

die nicht nachleuchten. Das Eisen spielt offenbar die Rolle eines Reduktionsmittels bei der Synthese des Saphirs und erleichtert den Übergang der zugefügten Titanoxyde in die Sesquioxid-Stufe. Der künstliche Saphir enthält, wie auch die Lumineszenz-Verhältnisse nahelegen, neben Titansäure Titan-sesquioxid und ist weder rein dilut, noch rein isomorph gefärbt.

Wir zweifeln nicht, daß die phosphoreszenz-chemischen Arbeitsmethoden noch für viele andere mineralchemische Probleme mit Erfolg herangezogen werden können.

Für vielfache Hilfe haben wir Frl. Dr. Frieda Goldschmidt und für materielle Unterstützung der Notgemeinschaft zu danken.

### 345. A. Windaus und M. Deppe: Notiz über das Cinchol.

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1933.)

Vor fast 50 Jahren haben Hesse<sup>1)</sup>, sowie Liebermann<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß in der Chinarinde ein sterin-artiger Stoff vorkommt. Hesse hat ihn Cinchol genannt und ihm auf Grund der Analysen des Alkohols selbst und einiger seiner Ester die Formel  $C_{20}H_{34}O$  erteilt. Liebermann hat augenscheinlich dieselbe Verbindung in Händen gehabt und sie zuerst als Oxy-chinoterpen, später als Cholestol bezeichnet; er hat an ihr die bekannte Farbreaktion der Sterine mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure entdeckt. Liebermann möchte die Hessesche Formel „noch nicht adoptieren“, weil er bei der Analyse der Ester höhere Kohlenstoff-Zahlen als Hesse fand.

Wie wir kürzlich in der Notiz über Rhamnol<sup>3)</sup> erwähnt haben, würde ein Sterin von der Formel  $C_{20}H_{34}O$  wegen seiner vermutlich engen Beziehungen zu den Sexual-Hormonen hohes Interesse beanspruchen. Wir haben darum eine analytische Untersuchung des Cinchols vorgenommen. Ermöglicht wurde uns diese durch das Entgegenkommen der Firma E. Merck (Darmstadt), die uns auf unsere Bitte das Roh-sterin aus 200 kg Chinarinde (74 g Sterin) zur Verfügung gestellt hat. Wir sprechen hierfür unsern verbindlichen Dank aus.

Wir haben das Material zunächst acetyliert und eine Probe nach der Methode von Windaus und Hauth<sup>4)</sup> daraufhin untersucht, ob sie ein doppelt-ungesättigtes Phytosterin vom Charakter des Stigmasterins enthalte. Das war nicht der Fall.

Das durch Umkrystallisieren gereinigte Acetyl-derivat haben wir wieder verseift und den gebildeten Alkohol mit Pyridin und *m*-Dinitro-benzoylchlorid in den Dinitro-benzoesäure-ester verwandelt. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester war der Schmelzpunkt konstant bei 200–202°.

23.8 mg Subst.,  $c = 1.19$ ,  $l = 1$  dm:  $\alpha_D = -0.13^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = -10.9^\circ$  in Chloroform.

<sup>1)</sup> A. **228**, 294 [1885].

<sup>2)</sup> B. **17**, 871 [1884], **18**, 1805 [1885].

<sup>3)</sup> B. **66**, 1254 [1933].

<sup>4)</sup> B. **39**, 4378 [1906].

Die Analyse bewies, daß das Cinchol nicht 20, sondern 29 Kohlenstoffatome enthält.

4.440, 4.835 mg Subst.: 11.570, 12.605 mg CO<sub>2</sub>, 3.400, 3.720 mg H<sub>2</sub>O. — 6.290 mg Subst.: 0.262 ccm N (21°, 749 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>·O·CO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 71.01, H 8.62, N 4.60.  
Gef. „ 71.06, 71.11, „ 8.57, 8.61, „ 4.77.

Die Formel von Hesse, die 4% Kohlenstoff weniger und 1.2% Stickstoff mehr verlangt, ist also gänzlich ausgeschlossen.

Der Dinitro-benzoesäure-ester des Cinchols unterscheidet sich weder in der Analyse, noch in der Drehung und dem Schmelzpunkt (Misch-Schmelzpunkt) von demjenigen des Rhamnols.

Das durch Verseifung des Esters erhaltene Cincholschmilzt bei 136—137° und zeigt für  $[\alpha]_D^{16}$  die Drehung  $-33.5^\circ$  in Chloroform; der bei 100° getrocknete Alkohol hält Krystallwasser zurück und gibt bei der Analyse 1—2% zu wenig Kohlenstoff.

Das mit Essigsäure-anhydrid bereitete Acetylderivat gibt dagegen richtige Analysen-Zahlen; es schmilzt bei 123° und zeigt für  $[\alpha]_D^{16}$  die Drehung  $-38.3^\circ$  in Chloroform.

4.283 mg Subst.: 12.790 mg CO<sub>2</sub>, 4.410 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.51, H 11.49. Gef. C 81.45, H 11.52.

Für eine Formel C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> berechnen sich dagegen nur 79.45% C und 10.92% H.

Das Cinchol gehört daher in die Gruppe der Sitosterine von der Formel C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O.

### 346. K. v. Auwers und O. Ungemach: Über Methylierung von Pyrazolen mit Diazo-methan.

(Eingegangen am 13. Oktober 1933.)

Bei den zahlreichen Kondensationen von aliphatischen Diazoverbindungen mit ungesättigten Säure-estern, die im Laufe der Zeit von verschiedenen Autoren ausgeführt wurden, sind anscheinend stets nur Pyrazole mit freier Iminogruppe erhalten worden. Bei Versuchen mit Phenyl-propionsäure-estern und Diazo-methan machten wir jedoch Beobachtungen, die darauf hindeuteten, daß die zunächst entstandenen Pyrazol-carbonsäure-ester z. T. am Stickstoff methyliert worden waren. Eine genaue Untersuchung bestätigte diese Vermutung; auch beim Arbeiten mit Tetrolsäure-estern begegnete man derselben Erscheinung<sup>1)</sup>. Auffallend ist sie nicht; sie beweist nur, daß diese Pyrazol-Derivate genügend sauer sind, um mit Diazo-methan zu reagieren. Wenn man bei früheren Synthesen nichts davon gemerkt hat, so liegt dies vermutlich daran, daß man die Diazoverbindungen nicht im Überschuß verwendete, und ihre Anlagerung an die Doppelbindung im allgemeinen rascher verläuft als ihre Einwirkung auf die Iminogruppe.

Bekanntlich hat man Diazo-methan des öfteren verwendet, um die Struktur von Substanzen, die der Tautomerie fähig sind, zu ermitteln. Wir haben daher geprüft, ob die Umsetzung von Diazo-methan mit Pyrazol-carbonsäure-estern, im Gegensatz zu anderen Methylierungsmethoden,

<sup>1)</sup> B. 66, 1208 [1933].