbeitern entdeckte und in der Zwischenzeit auch von anderen Seiten dargestellte und untersuchte Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ eine absolut reine Verbindung vorstellt, vermag ich natürlich nicht zu sagen, ebensowenig wie wir bisher mit Bestimmtheit wissen, ob die ihm in der allerletzten Zeit beigelegte Formel I die richtige ist. Aber soviel ist jedenfalls sicher, daß nur ein umfassendes und sorgfältiges Studium seiner chemischen Umsetzungen und Abwandlungen die Entscheidung bringen kann. Daß ich die von den HHrn. Cook und Hewett vorgebrachten Argumente als für diese Ent-

¹⁷⁾ Die Messungs-Ergebnisse selbst werden nicht angegeben.

¹⁸⁾ A. 459, 16 [1927].

¹⁹⁾ A. 478, 133 [1930].

²⁰⁾ Chemistry and Industry, April 7, 301 [1933].

²¹⁾ Helv. chim. Acta 16, 224 [1933].

²²⁾ A. 459, 17 [1927].

scheidung nicht ausreichend, ja nicht einmal förderlich ansehe, bedarf nach dem Vorstehenden um so weniger einer besonderen Begründung, als die Verfasser den naheliegenden Versuch unterlassen haben, die Identität des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ mit ihrem synthetischen Produkt $C_{17}H_{14}$ durch Überführung des letzteren in die von uns dargestellte und durch zahlreiche Analysen belegte, charakteristische Verbindung $C_{18}H_{13}O_2N^{23}$ sicherzustellen.

Ich bin, wie ich bereits kürzlich erwähnt habe, mit der Erforschung des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ beschäftigt. Sie ist mühsam und zeitraubend, weil die Gewinnung größerer Mengen des möglichst reinen Kohlenwasserstoffs mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist. Ich bitte nochmals darum, mir die Vollendung dieser Untersuchung zu überlassen.

239. Hans Kleinfeller und Hans Stahmer: Abspaltung der Nitrogruppe aus tertiären Nitroverbindungen (III. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 8. Juli 1933.)

In den früheren Mitteilungen²⁾ ist gezeigt worden, daß Derivate des Nitro-isobutylglycerins (I) Spaltungen unter Eliminierung der Nitrogruppe erleiden können, welche sich der länger bekannten Spaltung des Stammkörpers unter Austritt von Formaldehyd³⁾ zur Seite stellen; so kann z. B. das Trichlor-nitro-isobutan (II) bei der Einwirkung von Natrium bzw. Natrium-amalgam in zwei ungesättigte Halogenide (III und IV) übergehen. Einen von diesem einfachen Schema abweichenden Verlauf schien die Reaktion der gleichen Substanz mit Alkalihydroxyden zu nehmen; zwar wird auch hier salpetrige Säure aus dem Molekül herausgenommen, doch deutete die Summenformel des Reaktionsproduktes, $C_8H_{13}O_3Cl$, auf den Zusammenschluß zweier, nach partieller Verseifung übrig bleibender Reste. Diese Auffassung ist falsch und damit die früher angegebene provisorische Strukturformel hinfällig. Es handelt sich vielmehr bei der fraglichen Substanz, deren richtiggestellte Summenformel $C_8H_{15}O_2Cl$ lautet, um den Diäthyläther (V) eines ungesättigten chlorierten Diols, dessen zufällige Übereinstimmung in der Anzahl seiner Kohlenstoffatome mit derjenigen zweier Moleküle der Ausgangssubstanz ein „bimolekulares“ Reaktionsprodukt vorgetäuscht hatte. Die Entstehung des Äthers V ist auf den aus Löslichkeits-Gründen dem Reaktionsgemisch zugefügten Alkohol, welcher eine Verätherung des zu erwartenden Diols, $Cl.CH:C(CH_2.OH)_2$, bewirkt, zurückzuführen bzw. auf eine Kondensation des als Zwischenprodukt anzunehmenden Chlorids III mit dem in der Reaktionslösung im Gleichgewicht mit Alkohol und Kaliumhydroxyd befindlichen Äthylat.

²³⁾ A. 459, 18 [1927].

¹⁾ vergl. die Inaug.-Dissertat. von H. Stahmer, Kiel, 1933.

²⁾ B. 62, 1582, 1590 [1929].

³⁾ E. Schmidt u. R. Wilkendorff, B. 52, 389 [1919].