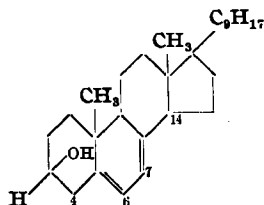


90. Adolf Windaus und Karl Buchholz: Notiz über Epi-ergosterin.

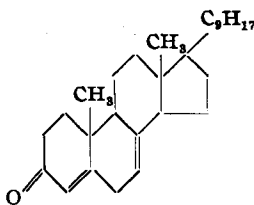
[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Februar 1938.)

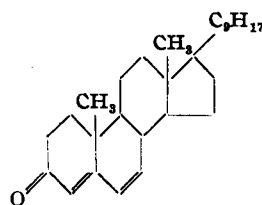
In seiner Doktor-dissertation, die von September 1934 bis April 1936 im Göttinger Chemischen Laboratorium angefertigt und 1936 gedruckt worden ist, beschreibt K. Dimroth die Darstellung eines Ergosterons aus Ergosterin; er geht dabei so vor, daß er das Ergosterin-maleinsäureanhydrid zu Ergosteron-maleinsäureanhydrid oxydiert und letzteres thermisch in seine Komponenten spaltet. Das so erhaltene Ergosteron absorbiert um etwa 50 m μ kurzwelliger als Ergosterin; es enthält also sicher nicht die Doppelbindungen in derselben Lage wie Ergosterin (I). Aus dem Spektrum kann man schließen, daß es sich beim Ergosteron um ein α , β -ungesättigtes Keton handelt; die eine Doppelbindung des Ergosterins ist also von C₅C₈ nach C₄C₅ gewandert genau wie beim Übergang des Cholesterins in Cholestenon, während die andere, ursprünglich zwischen C₇C₈ befindliche Doppelbindung entweder ihre Stellung beibehalten hat (Formel II) oder vielleicht auch nach C₈C₁₄ gewandert ist.



I. Ergosterin.



II. Ergosteron.



III. Iso-ergosteron.

Im Jahre 1937 hat dann Oppenauer¹⁾ das Ergosteron auf einem neuen Wege dargestellt, und zwar dadurch, daß er Ergosterin mit Aluminium-isobutylat und Aceton dehydriert hat. Dieses Ergosteron ist identisch mit dem von Dimroth zuerst erhaltenen Keton. Später haben dann F. Wetter und K. Dimroth²⁾ in einer Arbeit über die Hydrierung des Ergosterons kurz mitgeteilt, daß bei ihrer Darstellungsmethode für Ergosteron in geringer Menge ein Iso-ergosteron entsteht, in dem auf Grund des Absorptionsspektrums zwei Doppelbindungen in Konjugation zur Ketogruppe angenommen werden (III). Hr. Wetter hat übrigens die Einwirkung von Aluminium-isopropylat auf das Iso-ergosteron untersucht³⁾.

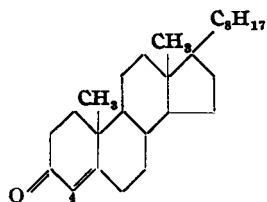
Inzwischen ist eine Arbeit von R. E. Marker, O. Kamm, J. F. Laucius und Th. S. Oakland erschienen⁴⁾, in der die Darstellung des Epi-ergosterins aus Oppenauers Ergosteron nach der Methode von Meerwein und Ponn-dorf beschrieben wird. Die Angabe der amerikanischen Forscher hat uns überrascht; denn da das Ergosteron die Doppelbindungen in anderer Anordnung enthält als Ergosterin, ist es von vornherein nicht wahrscheinlich, daß es sich mit Aluminium-isopropylat zu Ergosterin und Epi-ergosterin hydrieren läßt. Jedenfalls haben R. Schönheimer und E. A. Evans jr.⁵⁾ gezeigt, daß das Cholestenon (IV) bei der Hydrierung mit Aluminium-isopropylat

1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 137 [1937].2) B. **70**, 1665 [1937].

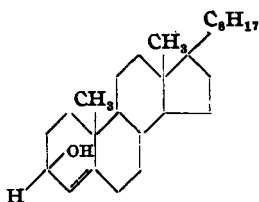
3) unveröffentlicht.

4) Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1840 [1937].5) Journ. biol. Chem. **114**, 567 [1936].

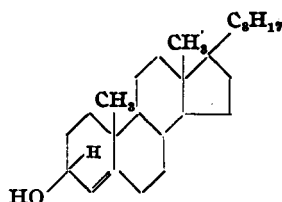
nicht Cholesterin und Epi-cholesterin, sondern Allo-cholesterin (V) und Epi-allo-cholesterin (VI) liefert.



IV. Cholestenon.



V. Allo-cholesterin.

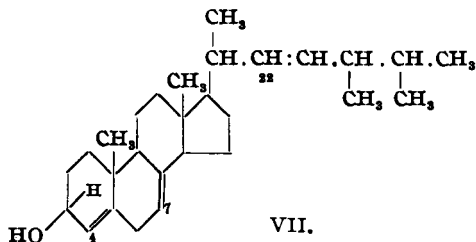


VI. Epi-allo-cholesterin.

Genau vergleichbar sind die beiden Reaktionen allerdings nicht, da das Ergosteron (II) eine zweite Doppelbindung vermutlich zwischen C₇ und C₉ enthält, die vielleicht eine Wanderung der Doppelbindung C₄C₅ in die konjugierte Stellung C₅C₆ bedingen könnte.

Zur Entscheidung der Frage, ob es sich bei dem „Epi-ergosterin“ wirklich um das Epi-Derivat des Ergosterins handelt oder nicht, haben wir die Ergebnisse der amerikanischen Forscher nachgeprüft.

Es hat sich dabei herausgestellt, daß das von ihnen beschriebene Epi-ergosterin (Schmp. 152°) die Doppelbindungen sicher nicht in derselben Lage enthält wie das Ergosterin; das wirkliche Epi-ergosterin würde praktisch dasselbe Absorptionsspektrum besitzen wie Ergosterin; der aus dem Ergosteron erhaltene Epi-alkohol zeigt in reinem Zustande überhaupt keine Absorption zwischen 240—300 m μ und enthält also keine konjugierten Doppelbindungen; wahrscheinlich handelt es sich um ein $\Delta^{4,7,22}$ -Ergostatrien-ol-(3) von der Formel VII.



VII.

Daß unser Epi-alkohol VII mit dem Epi-ergosterin von Marker u. a. identisch ist, ergibt sich daraus, daß die beiden auf demselben Wege dargestellten Verbindungen denselben Schmelzpunkt 152° besitzen und Acetyl-derivate geben, die ebenfalls gleich schmelzen (126—127°); in der optischen Drehung der Alkohole ist allerdings ein kleiner Unterschied vorhanden.

In dem rohen $\Delta^{4,7,22}$ -Epi-ergostatrien-ol-(3) ist übrigens, wie sich aus dem Absorptionsspektrum ergibt, ein geringer Prozentgehalt (etwa 2%) an wirklichem Epi-ergosterin vorhanden.

Neben dem Epi-Derivat entsteht bei der Behandlung des Ergosterons mit Aluminium-isopropylat erwartungsgemäß auch ein mit Digitonin fällbarer Anteil. In diesem finden sich, wie die Messung des Absorptionsspektrums erkennen läßt, einige Prozente Ergosterin; wir haben dieses Ergosterin durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus dem Reaktionsgemisch isolieren können.

Es scheint, daß die amerikanischen Forscher größere Mengen Ergosterin gefunden haben als wir. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß das nach Oppenauer dargestellte Ergosteron noch Ergosterin enthalten kann, und daß für die Reinheit des Ergosterons weniger der Schmelzpunkt als die optische Drehung charakteristisch ist. Die für Ergosteron in der Literatur angegebene optische Drehung von $[\alpha]_D$: -15.7° könnte einem Gehalt von etwa 12% Ergosterin im rohen Ergosteron entsprechen⁶⁾. Bei der Hydrierung eines solchen Materials würde man natürlich beträchtliche Mengen Ergosterin in dem Reaktionsprodukt auffinden.

$\Delta^{4,7,22}$ -Ergostatrien-ol-(3): Darstellung nach den Angaben der amerikanischen Forscher. Schmp. 152° .

5.154 mg Sbst.: 16.065 mg CO_2 , 5.080 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$. Ber. C 84.74, H 11.20. Gef. C 85.01, H 11.04.

24.8 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : $+0.47^\circ$, $[\alpha]_D^{25}$: $+37.9^\circ$.

Marker u. a. geben für $[\alpha]_D^{25}$: $+50^\circ$ an.

Acetat: Schmp. $126-127^\circ$.

5.467 mg Sbst.; 16.440 mg CO_2 , 5.090 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$. Ber. C 82.12, H 10.56. Gef. C 82.01, H 10.42.

26.8 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : $+1.24^\circ$, $[\alpha]_D^{18}$: $+92.5^\circ$.

m-Dinitro-benzoat: Farblose Tafeln, Schmp. $164-165^\circ$.

5.213 mg Sbst.: 13.544 mg CO_2 , 3.600 mg H_2O . — 3.456 mg Sbst.: 0.144 ccm N_2 (17.5° , 760 mm).

$\text{C}_{85}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 71.14, H 7.85, N 4.74. Gef. C 70.86, H 7.73, N 4.89.

Der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, und der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, danken wir vielmals für das uns zur Verfügung gestellte Ergosterin.

91. Bogusław Bobrański: Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Chinolinoxyd.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Lwów (Polen).]

(Eingegangen am 2. Februar 1938.)

Das Verhalten von Chinolinoxyd gegen Sulfurylchlorid wurde von J. Meisenheimer¹⁾ studiert, der als einziges Umsetzungsprodukt 4-Chlorchinolin isoliert hatte. Dieselbe Reaktion wurde zur Darstellung von 4-Chlorchinolin, das bei einer der vorangehenden Arbeiten notwendig war²⁾, mehrmals ausgeführt, wobei aber, abweichend von der Arbeitsweise Meisenheimers, das Chlorchinolin direkt aus dem mit Wasser versetzten und alkalisierten Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation isoliert wurde. Schon bei Zugabe von wenig Wasser zu dem rohen Reaktionsprodukt (das aus dem Chlorhydrat des 4-Chlorchinolins bestehen sollte) schied sich ein gelbliches Öl aus, dessen Menge mit wachsender Verdünnung stieg. Dies war deshalb auffallend, weil das 4-Chlorchinolin in mäßig verdünnten Säuren klar löslich

⁶⁾ Für reines Ergosteron ist $[\alpha]_D^{25}$: -0.52° , für Ergosterin $[\alpha]_D^{25}$: -131° .

¹⁾ B. 59, 1852 [1926].

²⁾ B. Bobrański, B. 69, 1113—1117 [1936].