

Dann 4 ccm Folin-Reagens zusetzen und 30 Min. warten. Schließlich auf 50 ccm auffüllen. Konzentration des Disulfides  $2 \times 10^{-4}$ -m., von Sulfid  $6.4 \times 10^{-2}$ -m. Ek war 1.39 (Filter S 72). Farbstärke blieb über Std. beständig.

Tabelle 6.

Reduktion von Disulfiden durch Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (A) und KCN (B).

Substrat	A						B	
	Bestimmungen mit Folin-Reagens						Best. mit Nitroprussid-	
	30 Min.		4 Stdn.		8 Stdn.		14 Stdn.	60 Min.
	a	b	a	b	a	b	a	
Distyryl-disulfid-dicarbon- säure .....	1.34	—	1.40	—	1.42	—	1.43	0.01
Cystin .....	1.01	1.62	1.30	1.62	1.42	1.64	1.44	0.48
Cystamin (Chlorhydrat) ...	0.52	1.42	1.00	1.62	1.24	1.58	1.39	0.55
Diformyl-cystin .....	0.20	1.21	0.70	1.68	0.91	1.64	1.17	0.46
Dithio-diglykolsäure .....	0.12	0.82	0.48	1.21	0.66	1.50	0.87	0.69
Dithio-dihydracrylsäure ..	0.10	0.66	0.47	1.20	0.70	1.48	0.82	0.57
Dithio-dilactylsäure .....	0	—	—	—	—	—	0.025	0.09
Disulfid-bernsteinsäure ...	0.01	—	—	—	—	—	0.05	0.06
Diphenyl-dithio-diglykol- säure .....	0	—	—	—	—	—	0.025	0.06
Tetramethyl-dithio-diglykol- säure .....	0	—	—	—	—	—	0	0
Tetraphenyl-dithio-diglykol- säure .....	0.01	—	—	—	—	—	0.07	0

### V) Einwirkung von Kaliumcyanid auf Disulfide.

Man verwandte die gleichen Substratlösungen wie unter IV. Ansätze: 1 ccm 0.01-m. RSSR + 5 ccm *m*-Glykokoll-Puffer vom p<sub>H</sub> 10.4 + 1 ccm *m*-KCN im gleichen Puffer. 1 Stde. stehen lassen. Dann setzte man 2 ccm 0.2-m. Nitroprussidnatrium-Lösung zu, füllte rasch auf 50 ccm auf und colorimetrierte sofort bei der geeigneten Schichtdicke. Konzentration der Disulfide  $2 \times 10^{-4}$ -m., von KCN  $2 \times 10^{-2}$ -m. Die mit Filter S 53 gefundenen Ek enthält Tab. 6 unter B.

## 247. Yun-Hwang Chen: Über die Oxydation von Ergosterin B<sub>3</sub>.

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

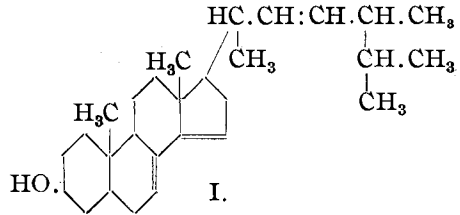
(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Windaus hat bei Untersuchungen über die Isomerisierung des Ergosterins aus der Tatsache, daß das Ergosterin B<sub>3</sub> ein Absorptionsmaximum bei 248 m $\mu$  besitzt und daß es leicht Maleinsäure-anhydrid addiert, den wichtigen Schluß gezogen, daß es ein System konjugierter Doppelbindungen enthält<sup>1)</sup> Die Mol.-Refraktion des Ergosterins B<sub>3</sub> spricht ebenso für diese Auffassung<sup>2)</sup> Die konjugierten Doppelbindungen sollen auf die Ringe B und D verteilt sein

<sup>1)</sup> Windaus, Dithmar, Murke u. Suckfüll, A. 488, 98 [1931].

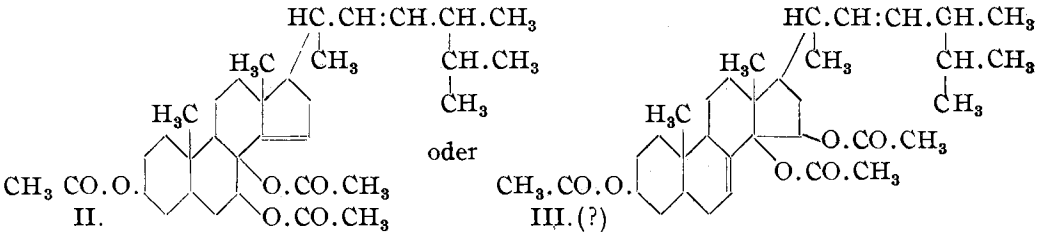
<sup>2)</sup> Auwers u. Wolter, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 106 [1931].

das ergibt sich daraus, daß eine Stellung der beiden Doppelbindungen in Ring A wegen der OH-Gruppe nicht möglich ist. Gegen die Lage der konjugierten Doppelbindungen in einem Ringe spricht die Beobachtung, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure keine 1-Methyl-benzol-tetracarbonsäure-(2.3.4.5) auftritt<sup>3)</sup>. Auf Grund der Bredtschen Regel über die Addition von Maleinsäure-anhydrid erscheint eine Lage der beiden Doppelbindungen in zwei benachbarten Ringen ausgeschlossen. Die schwere Hydrierbarkeit der Doppelbindung des Maleinsäure-Additionsproduktes zeigt, daß diese Doppelbindung zwischen 2 tertiären C-Atomen liegen muß<sup>4)</sup>. Aus allen diesen Befunden ist für das Ergosterin B<sub>3</sub> die zuerst von Müller angegebene Formel I<sup>5)</sup> wahrscheinlich.



Um einen exakten Beweis für die Richtigkeit dieser Formel zu liefern, habe ich Oxydationsversuche am Ergosterin B<sub>3</sub> unternommen, über die ich im folgenden kurz berichten möchte, obgleich ein Konstitutionsbeweis für Ergosterin B<sub>3</sub> auf Grund meiner Befunde nicht möglich ist.

Das Ergosteryl-B<sub>3</sub>-acetat wurde mit Bleitetraacetat oxydiert, wobei ein Atom Sauerstoff verbraucht wurde. Als Oxydationsprodukt wurde ein Triacetat vom Schmp. 173<sup>0</sup> erhalten. Durch Ozon-Abbau ließ sich die Seitenkette des Triacetats als Methyl-isopropyl-acetaldehyd abspalten. Dadurch ist bewiesen, daß der Sauerstoff sich an die konjugierten Doppelbindungen des Ringsystems addiert hat und die neugebildeten Acetoxygruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen (entweder 7.8 oder 14.15) stehen, denn durch Einwirkung von Bleitetraacetat tritt gewöhnlich 1.2-Addition von Acetoxy ein<sup>6)</sup>.



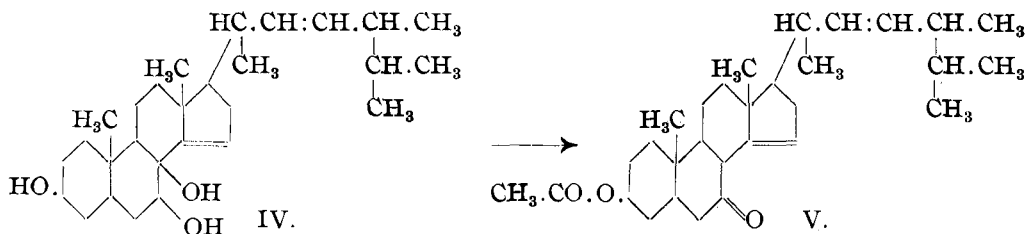
Beim Verseifen des Triacetats mit alkohol. Kalilauge entstand ein Triol, das bei 227<sup>0</sup> schmolz. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde das Triol vorwiegend in ein ungesättigtes Acetyl-keton vom Schmp. 181<sup>0</sup> übergeführt und in geringer Menge das Triacetat zurückgebildet. Demnach ist eine Hydroxylgruppe tertiär gebunden, sie wird leicht als Wasser abgespalten.

<sup>3)</sup> Inhoffen, A. **494**, 125 [1932].

<sup>4)</sup> Das Dihydro-ergosteryl-B<sub>3</sub>-acetat-maleinsäureanhydrid ist mit Platinmohr und Wasserstoff in Eisessig nicht hydrierbar (unveröffentlicht).

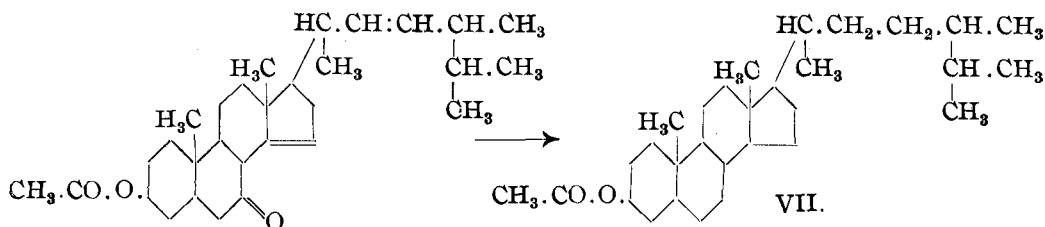
<sup>5)</sup> Müller, Ztschr. physiol. Chem. **231**, 75 [1935].

<sup>6)</sup> Criegee, A. **481**, 263 [1930]; B. **64**, 262 [1931]; Windaus, Inhoffen u. Reichel, A. **510**, 225 [1934].



Entsprechende Beispiele wurden in der Chemie der Terpene häufig beobachtet<sup>7)</sup>. Die leichte Wasser-Abspaltung zeigt, daß beim Ergosterin B<sub>3</sub> durch Bleitetraacetat eine 1.2-Addition stattgefunden hat. Andernfalls müßten zwei sekundär gebundene Hydroxyle an den Kohlenstoffatomen 7 und 15 gebildet werden, wodurch die unter Wasser-Abspaltung verlaufende Umwandlung in das Keton schwer verständlich würde.

Das so gewonnene Keton ließ sich mit Platinmohr und Wasserstoff in Eisessig zu einem Stoff C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 144—145° hydrieren. Dabei wurden etwa 3 Mol. Wasserstoff verbraucht. Die große Wasserstoff-Aufnahme sowie die Bruttoformel deuten darauf hin, daß der Carbonylsauerstoff durch Reduktion entfernt worden ist.



Das erhaltene Hydrierungsprodukt erwies sich als Ergostanol-acetat; der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Bleitetraacetat auf Ergosteryl-B<sub>3</sub>-acetat: Ergosteryl-acetat wurde nach der Vorschrift von Windaus, Dithmar, Murke und Suckfüll<sup>11)</sup> in das Ergosteryl-B<sub>3</sub>-acetat übergeführt und das bei 132° schmelzende und die Drehung  $[\alpha]_D^{20} : -183.5^\circ$  besitzende Acetat zur Oxydation gebracht.

500 mg Ergosteryl-B<sub>3</sub>-acetat wurden in 100 ccm über Chromsäure destilliertem Eisessig gelöst, mit 20 ccm 0.135-n. Bleitetraacetat-Lösung versetzt und 24 Stdn. bei Kellertemperatur stehengelassen, dann wurde das

<sup>7)</sup> Kötz u. Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. **111**, 381 [1925]; Butenandt, Störmer u. Westphal, Ztschr. physiol. Chem. **208**, 169 [1932].

überschüss. Bleitetraacetat nach der Vorschrift von Criegée<sup>6)</sup> zurücktitriert. 500 mg Sbst. verbraucht. 16.90 ccm 0.135-n. Bleitetraacetat-Lösung, eine Menge, die 0.99 Atomen Sauerstoff entspricht. Bei Zimmertemperatur ist der Verbrauch größer.

#### Ergostadien-triol-triacetat.

Eine Lösung von 5 g Ergosteryl-B<sub>3</sub>-acetat in 1 l über Chromsäure destilliertem Eisessig wurde mit 170 ccm 0.135-n. Bleitetraacetat-Lösung versetzt und 20 Stdn. bei Kellertemperatur stehengelassen. Darauf wurde abfiltriert, mit 10 ccm gesättigter Natriumbisulfit-Lösung versetzt, im Vak. verdampft und mit 600 ccm Äther unter Rückfluß auf dem Wasserbade extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit verd. Natriumbicarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen, mit Glaubersalz entwässert und eingedampft. Der Rückstand wurde in 200 ccm mäßig siedendem Benzin gelöst und 5-mal mit je 150 ccm 90-proz. Methanol ausgeschüttelt. Die Methanol-schicht wurde dann durch Wasserzusatz auf einen Methanolgehalt von 50% verdünnt und mit Benzin erschöpfend extrahiert. Das Benzin wurde abgedampft und der Rückstand aus Alkohol zuerst als Nadelchen, dann als dicke, sechseckige Tafeln erhalten. Der Stoff ist leicht löslich in Chloroform oder Benzol, weniger in Aceton, Essigester oder Alkohol und schwer in Petroläther. Schmp. 172—173°; Ausb. 0.74 g.

25.2 mg Sbst.: 2 ccm Chloroform,  $l = 1$  dm,  $a: +0.18^{\circ}$ .  $[\alpha]_{D}^{20.3}: +14.3^{\circ}$ .

4.306 mg Sbst.: 3.640 mg H<sub>2</sub>O, 11.565 mg CO<sub>2</sub>. — 8.111 mg Sbst.: 4.06 ccm  $n_{100}^{20}$ -NaOH.

$C_{28}H_{45}O_3(CH_3CO)_3$ . Ber. C 73.34, H 9.41, CH<sub>3</sub>CO 23.20.  
Gef. „ 73.22, „ 9.46 (Roth), „ 21.53 (Roth).

8.765 mg Sbst.: in Pyridin bei 21° 0.02 ccm CH<sub>4</sub>, bei 95° 0.04 ccm CH<sub>4</sub> (Roth).

$C_{34}H_{49}O_3(OH)_3$ . Ber. aktiv OH 3.06. Gef. aktiv OH 0.17 und 0.34, also kein brauchbarer Wert.

#### Ergostadien-triol.

1 g Ergostadien-triol-triacetat in 30 ccm Alkohol wurde nach Zugabe von 1 g KOH  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt; dann wurde die Reaktionsmischung abfiltriert und die Lösung im Vak. auf etwa 15 ccm eingengt. Beim Stehenlassen krystallisiert das Triol in Nadelchen aus. Es wurde aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert und lieferte feine, lange Nadeln vom Schmp. 227°.

3.986 mg Sbst.: 3.795 mg H<sub>2</sub>O, 11.46 mg CO<sub>2</sub>. — 5.516 mg Sbst.: in Pyridin bei 20°, 0.59 ccm CH<sub>4</sub>.

$C_{28}H_{43}(OH)_3$ . Ber. C 78.08, H 10.76, aktiv. OH 11.84.  
Gef. „ 78.41, „ 10.65 (Roth), „ 8.17 (Roth).

Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde das Triol in geringer Menge in das Triacetat vom Schmp. 173° zurückverwandelt, der Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

22.10 mg Sbst.: in 2 ccm Chloroform,  $l = 1$  dm,  $a: +0.17^{\circ}$ .  $[\alpha]_{D}^{20.5}: +15.4^{\circ}$ .

3.930, 4.753, 2.782 mg Sbst.: 10.58, 12.800, 7.49 mg CO<sub>2</sub>, 3.30, 4.006, 2.32 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{34}H_{52}O_6$ . Ber. C 73.34, H 9.41. Gef. C 73.42, H 9.39 (Roth);  
„ 73.45, „ 9.43 (Meister);  
„ 73.43, „ 9.33 (Kautz).

## Einwirkung von Ozon auf Ergostadien-triol-triacetat.

1 g des Triacetats wurde in Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur 2 Stdn. ozonisiert. Die Lösung wurde mit der etwa 5-fachen Menge Wasser versetzt und auf freier Flamme langsam erhitzt, bis  $\frac{3}{4}$  der Lösung übergegangen waren. Das Destillat wurde mit verd. Natronlauge annähernd vollständig neutralisiert und die schwach saure Lösung nochmals destilliert. Das Destillat besaß einen charakteristischen Aldehydgeruch. Es reduzierte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Mit fuchsin-schwefliger Säure gab es eine intensiv rote Färbung. Das Destillat wurde mit Natriumbicarbonat-Lösung vollständig neutralisiert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Glaubersalz entwässert und mit einer gesätt. Lösung von 0.1 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in acetonfreiem Methanol versetzt. Das Gemisch wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade auf etwa 30° erwärmt und im Vak. von Äther befreit. Der Rückstand wurde mit Ligroin extrahiert und von dem überschüss. Dinitrophenyl-hydrazin getrennt. Beim Einengen der Ligroin-Lösung schied sich das Dinitro-phenylhydrazon in großen, goldgelben Blättchen ab, die nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 124—125° schmolzen.

2.370 mg Sbst.: 4.520 mg CO<sub>2</sub>, 1.292 mg H<sub>2</sub>O. — 2.536 mg Sbst.: 0.453 ccm N<sub>2</sub> (21°, 729 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 51.42, H 5.77, N 19.99.

Gef. „ 52.01, „ 6.10, „ 19.90 (Meister).

## Acetyl-ergostadienon.

1 g Ergostadien-triol wurde mit 10 ccm reinem Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf freier Flamme erhitzt. Die Reaktionslösung war schließlich rotgelb gefärbt und wurde im Vak. vom Essigsäure-anhydrid befreit. Der Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen. Durch Anspritzen mit Wasser konnte die Ausscheidung von Triacetat-Krystallen erzielt werden. Das Triacetat wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde im Vak. eingengt. Durch Zugabe von Aceton und Stehenlassen in der Kälte schied es eine zweite Krystallisation aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester erhält man rhombische Tafeln vom Schmp. 180—181°. Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium intensiv gelb. Mit fuchsin-schwefliger Säure gab es eine schwache rote Färbung.

12.60 mg Sbst.: in 2 ccm Chloroform,  $l = 1$  dm,  $a: +0.23^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}: +36.5^\circ$ .

4.226, 4.212 mg Sbst.: 12.270, 12.195 mg CO<sub>2</sub>, 3.864, 3.838 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.20, H 10.20.

Gef. „ 79.18, „ 10.23 (Meister); C 78.96, H 10.20 (Meister).

13.110 mg Sbst.: 2.74 ccm  $n_{100}^2$ -NaOH.

C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO). Ber. CH<sub>3</sub>CO 9.45. Gef. CH<sub>3</sub>CO 9.00 (Roth).

Durch längeres Kochen mit überschüss. freien Semicarbazid in Äthylalkohol bildete das Keton kein Semicarbazon. Man erhielt aber eine Verbindung C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> bei kurzem Aufkochen von 1 Tl. des oben erhaltenen Ketons mit 15 Tln. Acetanhydrid, 2 Tln. Natriumacetat und 3 Tln. Zinkstaub. Aus Essigester und Alkohol krystallisierte sie in langen Blättchen, die bei 168° schmolzen.

2.225 mg Sbst.: 6.307 mg CO<sub>2</sub>, 2.046 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.06, H 10.10. Gef. C 77.31, H 10.29 (Meister).

## Acetyl-ergostanol.

112 mg Ergostadienon-acetat wurden mit 2 g Platinmohr in 30 ccm vorher mit Wasserstoff und Katalysator geschütteltem Eisessig hydriert. Im Laufe von 5 Stdn. wurden 15 ccm Wasserstoff (19<sup>o</sup>, 737 mm) aufgenommen. Für eine Doppelbindung berechnet 5.06 ccm.

Die Eisessig-Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert. Durch Anspritzen mit Wasser erhielt man Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und aus Essigester den Schmp. 144—145<sup>o</sup> zeigten. Der Misch-Schmelzpunkt mit Ergostanol-acetat, das aus Ergosteryl-acetat bei der katalytischen Perhydrierung gegen Salzsäure erhalten wurde, zeigte keine Depression.

4.529, 3.135 mg Sbst.: 4.800, 3.283 mg H<sub>2</sub>O, 13.484, 9.330 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.02, H 11.78.

Gef. „ 81.20, „ 11.86. C 81.17, H 11.72 (Meister).

8.230 mg Sbst.: 1.75 ccm  $n_{100}^{\text{NaOH}}$ .

C<sub>28</sub>H<sub>47</sub>O(CH<sub>3</sub>CO). Ber. CH<sub>3</sub>CO 9.67. Gef. CH<sub>3</sub>CO 9.15 (Roth).

Hrn. Prof. Dr. Windaus danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Der China Foundation for the Promotion of Education and Culture danke ich für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

## 248. R. S. Hilpert und R. Schacht: Isomerie und Allotropie-Erscheinungen bei den Oxyden des Eisens. Ferromagnetische basische Eisenchloride.

(Röntgenographische Untersuchungen: Alex Hoffmann.)

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Die chemische Formulierung der Metalloxyde beschränkt sich im allgemeinen auf die Angabe der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die weitere Aufgabe — das chemische Verhalten oder die chemische Konstitution wiederzugeben — erfüllen diese Formeln nicht. Wir kennen bei den Eisenoxyden nur die Atomverhältnisse der Grundoxyde der 2- und 3-wertigen Stufe, nämlich FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nur für den Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ergibt sich die chemische Konstitution als Ferro-ferrit FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Tatsache, daß man das Oxyd des 2-wertigen Eisens durch andere Oxyde ersetzen kann, ohne den chemischen Charakter der Verbindungen als Ferrite zu ändern. Ferner ist bekannt, daß gewisse Ferro-ferrite sich zu einem Eisenoxyd oxydieren lassen, das im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Eisenoxyd ferromagnetisch ist. Der eine<sup>1)</sup> von uns hat dies früher so erklärt, daß das Ferrooxyd zu Ferrioxyd oxydiert wird, ohne daß die Ferritbindung zwischen beiden Komponenten gelöst wird. Dadurch bleiben die für die Ferrite charakteristischen ferromagnetischen Eigenschaften bestehen. Man war sich früher durchaus darüber im klaren, daß hochmolekulare Komplexe vorliegen, in welche wir mangels chemischer Reaktionen im festen Zustand keinen Einblick erhalten können. Die Einführung der Röntgenstrahlen als Untersuchungsmittel gab der Forschung eine völlig andere Richtung. Sie ermöglichte es, die Lage der Atome und Moleküle in der Elementarzelle des Krystalls festzustellen. Für das Eisenoxyd Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im

<sup>1)</sup> Hilpert, B. 42, 2248 [1909].