

Persäure verbraucht. Die Lösung wird mit 50-proz. Kalilauge durchgeschüttelt, vom ausgeschiedenen Kaliumbenzoat abfiltriert, getrocknet und das gebildete 2- β -Phenäthyl-cyclohexen-oxyd durch Vak.-Destillation gereinigt. Sdp.₁₂ 152°; Ausb. quantitativ.

Das Oxyd wird mit dem gleichen Gewichtsteil konz. Salzsäure in dem 5-fachen Volumen Methanol einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das entstandene 2- β -Phenäthyl-cyclohexanon wird durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt, in Äther aufgenommen und durch Destillation im Vak. gereinigt. Sdp.₁₂ 174°; Ausb. 60% d. Th. Das Semicarbazon schmilzt bei 180° und gibt mit dem Vergleichs-Semicarbazon eines nach Bardhan und Sengupta dargestellten Präparates (Schmp. 180°) keine Schmp.-Depression.

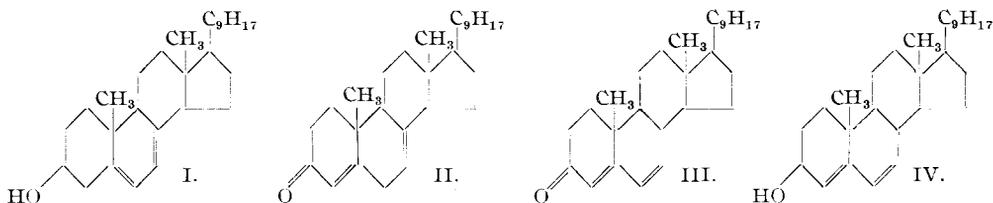
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung meiner Arbeiten.

218. Bernhard Güntzel: Über die Hydrierung des Iso-ergosterons.

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

(Eingegangen am 23. Mai 1939.)

Bei der Dehydrierung des Ergosterins (I) nach Dimroth-Wetter¹⁾ oder nach Oppenauer²⁾ entsteht ein Ergosteron, dem die Formel II zugeschrieben worden ist. Bei der Behandlung des Ergosterons mit alkoholischer Salzsäure lagert es sich zu einem Iso-ergosteron um, das nach seinem Spektrum 2 konjugierte Doppelbindungen in Nachbarschaft zur Ketogruppe besitzen muß und demnach vermutlich der Formel III entspricht³⁾.



Wie Windaus und Buchholz kürzlich mitgeteilt haben, erhält man bei der Hydrierung des Ergosterons ein Gemisch von Allo-ergosterin, Epi-allo-ergosterin neben ziemlich wenig Ergosterin und sehr wenig Epi-ergosterin⁴⁾. Im Anschluß an diese Versuche haben wir auch das Iso-ergosteron nach Meerwein-Ponndorf hydriert; wir haben gefunden, daß hierbei kein Ergosterin oder Epi-ergosterin, sondern ein Alkohol mit einem Absorptionsmaximum bei 240 $m\mu$, den wir als 4,6,22-Ergostatrien-ol-(3) von der Formel IV auffassen. Bei den zahlreichen Versuchen, das Ergosterin selbst zu isomerisieren, ist dieser Alkohol nicht erhalten worden. Er ist mit Digitonin fällbar; in kleiner Menge entsteht daneben auch das nicht fällbare Epi-Derivat, das noch nicht weiter charakterisiert worden ist.

Beschreibung der Versuche.

1.8 g Iso-ergosteron werden mit 4 g Aluminiumisopropylat und 50 ccm wasserfreiem Isopropylalkohol 7 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt; das in der üblichen Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt wird in einem mit

¹⁾ B. **70**, 1665 [1937].

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

³⁾ B. **70**, 1667 [1937].

⁴⁾ B. **72**, 597 [1939].

Digitonin fällbaren und einen nicht fällbaren Anteil zerlegt. Der nicht fällbare Anteil, der das Epi-Derivat enthält, ist noch nicht ausführlich untersucht worden, der fällbare Anteil enthält das 4.6.22-Ergostatrien-ol-(3) als Digitonid; dieses wird nach der Methode von Schönheimer mit Pyridin und absol. Äther zerlegt. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man einen Rückstand, der aus Aceton-Wasser in groben farblosen Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt dieser krystallwasserhaltigen Nadeln liegt zwischen 125 und 128°. Bei der Analyse findet man zu niedrige Werte für Kohlenstoff.

15.6 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm. α_D : -0.75° .
 $[\alpha]_D^{20}$: -96.2° .

Das Spektrum zeigt nebenstehende Abbildung. Das Acetylderivat, mit Essigsäure-anhydrid-Pyridin erhalten, krystallisiert aus Aceton in farblosen weichen Nadeln vom Schmp. 106°; es gibt richtige Analysenzahlen.

12.8 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm. α_D : -0.76 .
 $[\alpha]_D^{20}$: -118.8° . — 5.089 mg Sbst.: 15.300 mg CO₂, 4.870 mg H₂O.

C₃₀H₄₆O₂. Ber. C 82.12, H 10.58. Gef. C 82.00, H 10.71.

Der aus dem Acetat bei der Verseifung erhaltene Alkohol besitzt dieselben physikalischen Eigenschaften wie der direkt erhaltene.

Das *m*-Dinitro-benzoat bildet hellgelbe Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol bei 124° schmelzen.

23.1 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm. α_D : -1.38° .
 $[\alpha]_D^{20}$: -119.5° . — 4.312 mg Sbst.: 11.245 mg CO₂, 3.030 mg H₂O. — 2.823 mg Sbst.: 0.118 ccm N₂ (19.5°, 754 mm).

C₃₅H₄₆O₆N₂. Ber. C 71.14, H 7.85, N 4.75.
 Gef. C 71.13, H 7.86, N 4.84.

Acetat des Δ 4.6.22-Ergostatrien-ols-(3)

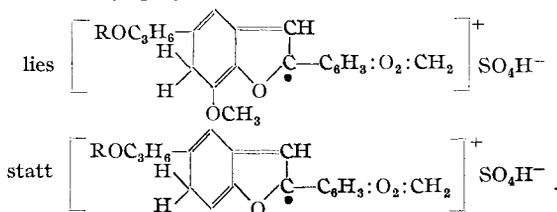
$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I}$$

$c = \frac{\text{Mol}}{l}$; d in cm;
 gem. in Äther

Hrn. Prof. Dr. A. Windaus bin ich für die Leitung und Unterstützung dieser Versuche zu großem Dank verpflichtet.

Berichtigungen.

Jahrg. 72 [1939], Heft 2, S. 370. 8. Zeile v. o. lies „4-Methyl-guajacol (XI. R = -H)“ statt „4-Methyl-guajacol (XI)“. Ebenda, S. 371, Formel XXI



Ebenda, S. 451, sind in dem Satz der 16. Zeile v. o. die Zahlen unrichtig. Der Satz lautet richtig: So folgt für $k_1 \lambda_2$ und $k_2 \lambda_1$ des Äthylisopropyläthers 1.83×10^{-11} und 1.32×10^{-10} . Auf S. 452 derselben Arbeit soll das letzte Wort der 13. Zeile v. o. statt „fand“ richtig „hat“ heißen.