

Wasser versetzt und unter Rühren erkalten gelassen. Nach Erstarren des Hexylsulfanilids wurde filtriert, gewaschen und getrocknet: 31.0 g *N-n*-Hexyl-*p*-toluolsulfanilid (93.7% d. Th.; Schmp. 67–68° aus Petroläther-Benzol). Durch Ansäuern des Filtrats konnten 1.3 g nicht umgesetztes Sulfanilid (Schmp. 103°; 5.2% des Einsatzes) rückgewonnen werden.

14 g des so gewonnenen *N-n*-Hexyl-*p*-toluolsulfanilids (0.042 Mol) wurden in 100 ccm Essigsäure gelöst, mit einer Lösung von 9 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0.04 Mol) in 40 ccm konz. Salzsäure versetzt und 4 Stdn. zum Sieden erhitzt (Flüssigkeitstemp. 108°). Anschließend wurde mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat 0.4 g *p*-Thiokresol (7.7% d. Th.; Schmp. 43°) isoliert; aus dem Rückstand wurde das nicht gespaltene Hexylsulfanilid durch Filtration entfernt (1.7 g; 12.1% d. Einsatzes; Schmp. 67°) und das Filtrat nach dem Alkalisieren mit NaOH ausgeäthert. Die ausgefällte Zinnsäure hielt hartnäckig Hexylanilin zurück, so daß sich die Methode besser für wasserdampf-flüchtige Amine eignet. Nach Abdampfen des Äthers gingen beim Sdp.₁₁ 138° 4.6 g *N-n*-Hexylanilin über (61.8% d. Th.).

Die Versuche der Tafel 5 wurden analog durchgeführt, die Basen jedoch zunächst durch Wasserdampf-Destillation aus dem alkalisierten Reaktionsgemisch entfernt.

Tafel 5. Spaltung von *p*-Toluolsulfamiden mit Zinn(II)-chlorid

<i>p</i> -Toluolsulfamid	Einsatzmengen			Essig-säure ccm	SnCl_2 Mol	Reaktions-		Produkte% d. Th.	
	Mol	konz. HCl ccm	Zeit Stdn.			Temp. °C	Amin	<i>p</i> -Thio-kresol	
Sulfanilid	0.03	15	100	0.03	4				
Methylanilid	0.04	40	90	0.04	5	108	96.0	8.0	
Äthylanilid	0.04	60	100	0.1	4	108	83.1	27.8	
<i>n</i> -Hexyl-anilid.....	0.042	40	100	0.04	4	108	61.8	7.7	

*) 89% des Sulfanilids wurden wiedergewonnen.

206. Peter Feit: Notiz über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dehydro-ergosterylbenzoat-peroxyd*)

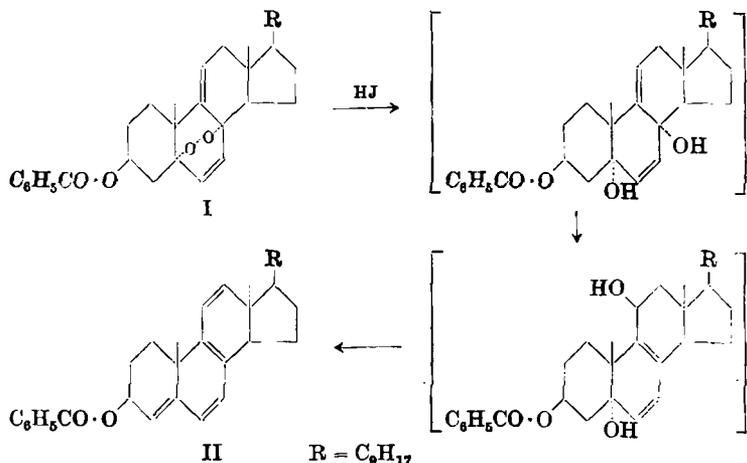
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 15. Juli 1953)

Die Bildung des $\Delta^{4.6.8.11.22}$ -Ergostapentaen-3 β -ol-benzoats bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dehydro-ergosterylbenzoat-peroxyd sowie die analoge Reaktion am Bisdehydro-cholesterylbenzoat-peroxyd wird beschrieben.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die ätherische Lösung des Dehydro-ergosterylbenzoat-peroxyds (I) in Gegenwart von Eisessig entsteht ein Reaktionsprodukt, welches seiner UV-Absorption und seiner Analyse nach als das $\Delta^{4.6.8.11.22}$ -Ergostapentaen-3 β -ol-benzoat (II) angesehen werden darf. Das Pentaen zeigt im UV-Absorptionsspektrum Maxima bei 251, 260 und 355 m μ , wenn von der allen Benzoaten eigenen Absorption bei 227 bis 229 m μ und (geringen Absorption) bei 280 m μ abgesehen wird. Als Er-

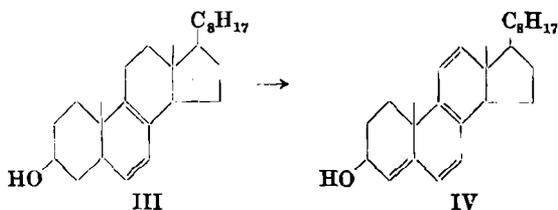
*) Untersuchungen an Steroiden XXXVIII. Mitteil.; XXXVII. Mitteil.: Chem. Ber. 86, 116 [1953].

klärung für die vorliegende Reaktion kann angenommen werden, daß nach reduktiver Öffnung der Peroxyd-Brücke eine Allylumlagerung und anschließend zweifache Wasserabspaltung erfolgt. Die Zwischenstufen konnten nicht gefaßt werden.



Das in voluminösen, weißen Nadeln kristallisierende Pentaen II ist in Äther, Aceton und Alkohol äußerst schwer löslich, leicht in Chloroform, worin es aber unter Gelbfärbung zersetzt wird; diese Zersetzung ist auch am Rückgang der optischen Drehung zu verfolgen. Auch in äußerst verdünnt ätherischer Lösung ist das Pentaen nur mäßig beständig, was nach eintägigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur am Absorptionsrückgang des Hauptmaximums und am Auftreten zweier neuer Maxima bei 340–341 und 370–371 m μ erkennbar wird. Ein Schmelzpunkt kann wegen der eintretenden Zersetzung bei höheren Temperaturen nicht genommen werden.

Windaus¹⁾ hat nach der Dehydrierung des $\Delta^{6,8}$ -Cholestadien-3 β -ols (III) mit Quecksilber(II)-acetat aus den Mutterlaugen als Nebenprodukt ein *m*-Dinitro-benzoat isoliert, das im UV eine Absorption bei 355 m μ zeigt ($\epsilon = 13500$ für den äußerst luftempfindlichen Alkohol) und das von den Autoren auf



Grund des Spektrums und der Bildungsweise als $\Delta^{4,6,8,11}$ -Cholestatetraenol(IV) angesprochen wird. Beide Ergebnisse erhärten die von Windaus angenommene Konstitution.

Die beschriebene Reaktion mit Jodwasserstoffsäure gelang ebenfalls am Dehydro-ergosteryl-*m*-dinitro-benzoat-peroxyd und am Bisdehydro-cholesterylbenzoat-peroxyd, jedoch muß in allen Fällen offen gelassen werden, ob

¹⁾ A. Windaus, U. Riemann u. G. Zühlsdorff, Liebigs Ann. Chem. 552, 135 [1942].

infolge der Empfindlichkeit der Stoffe bereits das Maximum der Extinktion erreicht wurde. Das Ergostapentaen-*m*-dinitro-benzoat ist beständiger als das entsprechende Benzoat. Hier wurde nach mehrtägigem Stehen einer verdünnt ätherischen wie auch benzolischen Lösung kein Extinktionsrückgang des Hauptmaximums beobachtet. Ein Vergleich in der Cholesterin-Reihe mit dem Windausschen $\Delta^{4.6.8.11}$ -Cholestatetraenol-(3) war mir aus Mangel an $\Delta^{6.9}$ -Cholestadien-ol-(3) nicht möglich.

Beschreibung der Versuche²⁾

$\Delta^{4.6.8.11.22}$ -Ergostapentaen-3 β -ol-benzoat(II): 0.499 g Dehydro-ergosterylbenzoat-peroxyd(I) wurden in 40 ccm Äther gelöst, 0.5 ccm Eisessig zugesetzt und sofort bei 10° die berechnete Menge an konz. Jodwasserstoffsäure in 40 ccm Äther zugegeben; es wurde mehrmals umgeschüttelt. Nach einer halben Stde. wurde der Äther auf 250 ccm verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat-Lösung entfernt. Nach Klären der mit Natriumcarbonat und Wasser neutral gewaschenen Ätherschicht mit Natriumsulfat wurde i. Vak. auf 35 ccm eingengt und das Pentaenbenzoat II mit der gleichen Menge Methanol gefällt: 0.242 g Rohprodukt; $\epsilon_{355} = 16250$. Es wurde mehrmals aus warmem Äther + Methanol umgefällt und nach Stehen im Kühlschrank abgesaugt. Ausb. 0.075 g an analysenreinem Pentaenbenzoat als voluminöse, samtartige, weiße Nadeln.

$C_{35}H_{44}O_2$ (496.7) Ber. C 84.63 H 8.93 Gef. C 84.63 H 9.21

UV-Absorption: λ_{max} 226, 227 $m\mu$, $\epsilon = 21600$; λ_{max} 251 $m\mu$, $\epsilon = 9500$; λ_{max} 260 $m\mu$, $\epsilon = 8650$; λ_{max} 355 $m\mu$, $\epsilon = 17250$ (Äther). $[\alpha]_D^{20}$: $-239 \pm 3^\circ$ ($c = 0.9$ in Chloroform).

$\Delta^{4.6.8.11.22}$ -Ergostapentaen-3 β -ol-*m*-dinitro-benzoat (II; $C_6H_3(NO_2)_2$ statt C_6H_5): 0.5 g Dehydro-ergosteryl-*m*-dinitro-benzoat-peroxyd wurden in 50 ccm Äther aufgeschlämmt und mit 2 ccm Eisessig und 0.3 ccm konz. Jodwasserstoffsäure (d 1.96) 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 50 ccm Methanol zugesetzt und die Fällung abfiltriert (0.34 g). Das Rohprodukt wurde in ungefähr 30 ccm Benzol gelöst und aus der hellgelben Lösung der Pentaenester mit ungefähr 60 ccm Äther gefällt. Der tiefrote Niederschlag wurde nach Stehenlassen im Kühlschrank abgesaugt und mit wenig kaltem Äther gewaschen, wodurch eine Farbaufhellung erreicht wurde; Ausb. 0.23 g vom Schmp. (Kofler-Heizbank) 232–234°; $\epsilon_{355} = 16300$. Die Umfällung wurde zweimal wiederholt und 0.12 g Pentaenester vom Schmp. (Kofler-Heizbank) 238° (Zers.) erhalten.

$C_{35}H_{42}O_6N_2$ (586.7) Ber. C 71.64 H 7.22 N 4.78

Gef. C 71.45, 71.44 H 7.24, 7.25 N 4.73, 4.77

UV-Absorption: λ_{max} 355 $m\mu$, $\epsilon = 16600$ (Äther).

Die Absorptionskurve des UV-Spektrums zeigt den gleichen Verlauf, der auch beim Benzoat beobachtet worden war. Die Maxima bei 251 und 260 $m\mu$ sind jedoch von der Absorption der Dinitrobenzoylgruppe weitgehend überdeckt, so daß neben einer deutlichen Unstetigkeit nur zwei geringe Maxima bei 251 und 258 $m\mu$ zu beobachten sind.

$\Delta^{4.6.8.11}$ -Cholestatetraen-3 β -ol-benzoat: 0.3 g Bisdehydro-cholesterylbenzoat-peroxyd wurden in 8 ccm Äther gelöst, 1 ccm Eisessig zugesetzt und langsam unter Umschütteln 0.15 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.96) eingetropt (30% Überschuß). Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 Stdn. geschüttelt, mit Äther verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit verd. Thiosulfat-Lösung entfernt; der Verbrauch an Thiosulfat entsprach der theoretisch entstehenden Menge Jod. Die alkalisch und neutral gewaschene Ätherschicht wurde nach Klären mit Natriumsulfat i. Vak. zur Trockne eingengt. Es wurde aus Äther umkristallisiert und aus Äther+Methanol umgefällt: 0.029 g Tetraenester; nadelige, watteartige Kristalle. Schmp. 134–136° (Zers. unter Rotfärbung).

$C_{34}H_{44}O_2$ (484.7) Ber. C 84.25 H 9.15 Gef. C 84.08 H 9.09

UV-Absorption: λ_{max} 229 $m\mu$, $\epsilon = 19100$; λ_{max} 251 $m\mu$, $\epsilon = 9075$; λ_{max} 260 $m\mu$, $\epsilon = 7850$; λ_{max} 355 $m\mu$, $\epsilon = 15450$ (Äther).

²⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.