

87. H. Lettré: Zur Stereochemie der Sterine und verwandter Naturstoffe.

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

(Eingegangen am 8. Februar 1937.)

Neben den Bemühungen, die räumliche Anordnung der Substituenten in den Sterinen und den mit ihnen verwandten Naturstoffen relativ zu einem Bezugspunkt (CH₃-Gruppe an C-10) festzulegen¹⁾, wird es erwünscht erscheinen, die Sterine zu anderen Stoffklassen in Beziehung zu bringen. Hierbei wird man zunächst zu einem Vergleich der optischen Drehungen mit denen anderer Substanzen greifen. Vor einiger Zeit haben Callow und Young²⁾ den Versuch gemacht, das über die optische Drehung von Sterinen und deren Abkömmlingen vorliegende Material nach den Gesetzen der optischen Superposition zu betrachten, um den einzelnen Asymmetriezentren in den verschiedenen Derivaten bestimmte Drehungsbeiträge zuzuordnen. Die wichtigste Gesetzmäßigkeit, die sie hierbei auffinden, ist die, daß der Übergang der Konfiguration der Hydroxylgruppe an C-Atom 3 in *cis*-Stellung zu der Methylgruppe an C-10 (wie im Cholesterin) in die sterisch entgegengesetzte Form in den meisten Fällen von einer Rechtsverschiebung der Drehung begleitet ist.

Als besonders geeignet für eine Bestimmung des Einflusses der Hydroxylgruppe am C-Atom 3 auf das Drehungsvermögen muß das Neo-ergosterin (I) und sein Epimeres (II) erscheinen. Im Neo-ergosterin sind durch die Aromatisierung des Ringes B im Sterinskelett die Asymmetriezentren an C-5, C-8, C-9 und C-10 ausgeschaltet, an der Gesamtdrehung beteiligen sich nur die Zentren an C-3 und C-13, C-14, C-17 und in der Seitenkette. Das Asymmetriezentrum an C-3 ist räumlich weit getrennt von den übrigen Asymmetriezentren, und so erscheint die Aufteilung der Gesamtdrehung des Neo-ergosterins in einen Anteil B, der vom Asymmetriezentrum C-3, und einen Anteil A, der von den restlichen Zentren herrührt, statthaft. Zur Berechnung der A- und B-Werte müssen die Werte der Drehungen des *epi*-Neo-ergosterins, das kürzlich von Windaus und Deppe beschrieben wurde³⁾, herangezogen werden. In der folgenden Übersicht sind die molaren Drehungen ($[\alpha]_D = [\alpha]_D \times \text{Mol.-Gew.}/100$) des Neo-ergosterins und des Epimeren und ihrer Derivate in die Drehungsanteile A und B zerlegt.

I. Neo-ergosterin:

$$[\alpha]_D = -11^\circ. \quad [M]_D = -41.8^\circ = A - B = 31.2 - 73.$$

epi-Neo-ergosterin:

$$[\alpha]_D = +27.4^\circ. \quad [M]_D = +104.2^\circ = A + B = 31.2 + 73.$$

II. Neo-ergosteryl-acetat:

$$[\alpha]_D = -8^\circ. \quad [M]_D = -33.8^\circ = A - B = 40.5 - 74.3$$

epi-Neo-ergosteryl-acetat:

$$[\alpha]_D = +27.2^\circ. \quad [M]_D = +114.8^\circ = A + B = 40.5 + 74.3.$$

III. Neo-ergosteryl-dinitrobenzoat:

$$[\alpha]_D = -13^\circ. \quad [M]_D = -74.6^\circ = A - B = 23.6 - 98.2.$$

epi-Neo-ergosteryl-dinitrobenzoat:

$$[\alpha]_D = +21.2^\circ. \quad [M]_D = +121.8^\circ = A + B = 23.6 + 98.2.$$

¹⁾ Literatur s. Lettré u. Inhoffen, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Stuttgart 1936.

²⁾ Proc. Roy. Soc. London **890**, 194 [1936].

³⁾ B. **70**, 76 [1937].

IV. Neo-ergosteryl-methyläther:

$$[\alpha]_D = -5.9^\circ. \quad [M]_D = -23.3^\circ = A - B = 24.6 - 47.9.$$

epi-Neo-ergosteryl-methyläther:

$$[\alpha]_D = +18.4^\circ. \quad [M]_D = +72.5^\circ = A + B = 24.6 + 47.9.$$

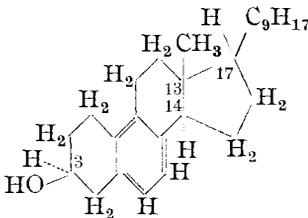
V. 22-Dihydro-neo-ergosteryl-acetat:

$$[\alpha]_D = -3.1^\circ. \quad [M]_D = -13.2^\circ = A - B = 45.6 - 58.8.$$

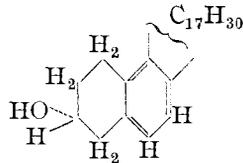
epi-22-Dihydro-neo-ergosteryl-acetat:

$$[\alpha]_D = +24.6^\circ. \quad [M]_D = +104.4^\circ = A + B = 45.6 + 58.8.$$

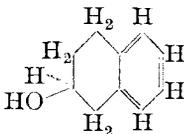
Die Ergebnisse zeigen, daß dem Neo-ergosterin und seinen Derivaten stets ein negativer B-Wert zuzuordnen ist, während umgekehrt in den entsprechenden *epi*-Derivaten der B-Wert zu addieren ist. Nach seinem strukturellen Aufbau erscheint das Neo-ergosterin als ein Substitutionsprodukt des *ac*-Tetrahydro- β -naphthols, und die angegebenen Drehungsverschiebungen berechtigen wohl zu der Annahme, daß das Neo-ergosterin dem linksdrehenden *ac*-Tetrahydro- β -naphthol (III) zuzuordnen ist, während das *epi*-Derivat (II) zu dem rechtsdrehenden *ac*-Tetrahydro- β -naphthol gehört. $[M]_D$ der optisch aktiven *ac*-Tetrahydro- β -naphthole⁴⁾ gleich $\pm 99.3^\circ$.



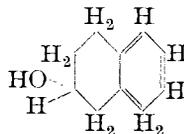
(I) Neo-ergosterin.



(II) *epi*-Neo-ergosterin.



(III) (-)-*ac*-Tetrahydro- β -naphthol.



(IV) (+)-*ac*-Tetrahydro- β -naphthol.

Da bei der Entstehung des Neo-ergosterins aus dem Ergosterin (über das sog. Ergopinakon) eine Änderung der räumlichen Lage der Hydroxylgruppe an C-Atom 3 nicht anzunehmen ist, wäre damit auch das Ergosterin nach der sterischen Lage der Hydroxylgruppe dem linksdrehenden *ac*-Tetrahydro- β -naphthol zuzuordnen. Durch chemische Reaktionen lassen sich die Sterine und ihre Derivate in Beziehung zum Ergosterin setzen, z. B. ist das Cholesterin über Cholestanol und die β -3-Oxy-*allo*-norcholansäure mit Ergosterin verknüpft⁵⁾. In der folgenden Zusammenstellung ist angegeben, wie sich die Sterine und deren Abkömmlinge dann weiter zu den beiden *ac*-Tetrahydro- β -naphtholen zuordnen lassen.

⁴⁾ Pickard u. Kenyon, Soc. **101**, 1427 [1912].

⁵⁾ Literatur s. 1).

(-)- <i>ac</i> -Tetrahydro- β -naphthol.	(+)- <i>ac</i> -Tetrahydro- β -naphthol.
Neo-ergosterin	<i>epi</i> -Neo-ergosterin
Ergosterin	
Cholesterin	<i>epi</i> -Cholesterin
Ergostanol	<i>epi</i> -Ergostanol
Cholestanol	<i>epi</i> -Cholestanol
Sitosterin	
Stigmasterin	
β -3-Oxy- <i>allo</i> -cholansäure und die niederen Homologen	α -3-Oxy- <i>allo</i> -cholansäure und die niederen Homologen
<i>trans</i> -Androsteron	Androsteron
Allo-cholesterin	<i>epi</i> -Allo-cholesterin
Koprosterin	<i>epi</i> -Koprosterin
β -3-Oxy-cholansäure und die niederen Homologen	Lithocholsäure und die niederen Homologen
Tigogenin	Digitoxigenin
Uzaringenin	
Hydroxylgruppe an C-3 <i>cis</i> zu der Methyl- gruppe C-10	Hydroxylgruppe an C-3 <i>trans</i> zu der Methylgruppe C-10

88. W. Brenschede und H.-J. Schumacher: Der durch Brom katalysierte Zerfall des Acetaldehyds.

[Aus d. Institut für Physik. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Februar 1937.)

Durch Untersuchungen, insbesondere von Hinshelwood¹⁾ und Mitarbeitern, ist bekannt geworden, daß die Zerfallsgeschwindigkeit einer Anzahl von Gruppen organischer Moleküle durch Halogene, in besonders starkem Maße durch Jod, beschleunigt wird. Von denselben Verfassern sind auch theoretische Vorstellungen über den Ablauf dieser Reaktionen entwickelt worden. Eine Erklärungsmöglichkeit, die für die Mehrzahl dieser Reaktionen gelten soll, ist folgende: Das Halogen bildet mit dem organischen Molekül einen „Komplex“. Dieser „Komplex“ kann nun entweder zerfallen unter Bildung der Endprodukte der Reaktion und Rückbildung des Halogens, oder er wird durch Stoß mit dem Katalysatormolekül (Halogen) bzw. mit dem organischen Molekül desaktiviert und zerfällt in die unzersetzten Ausgangsstoffe. Wesentlich ist, daß der Zerfall des „Komplexes“ in die Endprodukte einer erheblich geringeren Aktivierungswärme bedarf als der Zerfall des organischen Moleküls allein. Die mathematische Behandlung dieser Ansätze führt zu Gleichungen, die tatsächlich den Reaktionsverlauf der meisten derartigen Reaktionen formal darzustellen vermögen.

Diese formale Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist an sich noch kein Beweis, daß diese mehr physikalische Deutung der Katalyse in jedem Falle auch wirklich zutrifft. Es wäre nämlich denkbar, daß ein mehr oder weniger komplizierter Kettenmechanismus, der sich auf rein chemische Reaktionen begründet, den Reaktionsverlauf darzustellen vermag²⁾. Ins-

¹⁾ S. Bairstow u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **142**, 77 [1933].

²⁾ H.-J. Schumacher, Journ. electrochem. Soc., im Druck. Dort Literaturzusammenstellung und allgemeine Diskussion der Halogenkatalyse.