

Kondensationen von Chlorameisensäure-cholesterylester mit Alkoholen und Phenolen

Von

ERWIN SCHADENDORFF und AUGUST VERDINO

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingelangt am 16. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1935)

Chlorameisensäure-cholesterylester kondensiert ohne Schwierigkeiten mit Aminen verschiedener Körperklassen¹. Fast ebenso leicht gelingt die Kupplung des Esters mit Alkoholen und Phenolen zu gemischten Kohlensäureestern des Cholesterins.

Bereits im Jahre 1863 beschrieb BUTLEROW² die Kondensation von Chlorameisensäure-äthylester mit Äthylalkohol. SCHREINER³ kondensierte Chlorameisensäure-methyl- und -äthylester durch Behandeln mit Natriummethylat oder Natriumäthylat. Eine Reihe von anderen Autoren stellte noch eine ganze Anzahl von organischen einfachen und gemischten Kohlensäureestern aliphatischer und aromatischer Natur her. Die Umsetzung von chlorameisensäuren Alkylen mit Cholesterin führte zuerst DÄUMER⁴ durch. Er bespricht in einer mineralogisch-chemischen Arbeit die Herstellung einer Reihe von Kohlensäureestern des Cholesterins. Außer einer großen Anzahl von Karbonaten des Cholesterins mit Alkoholen beschrieb er die Darstellung von Phenyl-kohlensäure-cholesterylester und von Kohlensäure-dicholesterylester. Seine Darstellung des Kohlensäure-dicholesterylesters und auch des Phenyl-kohlensäure-cholesterylesters weicht von unserer Darstellung ab, indem er den Chlorameisensäure-äthylester in Gegenwart von Pyridin mit Cholesterin kondensierte.

D. VORLÄNDER und M. E. HUTH⁵ prüften die pleochroitischen kristallinisch-flüssigen Körper, unter anderem den Äthyl-kohlensäure-cholesterylester. M. BORN⁶ untersuchte die flüssigen Kristalle des Kohlensäure-di-cholesterylesters.

Im Anschlusse an unsere Kondensationen des Chlorameisensäure-cholesterylesters mit Aminen und mit Arsanilsäuren versuch-

¹ Monatsh. Chem. 65, 1934, S. 141, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 493.

² Chem. Centr. 1863, S. 489.

³ J. prakt. Chem. [2] 22, S. 353.

⁴ Dissertation, Halle a. d. Saale 1912. Die Dissertationsarbeit von DÄUMER wurde leider nicht veröffentlicht, und wir erlangten erst nach Beendigung dieser Arbeit Kenntnis von ihr.

⁵ Z. physikal. Chem. 83, 1913, S. 723.

⁶ Ann. Physik, 55, 1918, S. 177.

ten wir den Ester auch mit Alkoholen und Phenolen in Reaktion zu bringen. Hierbei kondensierten wir den Chlorameisensäure-cholesterylester mit Alkoholen und Phenolen, entweder in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium oder in benzolischer Lösung mit Pyridin. Beide Verfahren führten mit guten Ausbeuten zu den gesuchten Kohlensäureestern. Im Gegensatz zu den aliphatischen Aminen war die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes zwischen den Alkoholen und dem Ester sehr groß. *Äthylalkohol* kondensierte spontan mit dem Ester, so daß sich bei geringster Verunreinigung des Äthers mit Äthylalkohol oder Natriumäthylat neben dem eigentlichen Reaktionsprodukt immer Äthyl-kohlensäure-cholesterylester bildet.

Auch *Phenol*, *Brenzkatechin*, *Resorzin* und *Hydrochinon* kuppelten in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium als Kondensationsmittel rasch und in guter Ausbeute, während die Kondensationsprodukte mit *Pyrogallol* und *Phlorogluzin* zwar auch auf diesem Wege, aber nur in geringerer Ausbeute zu erhalten waren. Es entstanden hierbei Di- und Trikohlenensäure-cholesterylester. Von den *Kresolen* war mit Natrium in ätherischer Lösung nur die *p*-Verbindung rein zu erhalten, während die *m*-Verbindung nur aus benzolischer Lösung mit Pyridin als Kondensationsmittel darzustellen war. Die *o*-Verbindung war weder mit Natrium noch mit Pyridin als Kondensationsmittel mit Chlorameisensäure-cholesterylester zu kuppeln.

Ferner kondensierten wir *Salizylsäure-methylester* und *Salizylsäure-phenylester* in ätherischer Lösung mit Natrium, die leicht in Reaktion traten. Die Kondensation der Oxy-benzoensäuren gelang weder in ätherischer Lösung mit Natrium noch in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Pyridin. Die freie Karboxylgruppe verhindert anscheinend die Reaktion, bei Anwesenheit von Natrium wohl infolge der Unlöslichkeit des entsprechenden Natriumsalzes.

Die Kupplung von *p*- und *m*-*Nitrophenol* vollzog sich nur bei Anwesenheit von Pyridin, während die *o*-Verbindung überhaupt nicht in Reaktion zu bringen war. Von halogenhaltigen Phenolen verwendeten wir *Tribromphenol* und von Aldehyden *p*-*Oxy-benzaldehyd*. Beide kuppelten leicht bei Gegenwart von Pyridin.

Mit α - und β -*Naphthol* war bei der Kondensation gute Ausbeute zu erzielen. Auch *p*-*Oxy-azobenzol* reagierte bei Anwesenheit von Natrium. Der Kohlensäureester des Cholesterins war

aus dem Chlorameisensäure-cholesterylester und *Cholesterin* in ätherischer Lösung mit Natrium leicht in 45%iger Ausbeute zu erhalten, in besserer Ausbeute aber mit Pyridin in benzolischer Lösung. Es empfiehlt sich die Anwendung von analysenreinen Präparaten, da sonst die Ausbeuten viel geringer sind. *p-Oxyphenyl-cholesteryl-karbaminsäure*, ein kürzlich beschriebenes Kondensationsprodukt des Chlorameisensäure-cholesterylesters mit *p*-Aminophenol⁷, reagierte unter Verwendung von Natrium leicht mit dem Ester.

Wie bei den Kupplungen des Chlorameisensäureesters mit Aminen machten wir auch bei den Phenolen die Beobachtung, daß stark saure Gruppen die Kondensation verlangsamten bzw. sogar verhindern. Eine Veresterung der sauren Gruppe hebt diese Eigenschaften vollkommen auf. Ähnlich den Aminen nimmt die Reaktionsfähigkeit von der *p*- über die *m*- zur *o*-Verbindung sehr stark ab, so daß die *o*-substituierten Produkte zum Teil gar nicht in Reaktion gebracht werden konnten. Pyridin ist überall dort anzuwenden, wo mit Natrium in ätherischer Lösung große Reaktionsträgheit zu beobachten ist.

Die Kohlensäure-cholesterylester sind in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Wasser unlöslich und leicht zur Kristallisation zu bringen. Sie sind ziemlich beständig; durch Kochen mit starker alkoholischer Lauge werden sie zerlegt, und es kann in allen Fällen Cholesterin erhalten werden; Eisessig wirkt hingegen nicht spaltend.

Einige Kohlensäure-cholesterylester bilden beim Schmelzen flüssige Kristalle, so Äthyl-kohlensäure-cholesterylester, Phenyl-1, 2, 3-tri-[kohlensäure-cholesterylester], Phenyl-1, 3, 5-tri-[kohlensäure-cholesterylester], *p*-Benzaldehyd-kohlensäure-cholesterylester, 1-Nitro-phenyl-4-[kohlensäure-cholesterylester], α - und β -Naphthyl-kohlensäure-cholesterylester, Azobenzol-*p*-kohlensäure-cholesterylester und Kohlensäure-di-cholesterylester.

Experimenteller Teil.

Äthyl-kohlensäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0.5 cm³ Alkohol, einer Messerspitze Diphenylamin und einem Stück Natrium versetzt. Es tritt eine sehr starke Re-

⁷ Monatsh. Chem, 65, 1934, S. 141, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 493.

aktion mit Wärmetönung ein. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert aus Alkohol bzw. Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 83°. Die flüssigen Kristalle werden bei 104° klar. Er ist löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Äther.

3·410 mg Substanz gaben 9·79 mg CO₂ und 3·31 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₅₀O₃: C 78·53, H 10·99%.

Gef.: C 78·30, H 10·84%.

Phenyl-kohlensäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm³ Äther gelöst, mit 0·5 g Phenol und einem kleinen Stück Natrium versetzt. Die Reaktion tritt sofort ein. Nach Zugabe eines Überschusses von Äther wird filtriert und der Äther abdestilliert. Aus Azeton umkristallisiert, Nadeln vom Schmelzpunkt 123°. Der Körper läßt sich ebenfalls aus Chloroform-Alkohol umkristallisieren. Der Ester ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Azeton, Benzol und Chloroform.

5·324 mg Substanz gaben 15·70 mg CO₂ und 4·63 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₃: C 80·57, H 9·95%.

Gef.: C 80·43, H 9·73%.

Phenyl-1,2-di-[kohlensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm³ Äther gelöst und mit 0·22 g Brenzkatechin und einem kleinen Stück Natrium versetzt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert unter Zugabe eines Überschusses von Äther und destilliert den Äther ab. Aus Benzol-Alkohol kristallisieren Blättchen vom Schmelzpunkt 160—161°. Der Ester läßt sich ebenfalls aus Azeton umkristallisieren. Er ist schwer löslich in Alkohol, Azeton (in der Kälte), löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3·223 mg Substanz gaben 9·41 mg CO₂ und 2·90 mg H₂O.

Ber. für C₆₂H₉₄O₆: C 79·59, H 10·14%.

Gef.: C 79·63, H 10·07%.

Phenyl-1,3-di-[kohlensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird, wie oben, mit 0·22 g Resorzin zur Reaktion gebracht, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Ester kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 216°, ab 213° Sintern. Er ist schwer löslich in Alkohol und Azeton, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3·277 mg Substanz gaben 9·59 mg CO₂ und 2·94 mg H₂O.

Ber. für C₆₂H₉₄O₆: C 79·59, H 10·14%.

Gef.: C 79·81, H 10·04%.

Phenyl-1,4-di-[kohlenensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird, wie oben, mit 0·22 g Hydrochinon in Reaktion gebracht, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Ester kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 234°, ab 215° Sintern. Er ist schwer löslich in Alkohol und Azeton, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

4·592 mg Substanz gaben 13·41 mg CO₂ und 4·22 mg H₂O.

Ber. für C₆₂H₉₄O₆: C 79·59, H 10·14%.

Gef.: C 79·64, H 10·28%.

Phenyl-1,2,3-tri-[kohlenensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0·2 g Pyrogallol, einer kleinen Messerspitze Diphenylamin und einem kleinen Stück Natrium versetzt. Nach 16 Stunden wird das Natrium herausgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Der getrocknete Rückstand kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 213°, ab 180° Sintern und flüssige Kristalle. Der Ester ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Azeton, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

5·574 mg Substanz gaben 16·22 mg CO₂ und 5·12 mg H₂O.

Ber. für C₆₀H₁₃₈O₉: C 79·24, H 10·20%.

Gef.: C 79·36, H 10·28%.

Phenyl-1,3,5-tri-[kohlenensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0·2 g Phlorogluzin und einem Stück Natrium versetzt. Nach einigen Stunden wird unter Zugabe eines Überschusses von Äther filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, klar bei 161°. Er ist unlöslich in Alkohol, Eisessig und Azeton, leicht löslich in Benzol, Äther, Petroläther, Chloroform und Essigester.

4·901 mg Substanz gaben 14·25 mg CO₂ und 4·44 mg H₂O.

Ber. für C₆₀H₁₃₈O₉: C 79·24, H 10·20%.

Gef.: C 79·30, H 10·14%.

1-Methyl-phenyl-3-[kohlen säure-cholesteryl-ester].

0.2 g *m*-Kresol und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in benzolischer Lösung tropfenweise mit 0.5 g Pyridin versetzt. Nach einigen Stunden wird abfiltriert, das Benzol abdestilliert und nach Aufnahme des Rückstandes mit Äther die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Das Karbonat kristallisiert in Nadeln, die in Rosetten angeordnet sind, vom Schmelzpunkt 116°. Das Kondensationsprodukt ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Azeton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

3.354 mg Substanz gaben 9.93 mg CO₂ und 3.10 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₂O₃: C 80.71, H 10.07%.

Gef.: C 80.75, H 10.34%.

1-Methyl-phenyl-4-[kohlen säure-cholesteryl-ester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0.2 g *p*-Kresol und einem Stück Natrium versetzt. Es tritt sofort sehr starke Reaktion unter großer Wärmetönung ein. Der Äther des Filtrates wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und getrocknet. Der Ester kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 122°, ab 115° Sintern. Er ist wenig löslich in Alkohol und Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4.068 mg Substanz gaben 12.03 mg CO₂ und 3.68 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₂O₃: C 80.71, H 10.07%.

Gef.: C 80.65, H 10.12%.

1-Nitro-phenyl-3-[kohlen säure-cholesteryl-ester].

0.3 g *m*-Nitrophenol und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in benzolischer Lösung mit 0.5 g Pyridin versetzt. Nach einigen Stunden wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Es kristallisieren Blättchen vom Schmelzpunkt 134°. Diese sind leicht löslich

in Benzol, Äther, Azeton und Chloroform, löslich in Eisessig und schwer löslich in Alkohol.

3·382 mg Substanz gaben 9·15 mg CO₂ und 2·74 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₄₉O₅N : C 73·99, H 8·96 %.

Gef. : C 73·79, H 9·07 %.

1-Nitro-phenyl-4-[kohlen säure-cholesteryl-ester].

0·3 g *p*-Nitrophenol und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in benzolischer Lösung tropfenweise mit 0·5 g Pyridin versetzt. Nach einiger Zeit wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, das Benzol abdestilliert und der Rückstand in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat abdestilliert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig werden Blättchen vom Schmelzpunkt 162° erhalten. Die trübe Lösung wird aber erst bei 177° klar. Das Karbonat ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Azeton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

5·510 mg Substanz gaben 14·96 mg CO₂ und 4·36 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₄₉O₅N : C 73·99, H 8·96 %.

Gef. : C 74·05, H 8·86 %.

Cholesteryl-kohlen säure-o-benzo esäure-methylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0·5 cm³ salzylsäurem Methyl und einem Stück Natrium versetzt. Es tritt sofort starke Reaktion ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Azeton in Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131°. Er ist löslich in Alkohol und Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

3·045 mg Substanz gaben 8·53 mg CO₂ und 2·54 mg H₂O.

Ber. für C₃₆H₅₂O₅ : C 76·54, H 9·28 %.

Gef. : C 76·40, H 9·33 %.

Cholesteryl-kohlen säure-o-benzo esäure-phenylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0·4 g Salzylsäure-phenylester und einem Stück Natrium versetzt. Es tritt sofort starke Reaktion ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rück-

stand mit Wasser ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in Nadeln bzw. Rosetten vom Schmelzpunkt 150 bis 151°. Er ist ebenfalls aus Eisessig umzukristallisieren. Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

4·856 mg Substanz gaben 13·98 mg CO₂ und 3·79 mg H₂O.

Ber. für C₄₄H₅₄O₅: C 78·55, H 8·68%.

Gef.: C 78·52, H 8·73%.

2, 4, 6 - Tri - brom - phenyl - 1 - [kohlen säure -
cholesterylester].

0·75 g Tribromphenol und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in 20 cm³ Benzol tropfenweise mit 0·5 cm³ Pyridin versetzt. Nach einiger Zeit wird vom entstandenen weißen Niederschlag abfiltriert, das Benzol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers wird das Kondensationsprodukt mehrmals aus Azeton umkristallisiert; man erhält Blättchen vom Schmelzpunkt 111°. Das Karbonat ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Azeton und Eisessig und schwer löslich in Alkohol.

3·220 mg Substanz gaben 6·49 mg CO₂ und 1·88 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₄₇O₃Br₃: C 54·90, H 6·38%.

Gef.: C 54·97, H 6·52%.

p - Benzaldehyd - kohlen säure - cholesterylester.

0·3 g *p*-Oxybenzaldehyd und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in 40 cm³ Benzol tropfenweise mit 0·5 cm³ Pyridin versetzt. Nach einigem Stehen wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird in Äther gelöst und mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Das Karbonat kristallisiert in Blättchen, die bei 129° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 170° klar wird. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, löslich in Azeton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

4·522 mg Substanz gaben 13·02 mg CO₂ und 3·73 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₀O₄: C 78·59, H 9·43%.

Gef.: C 78·53, H 9·23%.

α-Naphthyl-kohlensäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0.3 g *α*-Naphthol und einem Stück Natrium versetzt. Nach einigen Stunden wird das Natrium herausgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit heißem Äthylalkohol ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Eisessig in Blättchen vom Schmelzpunkt 166°, bei 171° klar. Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

3.849 mg Substanz gaben 11.57 mg CO₂ und 3.27 mg H₂O.

Ber. für C₃₈H₅₂O₃: C 81.95, H 9.42%.

Gef.: C 81.98, H 9.51%.

β-Naphthyl-kohlensäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird, wie oben, mit 0.3 g *β*-Naphthol in Reaktion gebracht, der Niederschlag filtriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Eisessig in Rosetten vom Schmelzpunkt 173°, ab 164° Sintern und Übergang in flüssige Kristalle. Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Azeton und leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4.287 mg Substanz gaben 12.87 mg CO₂ und 3.64 mg H₂O.

Ber. für C₃₈H₅₂O₃: C 81.95, H 9.42%.

Gef.: C 81.88, H 9.50%.

Azobenzol-*p*-[kohlensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0.4 g *p*-Oxy-azobenzol und einem Stück Natrium versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen, das Natrium entfernt und der Niederschlag abfiltriert. Der getrocknete Niederschlag wird aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Der Ester bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 166°, bei 208° klar. Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

3.813 mg Substanz gaben 10.98 mg CO₂ und 3.10 mg H₂O.

Ber. für C₄₀H₅₄O₃N₂: C 78.64, H 8.91%.

Gef.: C 78.53, H 9.10%.

Kohlensäure-di-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 1 g Cholesterin und einem Stück Natrium über Nacht stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wird der Äther ab-

destilliert und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Blättchen. Die Kristalle werden bei 176° flüssig und bei 248° klar. Der Ester ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Azeton, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3·655 *mg* Substanz gaben 11·09 *mg* CO₂ und 3·71 *mg* H₂O.

Ber. für C₅₅H₉₀O₃: C 82·63, H 11·36%.

Gef.: C 82·75, H 11·36%.

1 - [Cholesteryl-karbaminsäure]-phenyl-
4 - [kohlen säure-cholesterylester].

1·2 *g* *p*-Oxyphenyl-karbaminsäure-cholesterylester und 1 *g* Chlorameisensäure-cholesterylester werden in benzolischer Lösung tropfenweise mit 0·5 *g* Pyridin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Nach Lösen des Rückstandes in Äther wird die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt und schließlich der Äther nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat abdestilliert. Der Rückstand wird mehrmals aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert; es werden Nadeln, die in Rosetten angeordnet sind, vom Schmelzpunkt 215° erhalten. Das Karbonat ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig.

3·662 *mg* Substanz gaben 10·71 *mg* CO₂ und 3·43 *mg* H₂O.

Ber. für C₆₂H₉₅O₅N: C 79·68, H 10·26%.

Gef.: C 79·76, H 10·48%.