

d-Erythronsäure-lacton (III).

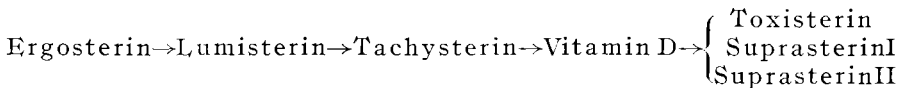
Aus dem Phenyl-hydrazid wurde das Lacton sowohl nach dem Fischer'schen Verfahren mit Baryt wie auch nach Hann und Hudson¹²⁾ erhalten. Die Ausbeuten betragen in beiden Fällen etwa 40%, sind aber sicher verbesserungsfähig. Das Erythronsäure-lacton schmolz bei 104°, Ruff⁸⁾ fand 103°, Glattfeld und Förbrich¹³⁾ 105°. Die Drehung lag bei -73.05° (Wasser, $c = 3.065$) in guter Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur. Erythronsäure selbst war nicht krystallisiert zu erhalten.

110. Karl Dimroth: Über das Lumisterin.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Februar 1935.)

Wird das Ergosterin mit ultra-violettem Licht bestrahlt, so entstehen nebeneinander verschiedene isomere Alkohole nach Untersuchungen von Windaus und Mitarbeitern¹⁾ in dieser Reihenfolge:



Möglicherweise wird allerdings bei Bestrahlung mit kurzwelligem ultra-violetten Licht die Stufe des Lumisterins übersprungen.

Bei der chemischen Untersuchung der Bestrahlungsprodukte hat sich herausgestellt, daß das Tachysterin und Vitamin D nicht mehr 3 Doppelbindungen wie das Ergosterin, sondern 4 besitzen²⁾. Die 4. Doppelbindung ist durch Sprengung eines Ringes entstanden; das charakteristische Cyclopentano-phenanthren-Skelett der Sterine ist also im Vitamin D nicht mehr vorhanden.

Ich habe nun die Verhältnisse beim Lumisterin nachgeprüft. Die Analysenwerte des Perhydro-lumisterins und seiner Derivate deuten darauf hin, daß im Lumisterin nur drei Doppelbindungen vorhanden sind³⁾. Hr. Prof. Kuhn-Heidelberg und Hr. Dr. Möller hatten die Liebesswürdigkeit, Lumisterin-acetat und Dihydro-lumisterin-acetat nach dem von ihnen ausgearbeiteten Mikroverfahren⁴⁾ zu hydrieren und den Wasserstoff-Verbrauch quantitativ zu messen. Ich möchte Hrn. Prof. Kuhn und Hrn. Dr. Möller auch an dieser Stelle herzlich für die Ausföhrung der Messungen danken. Aus den Versuchsergebnissen geht eindeutig hervor, daß Lumisterin 3-fach ungesättigt und Dihydro-lumisterin 2-fach ungesättigt ist.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob dem Lumisterin noch dasselbe Ringskelett zukommt wie dem Ergosterin, oder ob schon bei der ersten photochemischen Umwandlung Veränderungen eingetreten sind. Als Prüfungs-

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 597 [1934].

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1209 [1934].

¹⁾ Windaus, v. Werder u. Lüttringhaus, A. **499**, 188 [1932].

²⁾ Lettré, A. **511**, 280 [1934].

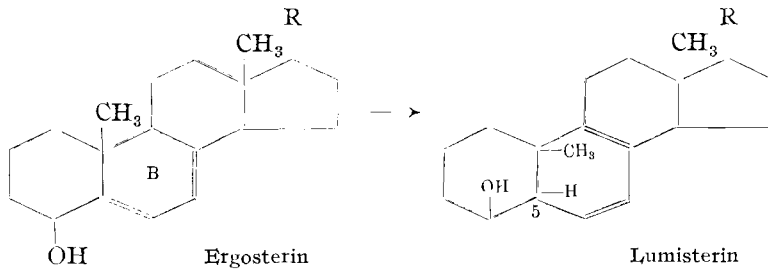
³⁾ S. Ahrens, E. Fernholz u. W. Stoll, A. **500**, 109 [1932].

⁴⁾ R. Kuhn u. Möller, Angew. Chem. **47**, 145 [1933].

methode schien mir die Selen-Dehydrierung von Diels⁵⁾ geeignet, die wiederholt zu wertvollen Aufschlüssen in der Sterinchemie⁶⁾ geführt hat. Während bei der Selen-Dehydrierung von Vitamin D keine faßbaren kristallisierten Kohlenwasserstoffe gefunden²⁾ wurden, gelang es mir, beim Lumisterin ohne Schwierigkeiten den Dielsschen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$, das Methylcyclopenteno-phenanthren, zu isolieren, der auch bei der Selen-Dehydrierung von Ergosterin, Cholesterin oder Cholsäure gebildet wird.

Somit ist der Nachweis erbracht, daß im Lumisterin das Ringskelett des Ergosterins noch vorhanden ist. Der erste Eingriff des ultra-violetten Lichtes führt also nicht zu einer Sprengung einer C-C-Bindung, sondern nur zu einer Umlagerung im Molekül. Das Spektrum des Lumisterins ist dem des Ergosterins außerordentlich ähnlich; auch die Konjugation zweier Doppelbindungen ist erhalten geblieben. Daß beide Doppelbindungen sich noch im Ring B befinden, ergibt sich aus Abbauprobieren mit Salpetersäure; man erhält hierbei dieselbe Säure, die bei der Oxydation von Ergosterin entsteht, die Methyl-benzol-tetracarbonsäure⁷⁾. Auch die Lage der Doppelbindung in der Seitenkette ist unverändert⁸⁾.

O. Rosenheim und H. King⁹⁾ nehmen an, daß sich die Doppelbindungen innerhalb von Ring B verschoben haben. Sie geben den Übergang von Ergosterin in Lumisterin durch folgende Formulierung wieder:



Durch die Verschiebung der Doppelbindungen wird das Kohlenstoffatom 5 zu einem neuen Asymmetrie-Zentrum. Die beiden Autoren glauben, daß das an C_5 neu eintretende Wasserstoffatom nunmehr in *cis*-Stellung zur Methylgruppe an C_{10} haftet. Diese Theorie gründet sich auf Versuche von E. Fernholz⁸⁾, aus denen hervorgeht, daß Ergostanol — das *trans*-Dekalin-Derivat — mit Perhydro-lumisterin oder dem an C_3 epimeren, dem Epi-perhydro-lumisterin, nicht identisch ist.

Da Lumisterin im Gegensatz zu Ergosterin kein fällbares Additionsprodukt mit Digonin liefert, halten Rosenheim und King eine Epimerisierung am Kohlenstoffatom 3 für wahrscheinlich, weil ja in erster Linie die Stellung der OH-Gruppe an C_3 für die Bildung einer schwerlöslichen Anlagerungs-Verbindung verantwortlich zu sein scheint.

Es soll aber hervorgehoben werden, daß die Verschiedenheit von Ergosterin und Lumisterin möglicherweise ausschließlich durch eine sterische Um-

⁵⁾ O. Diels, W. Gädke u. P. Körding, A. **459**, 1 [1927].

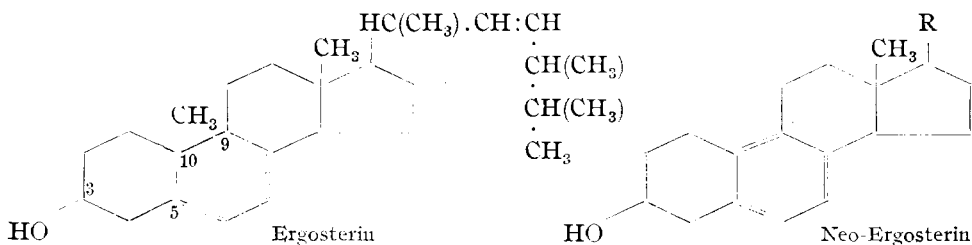
⁶⁾ R. Tschesche u. Knick, Ztschr. physiol. Chem. **222**, 58 [1933].

⁷⁾ H. H. Inhoffen, A. **494**, 122 [1932]. ⁸⁾ Guiteras, A. **494**, 117 [1932].

⁹⁾ O. Rosenheim u. H. King, Journ. Soc. Chem. Ind. **1934**, No. 9, 196.

lagerung an anderen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, z. B. an C₉ oder C₁₀, bedingt sein könnte. Mit der experimentellen Prüfung dieser Annahme bin ich beschäftigt.

Ich habe versucht, durch Dehydrierung mit Eosin im Sonnenlicht über einen pinakon-artigen Stoff, analog den Versuchen am Ergosterin¹⁰⁾, Neo-ergosterin oder eine ähnlich gebaute Verbindung zu erhalten. Leider waren die Versuche ohne Erfolg, die Dehydrierung scheint hier nicht in dieser Richtung zu verlaufen.



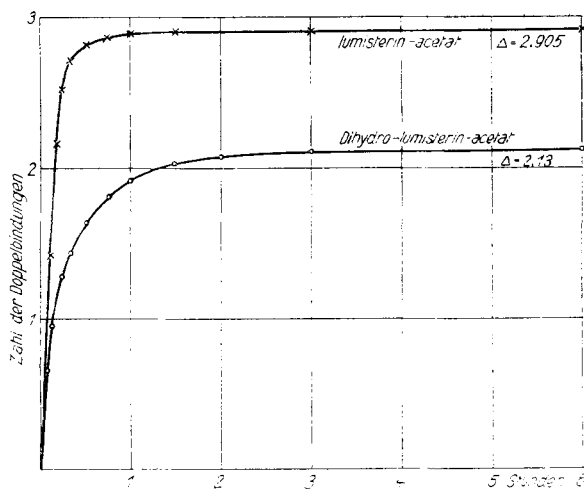
Hrn. Prof. Windaus bin ich für die Leitung und wissenschaftliche Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

I. Hydrierung (ausgeführt von Dr. Möller).

	Einwaage	M	PtO ₂	Δ
Lumisterin-acetat	2.145 mg	438.4	10.5 mg	2.905
Dihydro-lumisterin-acetat ..	3.134 mg	440.4	10.3 mg	2.130

Die Messungen wurden ausgeführt in je 1 ccm reinstem Dekalin und 1 ccm Eisessig; nach 20 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet.



¹⁰⁾ K. Bonstedt, Ztschr. physiol. Chem. **185**, 165 [1929].

II. Selendehydrirung.

5.2 g Lumisterin-acetat wurden mit 5 g Selen im Kolben mit Steigrohr 35 Stdn. auf 310—320°, darauf weitere 10 Stdn. auf 320—340° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten durch zweimalige Vakuum-Destillation bei 12 mm und 200—220° — ganz entsprechend den Angaben von Diels und Mitarb.⁵⁾ — nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol etwa 30 mg des reinen Kohlenwasserstoffs gewonnen werden. Schmp. 124—125°.

Das Präparat zeigte mit einer Vergleichssubstanz aus Cholesterin keine Depression. Das Pikrat schmolz bei 118—119°.

5.106 mg Sbst.: 17.130 mg CO₂, 3.040 mg H₂O, 0.068 mg Rückstand.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 92.75, H 6.75.

Molckulargewichts-Bestimmung nach Rast:

0.200 mg Sbst. in 2.510 mg Campher: $\Delta = 14.0^\circ$.

0.238 mg Sbst. in 2.750 mg Campher: $\Delta = 15.2^\circ$.

Mol.-Gew. ber. 232, gef. 228, 227.

Krytalloptische Untersuchung, ausgeführt von Hrn. Dipl.-Ing. W. Trommsdorff im Mineralogischen Institut der Universität Göttingen, der das Ergebnis der Untersuchung folgendermaßen zusammenfaßt: Die Präparate zeigen innerhalb der Fehlergrenzen dieselben optischen Eigenschaften. Unterschiede der Lichtbrechung konnten nicht gemessen werden.

$n_\alpha = 1.554$ $n_\beta = 1.674$

Gemessen wurde im Natriumlicht $\lambda_D = 589.3$ durch Einbettung in wäßrige Lösungen von Kalium-quecksilber-jodid bei 24°.

Ich danke Hrn. Dr. Trommsdorff auch an dieser Stelle für die Ausführung der Messung.

111. Erich Schmidt, Robert Schnegg, Wilhelm Jandebaur, Margarete Hecker und Wilhelm Simson: Zur Kenntnis der Cellulose nativer Zusammensetzung aus Baumwolle¹⁾. I. Mitteil. (Mitbearbeitet von J. Watson Pedlow und Matthias Atterer.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 13. Februar 1935.)

I. Die Samenhaare der Baumwolle sind mit sauren fett- und wachsartigen Substanzen vergesellschaftet, deren Menge und Zusammensetzung nicht nur je nach Art der Baumwolle wechseln, sondern auch bei der gleichen Baumwolle von besonderen Bedingungen ihres Wachstums abhängig sein können²⁾.

Obwohl die Menge dieser sauren Begleitstoffe gering ist, wird das chemische Verhalten der Baumwoll-Cellulose jeweils von der Menge und den Eigenschaften ihrer Begleitstoffe bestimmt.

¹⁾ Die Untersuchungen haben die HHrn. Dr. Konstantin Nevros, S. A. de Produits et Engrais Chimiques, Athen; Mohammed Afgal, Cotton Research Botanist, Lyallpur, Punjab, Indien; Charles H. Herty, Industrial Consultant, New York und die Peter Temming Aktiengesellschaft in Glückstadt (Holstein) durch bereitwillige Übersendung zahlreicher Arten von Baumwolle in liebenswürdigster Weise unterstützt.

²⁾ vergl. E. Schmidt, K. Meinel, K. Nevros u. W. Jandebaur, *Cellulose-Chemie* **11**, 52, Spalte 2, Absatz 4 [1930].