

- a) 0.0267 g Sbst.: 7.55 ccm n_{20}^D -NH₄SCN: Ag 15.3.
 b) 0.0204 g „ : 5.85 ccm „ : „ 15.6.
 c) 0.0264 g „ : 7.40 ccm „ : „ 15.2.
 d) 0.0148 g „ : 4.70 ccm „ : „ 17.2.
 e) 0.0272 g „ : 7.65 ccm „ : „ 15.2.
 f) 0.0238 g „ : 6.70 ccm „ : „ 15.25.
 g) 0.0292 g „ : 8.30 ccm „ : „ 15.35.

- a) 0.0267 g Sbst.: 3.00 ccm n_{10}^D -Br¹¹): Oxin 41.4.
 b) 0.0204 g „ : 1.99 ccm „ : „ 35.9.
 c) 0.0264 g „ : 2.80 ccm „ : „ 39.0.
 d) 0.0148 g „ : 0.35 ccm „ : „ 8.7.
 e) 0.0272 g „ : 3.00 ccm „ : „ 40.6.
 f) 0.0238 g „ : 2.60 ccm „ : „ 40.2.
 g) 0.0271 g „ : 3.10 ccm „ : „ 42.1.

- a) $[\alpha]_D^{19} = +1.43^\circ \times 1.50 / 0.0503 \times 1 = +42.8^\circ$.
 b) $[\alpha]_D^{19} = +1.46^\circ \times 1.50 / 0.0503 \times 1 = +43.7^\circ$.
 c) $[\alpha]_D^{19} = +1.44^\circ \times 1.50 / 0.0504 \times 1 = +43.2^\circ$.
 d) $[\alpha]_D^{19} = +1.54^\circ \times 1.50 / 0.0502 \times 1 = +46.1^\circ$.
 e) $[\alpha]_D^{19} = +1.46^\circ \times 1.50 / 0.0503 \times 1 = +43.7^\circ$.
 f) $[\alpha]_D^{19} = +1.48^\circ \times 1.50 / 0.0503 \times 1 = +44.3^\circ$.
 g) $[\alpha]_D^{19} = +1.50^\circ \times 1.50 / 0.0503 \times 1 = +44.9^\circ$.

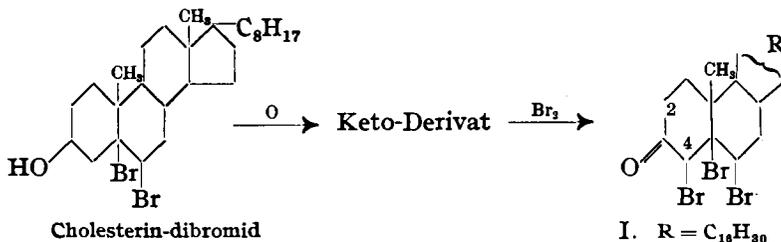
Beträchtliche Löslichkeit konnte nur in Pyridin und seinen Homologen festgestellt werden. Diese Lösungen sind jedoch goldgelb. Eine geringe Löslichkeit in Chloroform ist vorhanden, die durch Zugabe von Pyridin erhöht wird. Die Mischung von Chloroform mit wenig Pyridin, beide von reiner Beschaffenheit, gibt Lösungen, die fast farblos, klar und haltbar sind. Gleiche Eigenschaft zeigt auch Acetonitril mit 10% β -Picolin.

309. H. H. Inhoffen: Umwandlungsreaktionen von bromierten Derivaten des Cholesterins (II. Mittel.).

[Aus d. Courtauld Institute of Biochemistry, Middlesex Hospital, London.]

(Eingegangen am 20. Juni 1936.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ wurde die Darstellung eines Tribrom-ketons (I) aus Cholesterin beschrieben: Die OH-Gruppe des Cholesterin-dibromids war zur Ketogruppe oxydiert und das erhaltene Keto-dibromid durch Einwirkung von einem weiteren Mol. Brom in ein Tribromid vom Schmp. 137—138° (I) übergeführt worden²⁾:



¹¹⁾ Es wurde eine in $\frac{1}{100}$ -ccm geteilte Bürette benutzt.

¹⁾ B. 69, 1134 [1936].

²⁾ Die Möglichkeit, daß das 3. Brom-Atom nicht an C₄ sondern an C₂ eingetreten ist, kann auf Grund der im folgenden beschriebenen Reaktionen als unwahrscheinlich angesehen werden.

Ferner war gefunden worden, daß dieses Tribromid (I) die bemerkenswerte Eigenschaft besitzt, durch einfaches Kochen mit Alkohol (in bestimmter Konzentration) in den Enol-äther des $\Delta^{4,5}$ -Cholesten-dions-(3.6) (II oder IIa) umgewandelt zu werden:



Es schien von Interesse, diese Entbromungsreaktion stufenweise durchzuführen, um so möglicherweise Zwischenprodukte zu erhalten, die einen Einblick in den Reaktionsmechanismus gestatten könnten. Zu diesem Zweck wurde versucht, aus dem Tribromid I zunächst nur ein Mol. HBr zu entfernen, denn es war zu erwarten, daß sich das tertiäre Brom an C₅ am leichtesten abspalten lassen werde. Wurde das Tribromid, das die Formel C₂₇H₄₃OBr₃ besitzt, in alkohol. Lösung mit etwa 1 Mol. Kaliumacetat in der Kälte behandelt, so konnte leicht ein gut kristallisierendes Produkt vom Schmp. 162 bis 163° erhalten werden, das die erwartete Zusammensetzung eines einfach ungesättigten Dibrom-ketons C₂₇H₄₂OBr₂ besaß^{*)}. Daß sich die Doppelbindung in dem Dibromid erwartungsgemäß in α, β -Stellung zu der Ketogruppe ausgebildet hat, folgt aus dem Absorptions-Spektrum, das ein ausgeprägtes Maximum bei 248 m μ aufweist (Fig. 1, s. Versuchsteil). Man kann dem ungesättigten Dibromid daher die Konstitutionsformel III zuschreiben:

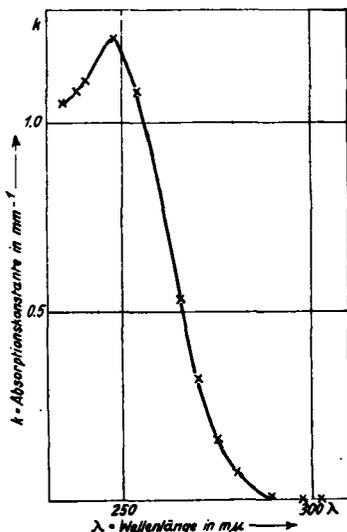
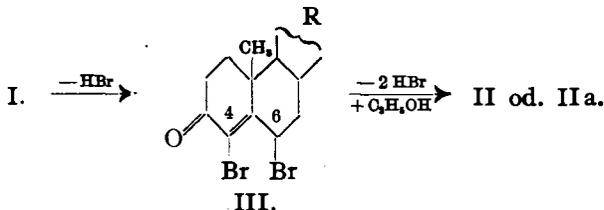


Fig. 1. Dibromid III.
(0.02-proz. Lösung in Äther.)



^{*)} Das gleiche ungesättigte Dibrom-keton C₂₇H₄₂OBr₂ entsteht unerwarteterweise auch bei der direkten Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Cholestenon; hierüber wird in der nächsten Mitteilung berichtet.

Dieses einfach ungesättigte Dibrom-ke-ton III besitzt nun noch die gleiche Eigenschaft wie das Tribromid I, durch Kochen mit Alkohol (unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure) in den Enol-äther des Cholesten-dions-(3.6) übergeführt zu werden⁴⁾. Es ist daher wohl als wahrscheinlich anzusehen, daß III das erste Zwischenprodukt der Reaktion darstellt, wie sie voranstehend formuliert ist.

Die Umwandlung des Dibromids III in ein halogenfreies Produkt verläuft indessen wesentlich anders, wenn die Bromwasserstoff-Abspaltung unter neutralen Bedingungen ausgeführt wird. Läßt man auf III überschüssige alkohol. Kaliumacetat-Lösung in der Wärme einwirken, so werden die beiden Bromatome ebenfalls glatt entfernt, und man erhält in guter Ausbeute einen Stoff von der Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O_3$ (Schmp. 158—159°); die Reaktion verläuft in diesem Falle ganz erheblich rascher.

Denselben Stoff $C_{26}H_{44}O_3$ erhält man auf dieselbe Weise und ebenso glatt auch direkt aus dem Tribromid I. Man kann daher auch bei dieser Umwandlung des Tribromids I das Dibromid III als Zwischenprodukt der Reaktion ansehen.

Wie aus der Formel $C_{26}H_{44}O_3$ des neuen Stoffes hervorgeht, ist ein Brom-Atom gegen eine Acetylgruppe ausgetauscht und eines als Bromwasserstoff abgespalten worden; der Essigsäure-Rest wurde durch quantitative Verseifung bestimmt. Man könnte nun zunächst glauben, daß wir es hier mit dem Enolacetat des Cholesten-dions-(3.6) zu tun haben. Das ist aber nicht der Fall, denn durch Verseifung der Acetylgruppe, die durch Kochen mit alkohol. Salzsäure bewerkstelligt wird, gelangt man nicht zum Cholesten-dion-(3.6) bzw. nicht zu dessen Enol-äther. Man erhält einen neuen, acetyl- und äthoxyl-freien Stoff vom Schmp. 160—161°, der zwar auch die Formel $C_{27}H_{42}O_2$ besitzt wie das Cholesten-dion-(3.6), aber mit diesem nicht identisch, sondern isomer ist.

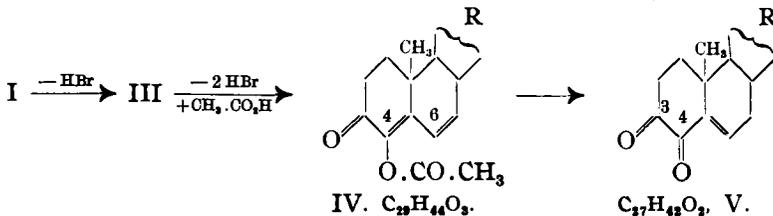
Das wesentliche Konstitutionsmerkmal des neuen Stoffes $C_{27}H_{42}O_2$ wurde dadurch ermittelt, daß es gelang, durch Erhitzen mit *o*-Phenylendiamin leicht ein gut krystallisierendes Chinoxalin-Derivat der Formel $C_{33}H_{46}N_2$ darzustellen; beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid erleidet dieses Produkt keinerlei Veränderung. Hierdurch wird eindeutig bewiesen, daß der neue Stoff $C_{27}H_{42}O_2$ ein *o*-Diketon darstellt und daß somit die neue Ketogruppe nicht an C-Atom 6 haften kann. Das Cholestan-dion-(3.6) liefert mit *o*-Phenylendiamin kein Chinoxalin-Derivat, sondern es entsteht in diesem Falle ein Kondensationsprodukt, das noch ein Sauerstoffatom und eine acylierbare Aminogruppe enthält⁵⁾.

Man kann sich die Umwandlung des Dibromids III in das Acetat $C_{26}H_{44}O_3$ nunmehr folgendermaßen vorstellen: Das Bromatom an C_8 wird als HBr abgespalten, während das Bromatom an C_4 gegen den Acetylrest ausgetauscht wird. Das C_4 -Brom dürfte sich — der Formel III entsprechend — nicht als Bromwasserstoff abspalten lassen, da von diesem Kohlenstoffatom eine Doppelbindung ausgeht und eine Verschiebung von Doppelbindungen bei

⁴⁾ Um die Reaktion glatt durchzuführen, wurde in diesem Falle der Reaktionslösung Bromwasserstoffsäure zugefügt, da das Dibromid III nicht mehr das leicht abspaltbare Brom-Atom an C_8 besitzt wie das Tribromid I. Die Bedeutung der (während der Reaktion abgespaltenen) Bromwasserstoffsäure für die Umwandlung des Tribromids I in den Cholesten-dion-(3.6)-äthyläther war schon in der 1. Mitteil. (a. a. O., S. 1138) festgestellt worden.

⁵⁾ Windaus, B. **39**, 2258 [1906].

der in neutralem Medium verlaufenden Reaktion nicht sehr wahrscheinlich ist. Der Stoff $C_{29}H_{44}O_3$ wäre also ein Enol-acetat der Formel IV, bei dessen Verseifung der Stoff $C_{27}H_{42}O_2$ V (bzw. Va) entsteht⁶⁾.



Auch das übrige chemische Verhalten des neuen Stoffes $C_{27}H_{42}O_2$ steht in bester Übereinstimmung mit der Formulierung als *o*-Diketon bzw. als Diosphenol⁷⁾: Er reduziert ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Ferrichlorid sofort eine tief rotbraune Färbung, während das Cholesten-dion-(3.6) diese Reaktionen unter gleichen Bedingungen nicht zeigt. Weiterhin fordert das charakteristische Absorptionsspektrum ein System von 3 konjugierten Doppelbindungen (Fig. 2).

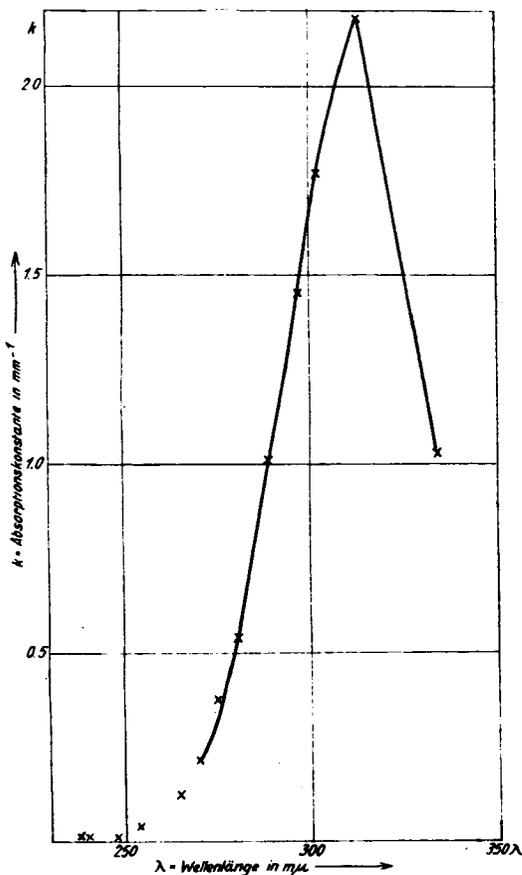


Fig. 2. Stoff $C_{27}H_{42}O_2$, V bzw. Va^{7a)}. (0.02-proz. Lösung in Äther.)

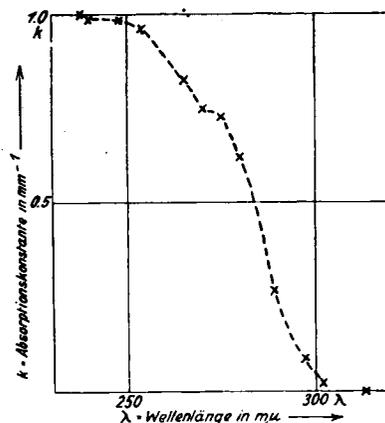


Fig. 3. Enol-acetat IV. (0.02-proz. Lösung in Äther.)

⁶⁾ In Lösung wird zwischen der Diketon-Form V und der Diosphenol-Form Va (s. weiter unten) wohl ein Gleichgewicht bestehen, das sich je nach den Reaktionsbedingungen nach der einen oder der anderen Seite hin verschiebt.

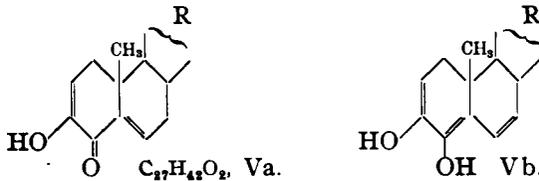
⁷⁾ Es bleibt dahingestellt, ob und welchen Einfluß die gegenüber einem „normalen“ Diosphenol mehr vorhandene Doppelbindung ausübt.

^{7a)} Die Absorption konnte nur bis etwa 340 mμ gemessen werden; es ist möglich, daß im langwelligeren Gebiet noch weitere Absorptionsbanden vorhanden sind.

Die $\Delta^{6,7}$ -Doppelbindung des Enol-acetats IV hätte sich demnach bei der Verseifung in die α , β -Stellung zu der benachbarten Ketogruppe an C_4 verlagert⁸⁾. Aus dem Stoff $C_{27}H_{42}O_2$ konnte ferner noch ein Dioxim dargestellt werden, wobei sich die von Wallach für die Oximierung des Bucco-camphers angegebene Vorschrift als am besten geeignet erwies⁹⁾.

Das Enol-acetat IV liefert ein weniger ausgeprägtes Spektrum, aus dem man nicht ohne weiteres auf eine dreifache Konjugation schließen kann (Fig. 3).

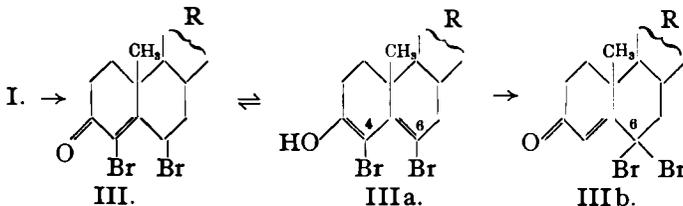
Weiterhin ließ sich der Stoff $C_{27}H_{42}O_2$ mit Essigsäure-anhydrid zur Reaktion bringen, aber das Ausgangsacetat IV konnte nicht zurückerhalten werden. Es ist jedoch vorauszusehen, daß V wie ein echtes Diosphenol noch in der Enol-Form Va reagieren kann:



Mit einer Formel Va steht der Befund in Einklang, daß der Stoff $C_{27}H_{42}O_2$ bei der Zerewitinoff-Bestimmung ein aktives Wasserstoffatom anzeigt. Die Dienol-Form Vb ist noch deswegen unwahrscheinlich, weil das Enol-acetat IV durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid nicht weiter acetyliert wird.

Aus dem Dibromid III bzw. dem Tribromid I entsteht also bei neutraler Reaktion (Alkohol + Kaliumacetat) ein Stoff mit einer neuen sauerstoffhaltigen Gruppe an C_4 (IV), während in saurem Medium (Alkohol + Bromwasserstoffsäure) ein Produkt gebildet wird, das eine sauerstoffhaltige Gruppe an C_6 neu enthält (II oder IIa).

Was diese Bildung des Cholesten-dion-(3.6)-äthyläthers anbetrifft, so lassen sich zur Deutung des Reaktionsverlaufs eine Reihe verschiedener Vorstellungen entwickeln. Von den möglichen Hypothesen sei folgende zur Diskussion gestellt: Geht man vom Tribromid I aus, so entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. HBr zunächst das Dibromid III. Dieses steht im Gleichgewicht mit seiner Enol-Form IIIa.

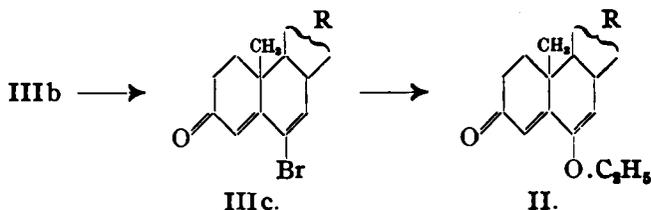


Das Enol IIIa kann jetzt eine Allyl-Umlagerung durchmachen: Unter Rückbildung der Ketogruppe und Verschiebung der $\Delta^{5,6}$ -Doppelbindung in die $\Delta^{4,5}$ -Lage wandert das C_4 -Brom an das C-Atom 6, IIIa \rightarrow IIIb.

⁸⁾ vergl. z. B. den Übergang von Cholesterin in Cholestenon.

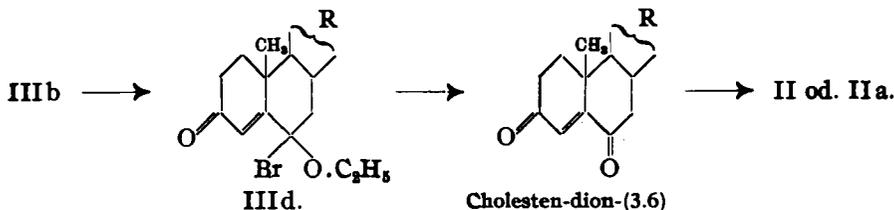
⁹⁾ A. 437, 164 [1924].

Aus dem Produkt IIIb spaltet sich nunmehr 1 Mol. HBr ab unter Ausbildung einer 3-fachen Konjugation, IIIb \rightarrow IIIc.



In der Verbindung IIIc wird schließlich das letzte Bromatom an C₆ gegen den Äthoxylrest ausgetauscht, und es entsteht der Enol-äther II.

Eine andere Möglichkeit für die Umwandlung des hypothetischen 6.6-Dibromids IIIb wäre die, daß zuerst ein Bromatom gegen die Äthoxylgruppe ausgetauscht wird (III d), und daß dann unter Abspaltung von Äthylbromid intermediär Cholesten-dion-(3.6) entsteht¹⁰). Erst sekundär würde in diesem Falle durch Ätherifizierung der Enol-äther entstehen:



Hrn. Prof. E. C. Dodds möchte ich für die mir gewährte Gastfreundschaft meinen ergebensten Dank aussprechen. Gleichfalls möchte ich der Schering-Kahlbaum A.-G., insbesondere Hrn. Prof. W. Schoeller, für die Unterstützung meiner Arbeit bestens danken.

Beschreibung der Versuche.

Neue Vorschrift für die Darstellung des Tribromids I.

Bei der Darstellung der für diese Arbeit nötigen Mengen Tribromid verlief die Bromierung so rasch, daß anscheinend höher bromierte Produkte mitgebildet wurden; hierfür mögen unbekannte, katalytische Einflüsse verantwortlich sein. Diese Produkte hafteten dem Tribromid und auch dem daraus bereiteten Enol-acetat IV hartnäckig an, so daß diese Präparate für die Weiterverarbeitung schlecht brauchbar waren.

7.5 g Keton-dibromid¹⁾ (Zers.-Pkt. 68—69°) wurden in 250—300 ccm Äther gelöst und die Lösung auf 3—5° abgekühlt. Hierzu wurde bei der gleichen Temp. unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.7 ccm = 2.2 g Brom (~ 1 Mol.) in 100 ccm Eisessig innerhalb von 20—25 Min. zugetropft;

¹⁰) In diesem Zusammenhang sei an den direkten Übergang des Cholesten-dion-(3.6)-äthyläthers bei der Bromierung in das äthoxylfreie Cholesten-dion-tribromid erinnert, s. I. Mittel. (a. a. O., S. 1135).

das Brom wurde sofort aufgenommen. Darauf wurde der Äther im Vak. bei 40° vollständig abgedampft, wonach meistens von selbst, sonst nach Anreiben, Krystallisation eintrat, die durch Eiskühlung vervollständigt wurde; Absaugen, Waschen mit Alkohol und Umkrystallisieren wie angegeben¹⁾. Als Hauptfraktion wurden durchschnittlich etwa 3 g reines Produkt und aus den Mutterlaugen noch weitere Mengen erhalten. Der Zers.-Pkt. (137° bis 138°) ist etwas von der Dauer des Erhitzens abhängig.

Dibromid $C_{27}H_{42}OBr_2$, III (Fig. 1).

1 g des Tribromids I und 0.2 g Kaliumacetat wurden gemeinsam mit einer auf 3—5° abgekühlten Mischung von 30 ccm Benzol und 70 ccm absol. Alkohol übergossen, wobei unter Umschütteln rasch Lösung beider Stoffe eintrat. Nach 3-stdg. Aufbewahren in Eis ließ man noch weitere 16 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Schließlich wurde die Lösung, aus der sich Kaliumbromid ausgeschieden hatte, noch 15 Min. auf 40° erwärmt und dann im Vak. bei der gleichen Temperatur eingengt, bis reichlich Krystallisation eingetreten war. Es wurde dann noch mit Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung vorsichtig verdünnt. Nach kurzem Stehenlassen wurden die Krystalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wurde das Produkt in wenig Chloroform unter Erwärmen gelöst und die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt. Es trat bald Krystallisation ein, die nach kurzem Stehenlassen, eventuell im Eisschrank, beendet war; Ausbeute, 300 mg reinstes Produkt. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen des reinen Dibromids erhalten werden. Die reine Substanz bildet Nadeln vom Schmp. 162—163° (unt. Zers.); leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Methanol.

5.012 mg Sbst.: 10.970 mg CO_2 , 3.47 mg H_2O . — 9.163 mg Sbst.: 6.510 mg AgBr.
 $C_{27}H_{42}OBr_2$. Ber. C 59.75, H 7.80, Br 29.50.
 Gef. „ 59.71, „ 7.75, „ 30.24.

Enol-acetat $C_{29}H_{44}O_3$, IV (Fig. 3).

1) Aus dem Tribromid I: Eine Lösung von 5 g des Tribromids in wenig Benzol wurde mit einer heißen Lösung von 3 g Kaliumacetat in 100 ccm Alkohol versetzt. Es trat rasch Abscheidung von Kaliumbromid ein. Nach 15 Min. Kochen, wobei gleichzeitig eingengt wurde, wurde die Lösung direkt mit Wasser verdünnt, bis nach Auflösung des anorganischen Materials die Krystallisation des Enol-acetats eintrat. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen; Ausbeute 3 g Rohprodukt.

Durch Umkrystallisieren aus Benzin erhält man das Enol-acetat in feinen Nadelchen vom Schmp. 158—159° (vorh. Sint.). Beim langsamen Abkühlen des Schmelzpunktsröhrchens tritt eine prächtige Farberscheinung auf, die sich von hellem Grün allmählich über alle Schattierungen in ein dunkles Blau wandelt; beim Krystallisieren wird die Schmelze wieder farblos. Dieses Farbspiel, das bei Cholesterin-estern häufig beobachtet wird, läßt sich wiederholen. Der Stoff ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, warmem Benzin, sehr schwer löslich in Alkohol und Methanol.

5.253 mg Sbst.: 15.210 mg CO_2 , 4.74 mg H_2O . — 4.949 mg Sbst.: OC_2H_5 vollständig negativ. — 11.690, 11.450 mg Sbst. verbraucht. 2.41, 2.37 ccm $n_{100}NaOH$.

$C_{29}H_{44}O_3$. Ber. C 79.02, H 10.08, CH_3CO 9.76.
 Gef. „ 78.97, „ 10.10, „ 8.87, 8.91.

Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde das Enol-acetat nicht verändert (Mischschmp.).

2) Aus dem Dibromid III: Eine Lösung von 0.15 g des Dibromids in wenig Benzol wurde mit einer heißen Lösung von 0.15 g Kaliumacetat in 15 ccm Alkohol versetzt. Nach 15 Min. Kochen wie bei 1) wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten das Enol-acetat abgesaugt. Der Schmp. lag, nach Umkrystallisation aus Benzin, bei 158—159°. Die Mischprobe mit dem bei 1) erhaltenen Produkt lag ebenfalls bei 158—159°. Beim Abkühlen der Schmelze wurde auch die charakteristische Farberscheinung beobachtet.

Stoff $C_{27}H_{42}O_2$, V bzw. Va (Fig. 2).

1.5 g des Enol-acetats IV wurden in 5 ccm Benzol gelöst und zu der Lösung 50 ccm absol. Alkohol und 3 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben. Dann wurde $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht und im Laufe einer weiteren $\frac{1}{4}$ Stde. eingengt, bis in der Hitze Krystallisation eintrat. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 1 g fast reines Produkt.

Aus Alkohol¹¹⁾ krystallisiert der Stoff in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 160—161°. Der Mischschmp. mit dem Ausgangsmaterial gab eine Depression von etwa 30°. Der Stoff ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol.

5.156 mg Sbst.: 15.365 mg CO_2 , 4.84 mg H_2O . — 3.510 mg Sbst.: OC_2H_5 vollständig negativ.

$C_{27}H_{42}O_2$. Ber. C 81.35, H 10.62. Gef. C 81.27, H 10.51.

8.745, 10.985 mg Sbst.: 0.55, 0.65 ccm Methan.

Gef. 1.1, 1.05 aktiv. Wasserstoffatome.

Oxim des Stoffes $C_{27}H_{42}O_2$.

0.5 g von V wurden in 25 ccm Alkohol heiß gelöst und mit einer Lösung von 1 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 2.5 g Kaliumhydroxyd in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 25 ccm Alkohol $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Zusammengeben der beiden Lösungen färbte sich die Mischung sofort stark dunkelgelb. Dann wurde noch 1 Stde. im offenen Kolben erhitzt und dabei eingengt. Zum Schluß wurde die Lösung essigsauer gemacht und mit Wasser verdünnt, wonach bald Abscheidung des Oxims einsetzte; Absaugen und Waschen mit 60-proz. Alkohol.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (einmal unter Zusatz von Tierkohle) wurden feine Nadeln erhalten, die sich nach Sintern und Dunkelfärben um 180° zersetzten.

4.959 mg Sbst.: 13.715 mg CO_2 , 4.59 mg H_2O . — 3.060 mg Sbst.: 0.180 ccm N_2 (27°, 752 mm).

$C_{27}H_{44}O_2N_2$. Ber. C 75.63, H 10.36, N 6.54.

Gef. „, 75.46, „, 10.36, „, 6.62.

Chinoxalin-Derivat des Stoffes $C_{27}H_{42}O_2$.

0.3 g von V wurden mit 0.15 g *o*-Phenylendiamin auf 150° erhitzt; die Schmelze färbte sich bald dunkelrot. Nach 15 Min. wurden noch weitere 0.15 g des Diamins hinzugegeben, da ein Teil heraussublimiert war. Danach

¹¹⁾ Lösen evtl. unter Zusatz von etwas Chloroform.

wurde noch weitere 15 Min. erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in siedendem Essigester gelöst und auf etwa 7 ccm eingengt. Nach Anreiben trat rasch Krystallisation ein, die nach kurzem Stehenlassen beendet war. Es wurde abgesaugt und mit Aceton gewaschen; 0.15 g Rohprodukt.

Das Material wurde zunächst in siedendem Äther gelöst; dann wurde Aceton hinzugegeben und der Äther abgedampft, bis Krystallisation eintrat. Das orange gefärbte Produkt wurde noch mehrfach aus Essigester (1- bis 2-mal unter Zusatz von Tierkohle) umkrystallisiert. Schließlich wurden schwach gelbliche, unregelmäßige Blättchen erhalten, die bei 175° (unt. Zers.) schmolzen; löslich in Chloroform und heißem Essigester, unlöslich in Alkohol und Aceton.

4.587, 5.244 mg Sbst.: 14.150, 16.150 mg CO₂, 4.04, 4.59 mg H₂O. — 2.850 mg Sbst.: 0.149 ccm N (22.5°, 759 mm).

C₃₃H₄₆N₂. Ber. C 84.18, H 9.86, N 6.03.
Gef. „ 84.04, 84.15, „ 9.80, 9.86, „ 5.95.

Nach 2-stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde das Chinoxalin-Derivat unverändert zurückgewonnen (Mischschmp.).

Überführung des Dibromids III in den $\Delta^{4,5}$ -Cholesten-dion-(3.6)-äthyläther.

0.4 g von III wurden mit einer Mischung von 2 ccm Benzol und 5 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von 2 Tropfen (etwa 0.05 ccm) konz. Bromwasserstoffsäure (*d*: 1.78) 2¹/₂ Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei in der letzten Stde. allmählich die weinrote Färbung auftrat. Zum Schluß wurde noch ¹/₄ Stde. eingengt und die erkaltete Lösung mit etwas Wasser angespritzt. Nach Anreiben trat bald Krystallisation ein.

Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmp. lag bei 164—165°, und der Mischschmp. mit Cholesten-dion-(3.6)-äthyläther gab keine Depression.

310. E. I. Margolis: Über die Kontakt-Umlagerung der *cis*- und *trans*-Dimethyl-cyclohexane (mitgeteilt von N. D. Zelinsky).

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Staats-Universität Moskau.]
(Eingegangen am 23. Mai 1936.)

In einer früheren Mitteilung von N. D. Zelinsky und E. Margolis¹⁾ über die Dehydrierung stereoisomerer Dimethyl-cyclohexane konnte gezeigt werden, daß bei der Hydrierung von *o*- und *p*-Xylol über einem Osmium-Katalysator bei 50—70° die entsprechenden *cis*-Dimethyl-cyclohexane entstehen; Nickel führt dagegen zur Bildung von *trans*-Formen; aus *m*-Xylol werden unter Verwendung der untersuchten Katalysatoren Gemische beider Stereoisomeren gebildet. Außerdem wurde festgestellt, daß die *cis*-Formen des *o*- und *p*-Dimethyl-cyclohexans durch Nickel-Katalysatoren in die entsprechenden *trans*-Formen übergeführt werden.

Diese Ergebnisse gestatteten den Schluß zu ziehen, daß zwischen *cis*- und *trans*-Formen ein Gleichgewicht existieren kann (*cis*-Form \rightleftharpoons *trans*-Form), welches durch den Nickel-Katalysator nach rechts verschoben wird.

¹⁾ B. 65, 1613 [1932].