

## Zusammenfassung.

Die Anwendung des Dipikrylamins zur colorimetrischen Schnellbestimmung von Kalium, insbesondere in Mischdüngern, wird beschrieben.

Die Löslichkeiten des Dipikrylamins und von dessen Kalisalz in Wasser bei verschiedenen Temperaturen werden angegeben.

Die folgenden thermodynamischen Daten wurden ermittelt:

	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$ (fest)	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NK}$ (fest)	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{N}^-$
$S_{218}^0$	105 Clausius	118 Clausius	+ 89 Clausius
$\Delta S_{298}^0$	— 438 Clausius	— 425 Clausius	— 450 Clausius
$\Delta F_{298}^0$	+ 146.5 kcal	+ 85.4 kcal	+ 159.9 kcal
$\Delta I_{298}^0$	+ 16.0 kcal	— 41.3 kcal	+ 25.8 kcal

35. Hans Rochelmeyer: Über das Solatubin (III. Mittel.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1937.)

Zur Bestimmung der Keimdrüsenhormone hat Wilhelm Zimmermann<sup>2)</sup> eine Reaktion mit *m*-Dinitro-benzol ausgearbeitet; Koozoo Kaziro und Toshio Shimada<sup>3)</sup> haben diese Reaktion neuerdings auf eine Reihe von Gallensäuren angewandt und gefunden, daß nur alle die Cholsäuren eine positive Reaktion geben, die eine Ketogruppe am C<sub>3</sub>-Atom tragen. Cholestenon und Cholestanon zeigen ebenfalls eine positive Reaktion. Versetzt man das aus dem Solatubin durch Dehydrierung mit Kupfer entstehende Solatubenon (Solanidenon nach C. Schöpf und R. Herrmann<sup>4)</sup>) mit einer alkoholischen Lösung von *m*-Dinitro-benzol und etwas Kalilauge, so tritt nach wenigen Sekunden eine schöne Violettfärbung auf; noch stärker ist die Färbung mit dem aus dem hydrierten Solatubanol durch Dehydrierung mit Kupfer bereiteten Solatubanon. Diese Reaktion ist ein Hinweis für die Stellung der Ketogruppe am C<sub>3</sub>-Atom im Solatubenon und im Solatubanon.

Durch die Arbeiten von Tschesche<sup>5)</sup> wurde für die Cholestanreihe nachgewiesen, daß nur dann eine Digitoninfällung eintritt, wenn eine OH-Gruppe am C<sub>3</sub>-Atom steht. K. Dimroth<sup>6)</sup> fand, daß außerdem noch eine Methylgruppe am C<sub>10</sub>-Atom in *cis*-Stellung zur OH-Gruppe erforderlich ist, um eine Fällung hervorzurufen. Damit ist auch im Solatubin die *cis*-Stellung der OH-Gruppe am C<sub>3</sub>-Atom zu einer Methylgruppe am C<sub>10</sub>-Atom gegeben.

C. Schöpf und R. Herrmann<sup>4)</sup> stellten aus dem Solatubenon durch Einwirkung von salpetriger Säure ein Di-isonitroso-keton dar, woraus sie den Schluß zogen, daß im Keton die Gruppierung  $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$  und im Solatubin die Anordnung  $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2-$  vorliegen müsse. Ich habe nun das Keton eingehend untersucht und gefunden, daß es sich ganz

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. **1935**, 539; **1936**, 543.

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **233**, 257 [1935]; **245**, 47 [1936].

<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **249**, 220 [1937].

<sup>4)</sup> B. **66**, 298 [1933].

<sup>5)</sup> B. **68**, 2247 [1935].

<sup>6)</sup> B. **69**, 1126 [1936].

wie ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton verhält. Sein Absorptionsspektrum im Ultraviolett zeigt ein Maximum bei 2370 m $\mu$  von der Höhe log K  $\sim$  4.2, das für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone charakteristisch ist.

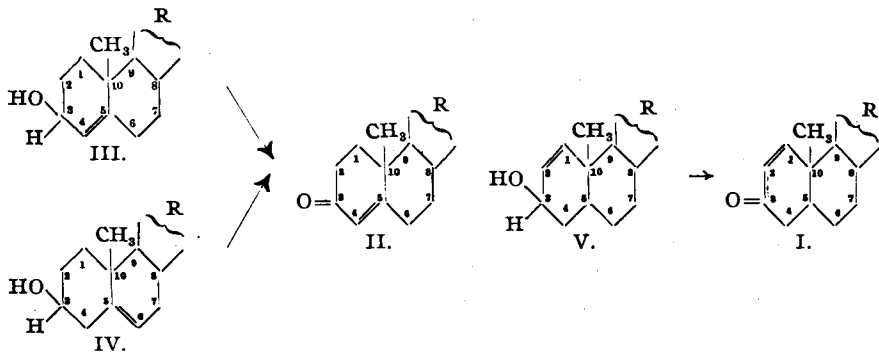
	Lage	Höhe (log K)
Mesityloxyd <sup>7)</sup> .....	235 m $\mu$	4.15
Pulegon <sup>7)</sup> .....	242 „	3.95
$\Delta^4$ -Androstendion <sup>8)</sup> .....	240 „	4.22
Cholestenon <sup>7)</sup> .....	240 „	4.21
Solatubenon <sup>9)</sup> .....	237 „	4.2

Somit kommen für das Solatubenon zwei Formulierungen in Betracht:



In der Formel I wäre die Bildung einer Di-isonitroso-Verbindung kaum zu erklären; nach der Formel II ergibt sich eine reaktionsfähige Methylen-Gruppe am C<sub>2</sub>-Atom. Die andere wäre am C<sub>6</sub>-Atom gegeben, wo die Beeinflussung der CH<sub>2</sub>-Gruppe durch die Ketogruppe über die Doppelbindung erhalten bleibt. Als Beispiel dient hier der Crotonaldehyd, der, wie die klassischen Arbeiten von R. Kuhn und Mitarbeitern<sup>10)</sup> zeigen, gleiche Eigenschaften aufweist. Demnach ist die Bildung einer Di-isonitroso-Verbindung mit der  $\alpha,\beta$ -Stellung der Doppelbindung zu vereinbaren<sup>11)</sup>. Es könnte noch in Frage kommen, daß bei der Bildung der Diisonitroso-Verbindung eine Verschiebung der Doppelbindung erfolgt, was nur nach Formel II zu erklären wäre.

Für die Bildung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons aus dem Solatubin sind drei Möglichkeiten gegeben:



<sup>7)</sup> Lettré-Inhoffen, „Über Sterine“.

<sup>8)</sup> B. 70, 2137 [1937].

<sup>9)</sup> Arch. Pharmaz. 1937, 336.

<sup>10)</sup> Angew. Chem. 50, 703 [1937].

<sup>11)</sup> Nach einer privaten Mitteilung von Hrn. Prof. C. Schöpf.

In einem Falle wäre ein  $\Delta^4$ -Solatubenon (II) aus einem  $\Delta^4$ -Solatubin (III) entstanden; ein solches  $\Delta^4$ -Solatubin sollte dann eine positive Rosenheim-Reaktion<sup>12)</sup> <sup>13)</sup> geben, und das Keton würde bei einer Reduktion mit Aluminiumisopropylat  $\Delta^4$ -*cis*- und  $\Delta^4$ -*trans*-Solatubin ergeben. Ein Keton der Formel II könnte auch aus einem  $\Delta^5$ -*cis*-Solatubin (IV) entstehen, wobei in Analogie zum  $\Delta^4$ -Cholestenon die Doppelbindung bei der Bildung des Ketons von C<sub>5-6</sub> nach C<sub>4-5</sub> gewandert wäre. Das Keton müßte in diesem Falle bei der Reduktion mit Aluminiumisopropylat ein Gemisch von  $\Delta^4$ -*cis*- und  $\Delta^4$ -*trans*-Solatubin liefern. Theoretisch käme für ein Solatubenon noch die Formulierung I und für das entsprechende Solatubin die Formel V in Frage. Diese Möglichkeit ist aus oben angeführten Gründen unwahrscheinlich; noch mehr aber deshalb, weil beim Übergang von Solatubin in Solatubanol eine Änderung des Drehwertes von — nach + erfolgt, was hier nur durch die Bildung eines neuen Asymmetriezentrums an C<sub>5</sub> erklärt werden kann.

Die Reduktion des Solatubenons mit Aluminiumisopropylat verläuft mit quantitativer Ausbeute und liefert einen Körper von der Zusammensetzung des Solatubins, der in schönen Blättchen krystallisiert und bei 202—203° (unkorr.) schmilzt. Die Substanz besitzt eine OH-Gruppe, wie aus der Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome hervorgeht; sie gibt eine positive Rosenheim-Reaktion und eine Digitoninfällung, bei der jedoch nur die Hälfte der zu erwartenden Digitonidmenge anfällt. Durch Fällung mit Digitonin läßt sie sich in zwei Komponenten zerlegen. Die eine, mit Digitonin quantitativ fällbare, besitzt die Zusammensetzung des Solatubins und krystallisiert in feinen Nadeln vom Schmp. 204° (unkorr.). Die Verbindung besitzt eine OH-Gruppe, wie aus der Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome hervorgeht, und bildet ein schön krystallisierendes Acetylprodukt vom Schmp. 183° (unkorr.). Sie gibt eine positive Rosenheim-Reaktion und ist rechtsdrehend. Die andere, mit Digitonin nicht fällbare Komponente, besitzt ebenfalls die Zusammensetzung des Solatubins; über sie wird in anderem Zusammenhange berichtet werden.

	Formel	Digitonin-fällung	Rosenheim-Test	Drehung	Schmp.
$\Delta^5$ -Solatubin . . . . .	C <sub>27</sub> H <sub>45</sub> ON	+	—	$[\alpha]_D: -27.3^\circ$	219°
$\Delta^4$ -Solatubenon . . . . .	C <sub>27</sub> H <sub>41</sub> ON	—	—	$[\alpha]_D: +152^\circ$	218°
Additionsverbindung ..	C <sub>27</sub> H <sub>45</sub> ON	+	+	$[\alpha]_{Hg}: +227.2^\circ$	203°
$\Delta^4$ -Solatubin . . . . .	C <sub>27</sub> H <sub>45</sub> ON	+	+	$[\alpha]_{Hg}: +91.5^\circ$	204°

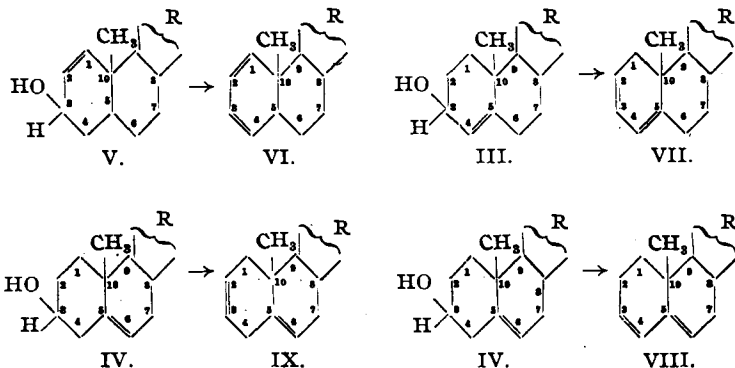
Mit diesen Tatsachen ist zunächst bewiesen, daß die Doppelbindung im Solatubenon in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Ketogruppe steht und bei der Bildung des Ketons gewandert ist; eine Stellung der Doppelbindung im Solatubin an C<sub>1-2</sub> oder C<sub>4-5</sub> ist damit ausgeschlossen und das Solatubenon kann nur  $\Delta^4$ -Solatubenon sein.

Als wahrscheinlich kann die Annahme gelten, daß im Solatubin die Doppelbindung in  $\beta, \gamma$ -Stellung zur OH-Gruppe, also an C<sub>5-6</sub> steht, da aus

<sup>12)</sup> Biochem. Journ. **23**, 47 [1929].

<sup>13)</sup> Journ. biol. Chem. **114**, 567 [1936].

dieser Lage eine Umlagerung bei der Bildung des Ketons oft beobachtet wird und aus Analogie zu anderen Sterinen zu erwarten ist. Zur weiteren Beweisführung dient das aus dem Solatubin durch Wasserabspaltung entstandene Solatubien. Für seine Bildung kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:



Von diesen 4 möglichen Dienen ist das  $\Delta^{2-5}$ -Solatubien (IX) zunächst von den andern dadurch verschieden, daß es die beiden Doppelbindungen nicht in Konjugation enthält; die Diene VI ( $\Delta^{1-3}$  Solatubien) und VII ( $\Delta^{2-4}$ -Solatubien) besitzen ein System konjugierter Doppelbindungen, die in einem Ring liegen. Ihre Absorption im Ultraviolett müßte sehr hoch sein und im Gebiet von 260—300m $\mu$  in Erscheinung treten; außerdem sollten sie das typische Reagens auf konjugierte Doppelbindungen, Maleinsäureanhydrid, in normaler Weise addieren und sich durch Natrium in Amylalkohol hydrieren lassen. Wahrscheinlich würde sich auch ein Dien der Formel VII leicht in ein Dien der Formel VIII unter den gegebenen Bildungsbedingungen umlagern, da  $\Delta^{2-4}$ -Diene in der Sterinreihe leicht in  $\Delta^{3-5}$ -Diene übergehen<sup>14)</sup>. Ein  $\Delta^{3-5}$ -Dien (VIII) besitzt 2 konjugierte Doppelbindungen, die sich in zwei verschiedenen Ringen befinden; demnach müßte es eine starke Absorption im Ultraviolett zeigen, die im Gebiet von 220—250 zu erwarten wäre. Es dürfte weder in normaler Weise Maleinsäure addieren, noch sich durch Natrium und Amylalkohol hydrieren lassen. Ein solches  $\Delta^{3-5}$ -Solatubien kann aber nur aus einem  $\Delta^5$ -Solatubin (IV) entstanden sein, da beim Solatubenon nachgewiesen wurde, daß ein  $\Delta^4$ -Solatubin nicht vorliegen kann.

Das Solatubien gibt eine positive Rosenheim-Reaktion, was auf die Konjugation der Doppelbindungen hinweist; nach den Untersuchungen von R. Schoenheimer und E. A. Evans<sup>13)</sup> geben nur solche Körper eine Violettfärbung mit Trichloressigsäure, die entweder konjugierte Doppelbindungen besitzen, oder wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Alkohole solche leicht mit dem Reagens zu bilden vermögen. Die Absorption des Solatubiens im Ultraviolett zeigt ein charakteristisches Maximum bei 228m $\mu$  von der Höhe log k~4.33.

<sup>14)</sup> Staveley u. Bergmann, Journ. organ. Chem. 1, 575 [1937].

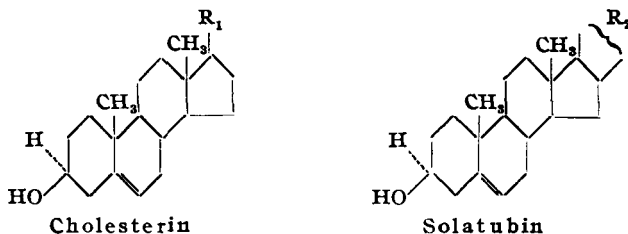
	konjug. Doppelbdg. in Ringen	Literatur	Lage des Maximums m $\mu$	Höhe (log K)
$\Delta^{3,4}$ -Cholestandien .....	1	<sup>14)</sup>	260	?
Ergosterin .....	1	B 69, 669	260—290	4.1
$\Delta^7$ -Dehydrocholesten .....	1	B 69, 669	260—290	4.03
Progesteron-enol-acetat .....	2	B 70, 2128	240	4.19
Testosteron-diacetat .....	2	B 70, 2128	240	4.25
Cholestenon-enol-acetat .....	2	B 70, 2128	240	4.22
Choladiensäure .....	2	H 241, 65	235	4.25
Dioxy-choladiensäure .....	2	H 241, 65	248	4.14
$\Delta^{3,5}$ -Cholestandien .....	2	<sup>14)</sup>	229—244	4.36
Solatubien .....	2	<sup>10)</sup>	228	4.33

Demnach sind die Doppelbindungen konjugiert und stehen in zwei Ringen; in Übereinstimmung damit addiert das Solatubin kein Maleinsäure-anhydrid — wenigstens nicht in normaler Weise — und läßt sich auch nicht mit Natrium und Amylalkohol hydrieren. Das Solatubin kann demnach nur die Formel VIII besitzen. Damit ist auch der Beweis geliefert, daß die Doppelbindung im Solatubin an C<sub>5-6</sub> stehen muß.

Bei der Betrachtung ähnlicher Verbindungen der Cholesterinreihe ergab sich die auffallende Tatsache, daß ein Wechsel in der Lage der Doppelbindung von C<sub>5-6</sub> nach C<sub>4-5</sub> oder die Hydrierung am C<sub>5</sub>-Atom eine Änderung in der Drehung von — nach + nach sich zog. Diese Wahrnehmung hatten schon H. E. Staveley und W. Bergmann<sup>14)</sup> gemacht und zur Beurteilung des  $\Delta^{3,5}$ - und des  $\Delta^{2,4}$  Cholestandiens herangezogen. Demnach sollten das  $\Delta^5$ -Solatubin und das  $\Delta^{3,5}$ -Solatubin linksdrehend sein, während das  $\Delta^4$ -Solatubenon und das durch Reduktion daraus entstandene Gemisch von *cis*- und *trans*- $\Delta^4$ -Solatubin rechts drehen müßten, was mit den experimentellen Tatsachen voll übereinstimmt. Das Solatubin und seine Derivate sind also nach diesen Untersuchungen und unter Benutzung der v. Auwers-Skitaschen Hydrierungsregel wie folgt einzuordnen:

	Literatur	Schmp.	Lage der Doppel- bin- dungen	Rosen- heim- Reaktion	Digi- tonin- fällung	Sterische Verhältnisse	Drehung [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
$\Delta^5$ -Cholesterin .....	Lettré-Inhoffen: Sterine	148.5 <sup>0</sup>	5	—	+	<i>cis</i>	—31.1
$\Delta^5$ -Solatubin .....	B. 66, 762	218 <sup>0</sup>	5	—	+	<i>cis</i>	—27.3
Cholestanol .....	Lettré-Inhoffen	142 <sup>0</sup>	—	—	+	<i>cis, trans</i>	+28.8
Solatubanol .....	B. 66, 762	222 <sup>0</sup>	—	—	+	<i>cis, trans</i>	+28.8
$\Delta^4$ -Cholestenon .....	Lettré-Inhoffen	80 <sup>0</sup>	4	—	—	—	+88.8
$\Delta^4$ -Solatubenon .....	Diese Arbeit	218 <sup>0</sup>	4	—	—	—	+152
$\Delta^{3,5}$ -Cholestandien .....	<sup>14)</sup>	80 <sup>0</sup>	3.5	+	—	—	—97.5
$\Delta^{3,5}$ -Solatubien .....	B. 66, 762	172 <sup>0</sup>	3.5	+	—	—	—186 —92.3
Cholestan .....	Lettré-Inhoffen	80 <sup>0</sup>	—	—	—	<i>trans</i>	+24.4
Solatuban .....	B. 66, 762	165 <sup>0</sup>	—	—	—	<i>trans</i>	+30.4
$\Delta^4$ -Cholesterin-Gemisch .....	<sup>13)</sup>	141 <sup>0</sup>	4	+	+	<i>cis, trans</i>	+83.9
$\Delta^4$ -Solatubin-Gemisch .....	Diese Arbeit	203 <sup>0</sup>	4	+	+	<i>cis, trans</i>	[ $\alpha$ ] <sub>Hg</sub> : +227.2
$\Delta^4$ -Cholesterin .....	<sup>13)</sup>	132 <sup>0</sup>	4	+	+	<i>cis</i>	+43.7
$\Delta^4$ -Solatubin .....	Diese Arbeit	204 <sup>0</sup>	—	+	+	<i>cis</i>	[ $\alpha$ ] <sub>Hg</sub> : +91.5

Die anderen *cis-trans*-Isomeren des Solatubins haben wir gleichfalls hergestellt. Darüber werde ich in Kürze in anderem Zusammenhang berichten. Diese Ergebnisse berechtigen zu dem Schluß, daß im Bau des N-freien Teils von Solatubin und dem Grundkörper des Cholesterins weitgehende Analogie auch der sterischen Verhältnisse herrschen muß.



#### Zusammenfassung.

1) Die *cis*-Stellung der OH-Gruppe am C<sub>3</sub>-Atom zu einer Methylgruppe am C<sub>10</sub>-Atom im Solatubin ist durch die Digitoninfällung und durch den positiven Ausfall der Hormonreaktion nach Zimmermann gegeben.

2) Es ist der Nachweis erbracht worden, daß das Solatubenon  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigt ist, und daß im Solatubin die beiden Doppelbindungen konjugiert in zwei Ringen stehen.

3) Bei der Bildung des Solatubenons verschiebt sich die Doppelbindung von  $\beta$ ,  $\gamma$ - zur  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung.

4) Durch Reduktion von  $\Delta^4$ -Solatubenon mit Aluminiumisopropylat entsteht ein Gemisch von  $\Delta^4$ -*cis*- und  $\Delta^4$ -*trans*-Solatubin. Es ist daraus das  $\Delta^4$ -*cis*-Solatubin dargestellt worden.

5) Alle bis jetzt dargestellten Solatubinderivate werden bezüglich der Lage der Doppelbindung und der sterischen Verhältnisse klassifiziert.

6) Die Verhältnisse sind dieselben wie in der Cholestanreihe, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß der Aufbau des N-freien Teils im Solatubin derselbe ist wie im Cholesterin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln, die dem Roche-Fonds entnommen sind.

#### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von E. Geyer und Ch. S. Shah.)

##### 1) $\Delta^4$ -Solatubenon.

$\Delta^4$ -Solatubenon wurde nach den Angaben von C. Schöpf und R. Herrmann (l. c.) bereitet. Es wurde abwechselnd aus Alkohol und Essigester umgelöst, bis der konstante Schmelzpunkt 216° (unkorr.) erreicht war.

24.974 mg Sbst. in 5 ccm Chloroform ( $l = 5$  cm):  $\alpha: +0.38^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19}: +152^\circ$ .

Hormonreaktion nach Zimmermann: Versetzt man 2 Tle. einer alkoholischen Lösung des Ketons mit je 1 Tl. einer 1-proz. alkoholischen *m*-Dinitro-benzol-Lösung und wäßriger 3-n. Kalilauge, so tritt nach kurzer Zeit eine schöne Violettfärbung auf.

Das Keton gibt keine Digitoninfällung; auch die Rosenheim-Reaktion ist negativ.

##### 2) Reduktion von $\Delta^4$ -Solatubenon.

1.5 g  $\Delta^4$ -Solatubenon wurden in 25 ccm trockenem Isopropylalkohol und 5 ccm absol. Benzol gelöst und nach Zugabe von 3 g Aluminiumisopropylat auf dem Wasserbade unter Verwendung von Methanol als

Kühlflüssigkeit erhitzt. Nach 6 Stdn. wurden der überschüss. Alkohol und das Benzol im Verlauf 1 Stde. bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Natronlauge versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt; nach dem Waschen wurde über Natriumsulfat getrocknet und dann abdestilliert. Der getrocknete Rückstand (1.5 g) lieferte aus Aceton Blättchen vom Schmp. 202—203° (unkorr.).

Rosenheim-Reaktion: Etwas Substanz mit 90-proz. Trichloressigsäure übergossen, ergibt eine starke Rot- bis Violettfärbung.

3.775, 3.560 mg Sbst.: 11.31, 10.67 mg CO<sub>2</sub>, 3.68, 3.48 mg H<sub>2</sub>O. — 4.179, 4.434 mg Sbst.: 0.143, 0.148 ccm N<sub>2</sub> (21°, 760 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>ON. Ber. C 81.54, H 10.91, N 3.53.

Gef. „ 81.71, 81.74, „ 10.91, 10.93, „ 3.72 3.87.

Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome: 6.189 mg Sbst.: 0.42 ccm Methan (19° 760 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>ON. Ber. V, (0° 760 mm) = 0.35 ccm CH<sub>4</sub>.

Gef. V, (0° 760 mm) = 0.388 ccm CH<sub>4</sub>.

9.856 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform (*l* = 5 cm): α: +0.56°; [α]<sub>D</sub><sup>17</sup>: +227.2°.

Digitoninfällung: 10.9 mg Sbst. wurden in 10 ccm absol. Alkohol heiß gelöst und mit 10 ccm einer heißen 1-proz. Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach 20-stdg. Stehenlassen wurde abgesaugt, getrocknet und gewogen.

10.9 mg Sbst.: 21.7 mg Digitonid. Ber. 44.61 mg.

### 3) Δ<sup>4</sup>-Solatubenol.

1 g des reduzierten Materials aus Versuch 2 wurde in 125 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2.4 g Digitonin in 150 ccm 96-proz. Alkohol versetzt. Nach 10-stdg. Stehenlassen wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet (2.4 g). Nach 1/2-stdg. Extraktion im Soxhlet mit absol. Äther wurde das Digitonid in 40 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 400 ccm absol. Äther versetzt; nach der Entfernung des Digitonins wurde der Äther mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, dann abdestilliert und das Alkaloid aus dem Pyridin mit Wasser gefällt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton kristallisierte das Δ<sup>4</sup>-Solatubin in schönen Nadeln vom Schmp. 203—204° (unkorr.). Die Rosenheim-Reaktion ist stark positiv.

3.785 3.530 mg Sbst.: 11.35, 10.59 mg CO<sub>2</sub>, 3.67, 3.445 mg H<sub>2</sub>O. — 5.707, 4.928 mg Sbst.: 0.185 ccm N<sub>2</sub> (22°, 758 mm), 0.162 ccm N<sub>2</sub> (21°, 758 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>ON. Ber. C 81.54, H 10.91, N 3.53.

Gef. „ 81.78, 81.82, „ 10.85, 10.92, „ 3.74, 3.81.

Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome: 5.880 mg Sbst.: 0.37 ccm Methan (19°, 759 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>ON. Ber. V (0°, 760 mm) = 0.33 ccm CH<sub>4</sub>.

Gef. V (0°, 760 mm) = 0.34 ccm CH<sub>4</sub>.

13.556 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform (*l* = 5 cm): α: +0.31°; [α]<sub>D</sub><sup>17</sup>: +91.5°.

Digitoninfällung: 9.2 mg Sbst. wurden in 10 ccm heißem absol. Alkohol gelöst und mit 10 ccm einer heißen 1-proz. Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach 16-stdg. Stehenlassen wurde abgesaugt, getrocknet und gewogen.

9.2 mg Sbst.: 42 mg Digitonid. Ber. 38.2 mg.

### 4) Acetyl-Δ<sup>4</sup>-solatubin.

50 mg Δ<sup>4</sup>-Solatubin wurden in etwas Pyridin gelöst und mit 0.5 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Ein-

gießen in Wasser wurde ammoniakalisch gemacht und der Niederschlag abfiltriert. Das Filter wurde im Vak. getrocknet und mit Aceton extrahiert; beim Einengen des Acetons kristallisierte das Acetylprodukt in feinen Nadeln. Ausbeute nach 2-maligem Umlösen aus Aceton 45 mg vom Schmp. 181—183° (unkorr.). Die Rosenheim-Reaktion ist stark positiv.

3.685, 3.000 mg Sbst.: 10.69, 8.68 mg CO<sub>2</sub>, 3.35, 2.70 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 79.20, H 10.32. Gef. C 79.11, 78.91, H 10.17, 10.07.

#### 5) Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf Δ<sup>3,5</sup>-Solatubien.

2 g Δ<sup>3,5</sup>-Solatubien und 1 g Maleinsäure-anhydrid wurden in etwa 10 ccm Xylol im Bombenrohr 8 Stdn. auf 135° erhitzt; der Rohrinhalt wurde nach dem Abkühlen auf dem Wasserbade im Vak. eingedampft. Die zähflüssige Masse wurde dann 4 Stdn. mit methylalkohol. Kalilauge verseift, im Vak. eingedampft und in viel Wasser gegossen. Die Suspension wurde im Schacherl extrahiert und dabei aus der Ätherlösung 270 mg Ausgangsmaterial wiedergewonnen; der unlösliche Teil wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die freie Säure wurde durch Erwärmen mit Essigsäure bereitet und mehrmals über das Natriumsalz gereinigt. Zuletzt blieb ein nur noch schwach gelblich gefärbtes Pulver, das trotz aller Bemühungen nicht kristallin zu erhalten war.

#### 6) Versuch der Hydrierung von Δ<sup>3,5</sup>-Solatubien mit Natrium und Amylalkohol.

Zu der Lösung von 2 g Natrium in 10 ccm siedendem Amylalkohol wurden im Verlauf von 3 Stdn. auf dem Sandbade eine Lösung von 410 mg Solatubien in 70 ccm Amylalkohol zugetropft. Nachdem etwa  $\frac{2}{3}$  der Lösung zugetropft waren, wurden noch 1.5 g Natrium eingetragen. Nach der Vereinigung beider Lösungen wurde noch 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Amyl durch Wasserdampfdestillation zerstört und der Amylalkohol übergetrieben. Dabei schied sich ein kristalliner, leicht gelb gefärbter Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet 400 mg wog. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Methanol wurden kleine weiße Nadeln vom Schmp. 172° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Δ<sup>3,5</sup>-Solatubien zeigte keine Depression.

Wenige mg mit Trichloressigsäure übergossen, zeigen eine blutrote Färbung.

3.760, 3.795 mg Sbst.: 11.76, 11.86 mg CO<sub>2</sub>, 3.56, 3.65 mg H<sub>2</sub>O. — 4.220, 4.280 mg Sbst.: 0.142 ccm N<sub>2</sub> (20°, 761 mm), 0.143 ccm N<sub>2</sub> (20°, 758 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>N. Ber. C 85.41, H 10.90, N 3.69.

Gef. „ 85.30, 85.23, „ 10.59, 10.76, „ 3.92, 3.88.

25.138 mg Sbst. in 5 ccm Chloroform (*l* = 5 ccm): α: —0.69; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>: —274.5°.

39.244 mg Sbst. in 5 ccm Chloroform (*l* = 5 ccm): α: —0.73°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup>: —186°.

### 36. Karl Burschkies: Über einige ungesättigte Ester der Chaulmoograsäure.

[Aus d. Chemotherapeut. Forschungsinstitut Georg-Speyer-Haus, Frankfurt a. Main.]  
(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

In den letzten Jahrzehnten hat sich gezeigt, daß die als unheilbar angesehene Lepra durch Öle beeinflußt und auch geheilt wird, die von Früchten der Flacourtiaceen stammen, die in Indien, Indochina und dem Malaiischen Archipel sowie am Amazonas und in Westafrika zu finden sind. F. B. Power und F. H. Gornall<sup>1)</sup>, die dieses Öl, Chaulmoograöl genannt, auf seine chemische Zusammensetzung untersuchten, isolierten daraus neben zahlreichen

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 85, 846, 838 [1904].