

Optische Drehung und Molekel-Struktur der Steroide

Von Dr. D. H. R. BARTON, Imperial College, London.

Wenn es auch noch nicht möglich ist, irgendwelche direkten Beziehungen zwischen den Absolutwerten der optischen Drehung und dem Molekelbau aufzustellen, so können doch wertvolle Beziehungen zwischen Unterschieden im Molekelbau und Differenzen der optischen Drehung aufgestellt werden. Diese Betrachtungsweise gründet sich auf die quantitative Auswertung der *Freudenbergschen* Drehungsregel¹⁾, ergänzt durch das *van't Hoff'sche* Prinzip der optischen Überlagerung²⁾. Wir haben anderenorts³⁾ angeregt, diese Beziehungen unter dem Namen „Methode der molekularen Rotationsdifferenzen“ zusammenzufassen und haben sie mit bestem Erfolg auf dem Gebiet der Steroide angewandt.

Vergleichen wir den gesättigten Alkohol Cholestanol (I; R = H) mit seinen Homologen Ergostanol (I; R = CH₃) und Stigmastanol (I; R = C₂H₅), so sollten nach der Methode der molaren Drehungsdifferenzen die Änderungen der molekularen Rotation (Molekular-Rotationsdifferenzen oder Δ -Werte) für verschiedene chemische Veränderungen in 3-Stellung unabhängig von der Natur von R sein. Tabelle 1, in der Δ_1 die Änderung der molekularen Drehung bei Acetylierung, Δ_2 diejenige bei Benzoylierung und Δ_3 die Änderung bei Oxydation bedeuten, zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist. Theoretisch sollten sich bei Substitutionen in der Nähe des C-Atoms 3 in der Cholestanol-Molekel

Substanz	[M] _D ^{*)}				Δ_1	Δ_2	Δ_3
	Alk.	Ac.	Bz.	Keton			
Cholestanol-3(β) (I; R=H)	+ 89 ⁰	+ 60 ⁰	+ 94 ⁰	+ 162 ⁰	-29 ⁰	+ 5 ⁰	+ 73 ⁰
Ergostanol-3(β) (I; R=CH ₃)	+ 60	+ 27	+ 66	+ 132	-33	+ 6	+ 72
Stigmastanol-3(β) (I; R=C ₂ H ₅)	+ 100	+ 69	+ 104	+ 170	-31	+ 4	+ 70

[M]_D = $\frac{[\alpha]_D \cdot \text{MolGew.}}{100}$ Alk = Alkohol, Ac = Acetat, Bz = Benzoat

*) Alle Drehwerte für die Na_D-Linie in CHCl₃-Lösung; Δ -Werte experimentell auf ± 5 Einh. genau. Tabelle 1

Abweichungen von den molekularen Rotationsdifferenzen der Tabelle 1 ergeben. Diese vorweggenommene Beeinflussung der Gruppen wird als räumlich bedingt angesehen und bei Betrachtungen über optische Aktivität⁴⁾ „Vizinalwirkung“ („vicinal action“) genannt. Tabelle 2 zeigt die zu erwartenden „optischen Anomalien“, wie man diese Abweichungen gerne nennt, recht klar.

Substanz	[M] _D Alkohol	[M] _D Acetat	Δ_1
Cholestanol-3(β)	+ 89	+ 60	- 29
Cholestanol-3(β)-on-2	+ 261	+ 324	+ 63
Cholestanol-3(β)-on-4	+ 60	- 36	- 96
Cholesten-4-ol-3(β)-on-6	- 52	- 226	- 174

Tabelle 2

Theoretisch ist die Vizinalwirkung noch nicht geklärt, empirisch läßt sie sich jedoch ausgezeichnet verwerten⁴⁾. Es sollen hier nur einige der wichtigsten Punkte zusammenfassend behandelt werden. In der Reihe der Ketone und der Äthylen-Verbindungen fallen die $\Delta\Delta_3$ -Werte mit fortschreitender Entfernung von der funktionellen Gruppe an C₃. In der Keton-Reihe kann die optische Anomalie vernachlässigt werden, wenn drei gesättigte C-Atome die Keton-Gruppe von C₃ trennen, in der Äthylen-Reihe müssen vier gesättigte C-Atome zwischen der Äthylen-Bindung und C₃ liegen (Tabelle 3).

Wenn man die Vizinalwirkung bei den Acetaten und Benzoaten der Keton- und Äthylen-Reihe betrachtet, ist die Lage komplizierter. Man erkennt aus Tabelle 4, daß sich bei den Acetaten die optischen Anomalien zwar mit der Entfernung verringern, daß sie aber erst nach einem Dazwischenschalten von wenigstens fünf gesättigten C-Atomen vernachlässigt werden können. Bei den Benzoaten ist die Vizinalwirkung beim Ergosten-14-ol-3 (β) in der Olefin-Reihe noch groß, beim Androstanol-3(β)-on-17 in der Keton-Reihe aber unbedeutend.

¹⁾ K. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 177 [1933].

²⁾ Eine neue Arbeit über diese und ähnliche Fragen siehe W. J. Kauzmann, J. E. Walter u. H. Eyring, Chem. Rev. 26, 339 [1940].

³⁾ D. H. R. Barton, J. chem. Soc. [London] 1946, 813; 1946, 512, 1116.

⁴⁾ D. H. R. Barton u. J. D. Cox, Nature [London] 169, 470 [1947], J. chem. Soc. [London] 1948, 783.

Substanz	[M] _D Alkohol	[M] _D Keton	Δ_3	$\Delta\Delta_3$ *)
Cholestanol-3(β)	+ 89	+ 162	+ 73	—
Cholesten-5-ol-3(β)	-154	- 30	+ 124	+ 51
Ergosten-7-ol-3(β)	- 8	+ 88	+ 96	+ 23
Cholesten-8(9)-ol-3(β)	+ 193	+ 277	+ 84	+ 11
Ergosten-8(14)-ol-3(β)	+ 44	+ 119	+ 75	+ 2
Ergosten-14-ol-3(β)	+ 88	+ 159	+ 71	- 2
Androsten-16-ol-3(β)	+ 30	+ 103	+ 73	± 0
Cholestanol-3(β)-on-6	- 24	+ 16	+ 40	-33
Cholestanol-3(β)-on-7	-144	- 76	+ 68	- 5
Androstanol-3(β)-on-20	+ 261	+ 325	+ 64	- 9
allo Pregnanol-3(β)-on-20	+ 305	+ 382	+ 77	+ 4

*) $\Delta\Delta_3$ ist definiert als der beobachtete Δ -Wert minus dem erwarteten Δ -Wert und ist ein Maß für die optische Anomalie. Nur $\Delta\Delta$ -Werte > 10 sind experimentell von Bedeutung.

Tabelle 3

Substanz	[M] _D Alk.	[M] _D Acet.	[M] _D Benz.	Δ_1	Δ_2	$\Delta\Delta_1$	$\Delta\Delta_2$
Cholestanol-3(β)	+ 89	+ 60	+ 94	-29	+ 5	—	—
Cholesten-5-ol-3(β)	-154	-188	- 74	-34	+ 80	- 5	+ 75
Ergosten-7-ol-3(β)	- 8	- 18	+ 10	-10	+ 18	+ 19	+ 13
Ergosten-8(14)-ol-3(β)	+ 44	+ 4	+ 0	-40	-44	-11	-49
Ergosten-14-ol-3(β)	+ 88	+ 58	+ 116	-30	+ 28	- 1	+ 23
Cholestanol-3(β)-on-6	- 24	- 71	+ 20	-47	+ 44	-18	+ 39
Cholestanol-3(β)-on-7	-144	-163	- 86	-19	+ 58	+ 10	+ 53
Androstanol-3(β)-on-17	+ 261	+ 229	+ 272	-32	+ 11	- 3	+ 6
allo Pregnanol-3(β)-on-20	+ 305	+ 277	+ 319	-28	+ 14	+ 1	+ 9

Tabelle 4

Bei den meisten chemischen Umwandlungen bedingen Änderungen in der Natur der Steroid-Seitenkette keine Nachbarschaftswirkung in 3-Stellung. Das ist von besonderer Bedeutung, da es zu manchen interessanten Anwendungen der molekularen Drehungswerte bei der Lösung struktureller Probleme Anlaß gibt. Eine davon ist die Charakterisierung der Lage der Doppelbindung im Sterin-Gerüst. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Substanz	[M] _D Alk.	[M] _D Ac.	[M] _D Bz.	[M] _D Ket.	Δ_1	Δ_2	Δ_3
Ergosten-7-ol-3(β)	- 8	- 18	+ 10	+ 88	- 10	+ 18	+ 96
α -Dihydroergosterin	- 76	- 88	- 50	+ 8	- 12	+ 26	+ 84
α -Spinasterin	- 12	- 23	+ 10	+ 82	- 11	+ 22	+ 94
γ -Spinasterin	+ 46	+ 36	+ 67	—	- 10	+ 21	—
γ -Cholestenol*)	+ 8	+ 4	+ 34	+ 96	- 4	+ 26	+ 88
Cholesten-8(14)-ol-3(β)*	+ 81	+ 43	+ 39	—	- 38	-42	—
Ergosten-8(14)-ol-3(β)	+ 44	+ 4	+ 0	+ 119	- 40	-44	+ 75
Stigmastan-8(14)-ol-3(β)	+ 95	+ 55	+ 52	—	- 40	-43	—
Cholesten-14-ol-3(β)	+ 124	+ 94	+ 157	—	- 30	+ 33	—
Ergosten-14-ol-3(β)	+ 88	+ 58	+ 116	+ 159	- 30	+ 28	+ 71
Ergosten-8(9)-ol-3(β)	+ 156	+ 110	+ 171	—	- 46	+ 15	—
Zymostenol	+ 193	+ 146	+ 201	+ 277	- 47	+ 8	+ 84
δ -Cholestenol*)	+ 45	+ 60	—	—	+ 15	—	—
Cholestenol von Plattner ¹⁹⁾	- 62	-274	—	-131	-212	—	-69

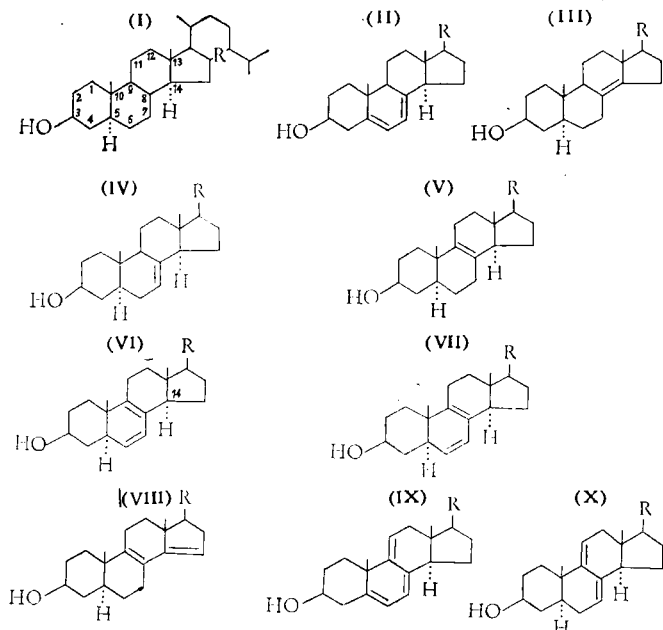
*) Literaturangaben.

Tabelle 5

Die Reduktion des Ergosterins (II; R = C₉H₁₇) mit Natrium in Alkohol oder auch die partielle katalytische Hydrierung gibt bekanntlich das zweifach ungesättigte α -Dihydroergosterin. Dieses wurde lange Zeit als III; (R = C₉H₁₇)⁵⁾ mit der Kern-

⁵⁾ H. Sobotka: The Chemistry of the Steroids, London, 1938. H. Lettré u. H. H. Inhoffen: Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Stuttgart, 1936.

doppelbindung in 8(14)-Stellung (sogenannte α -Stellung) formuliert, bis *Wieland* und *Benend*⁶⁾ 1943 zeigten, daß die Hydrierung des α -Dihydroergosterins in neutraler Lösung mit Pt-Katalysator nicht α -Ergosterol III ($R = C_9H_{19}$), sondern Ergoster-7-ol-3(β) IV ($R = C_9H_{19}$) ergibt („ γ -Ergosterol“). Sie schlossen daraus, daß das Stamm-Dienol IV ($R = C_9H_{17}$) wäre. Im gleichen Jahr oxydierten *Stavely* und *Bollenback*⁷⁾ das α -Dihydroergosterin mit Chromsäure und gaben nach Untersuchung der Oxydationsprodukte an, daß die Kerndoppelbindung in 8(9)-Stellung läge (V; $R = C_9H_{17}$). Nun zeigen die Werte der molekularen Rotationsdifferenzen des α -Dihydroergosterins in Tabelle 5, daß es eher zur 7(8)-, als zur 8(9)- oder 8(14)-Stenol-Reihe gehören müsse. Wir vermuteten daher (1945), daß sich die Doppelbindung zwischen C_7-C_8 befände und konnten zeigen, daß die Ergebnisse der Oxydation zweideutig sind. Wir haben seitdem bestätigt, daß die Hydrierung des α -Dihydroergosterins in neutraler Lösung hohe Ausbeuten an Ergoster-7-ol-3(β) ergibt.



Eine sehr ähnliche Schwierigkeit trat bei der Formulierung des α -Spinasterins auf. Dieses natürlich vorkommende, zweifach ungesättigte Sterin ist ein Derivat des Stigmastanols und gibt bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Katalysator α -Stigmastenol (III; $R = C_{10}H_{21}$), das Stigmasten-8(14)-ol-3(β)⁸⁾. α -Spinasterin wurde deshalb als III ($R = C_{10}H_{19}$) formuliert. 1941 schlossen *Stavely* und *Bollenback*⁹⁾ aus Oxydationsversuchen, daß die Kerndoppelbindung in 8(9)-Stellung liegen müsse, und daß deshalb α -Spinasterin (V; $R = C_{10}H_{19}$) wäre. 1945 fanden wir, daß die molekulare Rotation am besten in Übereinstimmung stehe mit einer 7(8)-Formulierung IV ($R = C_{10}H_{19}$), (Tabelle 5). Das wurde dann auf zwei verschiedenen Wegen bewiesen: Erstens gibt die katalytische Hydrierung des α -Spinasterins mit Platinkatalysator γ -Spinastenol (γ -Stigmastenol) (IV; $R = C_{10}H_{21}$)¹⁰⁾, dessen molekulare Drehungswerte (Tabelle 5) und chemische Eigenschaften es als Stigmastanol-Analoges des γ -Ergosterols¹¹⁾ erweisen. Zweitens gibt die Hydrierung des 7-Dehydrostigmasterins (II; $R = C_{10}H_{19}$) unter den gleichen Bedingungen das α -Spinasterin selbst¹²⁾.

Die Klärung der Lage der Kerndoppelbindung im α -Dihydroergosterin ist wichtig für die Struktur des Neosterins. Dieses dreifach ungesättigte Sterin wurde von *Wieland* aus dem Hefefett isoliert¹³⁾ und durch ein Acetat und Benzoat charakterisiert. Etwas später behauptete *Callow*¹⁴⁾, daß dieses Sterin nur ein Mischkristall aus Ergosterin und α -Dihydroergosterin darstelle. Daraufhin haben *Wieland*, *Rath* und *Hesse*¹⁵⁾ in einer er-

neuten Untersuchung nochmals die Homogenität ihres Neosterins festgestellt. Da auf Grund des Absorptionsspektrums zwei konjugierte Doppelbindungen in einem Ring liegen müssen, nahmen *Wieland*, *Rath* und *Hesse* an, daß das Neosterin das 14-Epimere (VI; $R = C_8H_{17}$) des Isoergosterins sei. Im Widerspruch zu dieser Formulierung steht allerdings, daß bei der Hydrierung α -Dihydroergosterin entsteht.

Substanz	[M] _D Alk.	[M] _D Ac.	[M] _D Bz.	Δ_1	Δ_2
Ergosterin	-523	-413	-345	+110	+178
Neosterin*)	-416	-294	-230	+122	+186
Iso-Dehydrocholesterin	-38	-21	-15	+17	+23

*) Literatur-Werte.

Tabelle 6

Die Δ -Werte des Neosterins in Tabelle 6 sind ebenso groß, wie die des Ergosterins, aber ganz verschieden von denen des Iso-dehydrocholesterins (VII; $R = C_8H_{17}$)¹⁶⁾. Wir schlossen deshalb 1945, daß die Drehungsmessungen in Übereinstimmung ständen mit *Callows* ursprünglicher Annahme. In der Tat zeigte sich, daß eine Mischung von Ergosterin und α -Dihydroergosterin den gleichen Schmelzpunkt, den gleichen Mischschmelzpunkt mit Ergosterin sowie die gleiche optische Drehung und dasselbe Absorptionsspektrum besitzt wie Neosterin. Die gleichen Ergebnisse wurden mit dem Acetat und Benzoat erhalten. Man kann daher nicht an der Richtigkeit der Folgerungen aus Molekularrotations-Betrachtungen zweifeln.

Wir wollen nun die Aussagen über die Lagerung der 8(9)-Doppelbindung prüfen. Bis jetzt war nur ein Beispiel für diesen Verbindungstyp mit einer trans-Verbindung der Ringe A und B in Betracht gezogen worden, nämlich das früher als V ($R = C_8H_{17}$) formulierte δ -Cholestenol¹⁶⁾. Wir haben nun durch Hochdruckhydrierung des Ergostadien-8(9)-14(15)-ol-3(β) (VIII; $R = C_9H_{19}$) Ergoster-8(9)-ol-3(β) (V; $R = C_9H_{19}$) dargestellt. Seine optischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 zusammengestellt und wie man sieht, unterscheiden sie sich erheblich von denen des δ -Cholestenols. Durch die Hilfsbereitschaft von Prof. *Windaus*, dem wir hier unseren besonderen Dank ausdrücken möchten, war es uns möglich, die Bildung des δ -Cholestenols aus Iso-dehydrocholesterin (VII; $R = C_8H_{17}$) nochmals zu untersuchen und zu zeigen, daß δ -Cholestenol tatsächlich ein Gemisch von γ -Cholestenol und einem stark rechtsdrehenden Sterin ist und offenbar mit Zymostenol identisch ist¹⁷⁾. Nach seiner Darstellungsweise muß es Cholesten-8(9)-ol-3(β) sein. Seine optischen Eigenschaften (Tabelle 5) stimmen überein mit denen des Ergoster-8(9)-ols-3(β).

Bis jetzt haben wir nur die bei chemischen Veränderungen in der 3-Stellung auftretenden Veränderungen der molekularen Drehungen betrachtet und zu Konstitutionsbestimmungen herangezogen. Man kann aber auch die Differenzen der Drehwerte zwischen ungesättigten und den ihnen entsprechenden gesättigten Verbindungen heranziehen. Einige Beispiele hierfür zeigt die Tabelle 7. Sie gibt uns zugleich einen Beleg für die oben aufgestellten Behauptungen.

Substanz	Δ^* Alkohol	Δ^* Acetat	Δ^* Benz.	Δ^* Keton
Ergoster-7-ol-3(β)	+ 68	+ 45	+ 56	+ 44
α -Dihydroergosterin*) . .	+ 75	+ 54	+ 55	+ 63
α -Spinasterin*)	+ 51	+ 31	+ 33	+ 27
γ -Spinastenol	+ 54	+ 33	+ 37	—
γ -Cholestenol	+ 81	+ 56	+ 60	+ 66
Cholesten-8(14)-ol-3(β) . .	+ 8	+ 17	+ 55	—
Ergoster-8(14)-ol-3(β) . .	+ 16	+ 23	+ 66	+ 13
Stigmasten-8(14)-ol-3(β) .	+ 15	+ 14	+ 52	—
Cholesten-14-ol-3(β) . . .	- 35	- 34	- 63	—
Ergoster-14-ol-3(β) . . .	- 28	- 31	- 50	- 27
Ergoster-8(9)-ol-3(β) . .	- 96	- 83	-105	—
Zymostenol	-104	- 86	-107	-115
Cholestenol von <i>Plattner</i> u. Mitarbb.	+151	+334	—	+293

*) [M]_D Stanol-[M]_D Stenol, ebenso für Derivate.

+) Die Δ -Werte dieser Substanzen sind wegen der Reduktion der Seitenketten korrigiert (—61 Einheiten). Vgl. D. H. R. Barton, J. Chem. Soc. [London] 1946, 512. Tabelle 7

¹⁶⁾ A. Windaus, O. Linsert u. H. J. Eckhardt, ebenda 534, 22 [1938].

¹⁷⁾ Da Zymostenol nicht identisch ist mit dem δ -Cholestenol, glauben *Wieland*, *Rath* und *Benend*, (Liebigs Ann. Chem. 548, 19 [1941]), daß es die Doppelbindung in 9(11)-Stellung besitzt. Wenigstens 6 Verbindungen sind bekannt, die zweifelslos eine isolierte Doppelbindung in 9(11)-Stellung tragen und alle in saurer Lösung vollständig hydriert werden. Unter diesen Bedingungen bilden Zymosterin und verwandte Hefefett-Sterine das entsprechende 8(14)-Stenol. Sie können deshalb aus chemischen Gründen nicht in 9(11)-Stellung ungesättigt sein.

⁶⁾ H. Wieland u. W. Benend, Liebigs Ann. Chem. 554, 1 [1943].

⁷⁾ H. E. Stavely u. G. N. Bollenback, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1290 [1943].

⁸⁾ E. Fernholz u. W. L. Ruigh, ebenda 62, 2341 [1940].

⁹⁾ H. E. Stavely u. G. N. Bollenback, ebenda 65, 1600 [1943].

¹⁰⁾ Ein Platin-Katalysator verursacht in neutraler Lösung keine Umlagerung der 7(8)-in die 8(14)-Stellung im Gegensatz zu Palladium-Katalysatoren. Beide Metalle lagern jedoch im sauren Milieu um.

¹¹⁾ D. H. R. Barton u. J. D. Cox, J. Chem. Soc. [London] 1948, 1354, 1357.

¹²⁾ Privatmitteilung von Professor Fieser (Harvard).

¹³⁾ H. Wieland u. M. Asano, Liebigs Ann. Chem. 473, 300 [1929].

¹⁴⁾ R. K. Callow, Biochem. J. 25, 87 [1931].

¹⁵⁾ H. Wieland, F. Rath u. H. Hesse, Liebigs Ann. Chem. 548, 34 [1941].

Die Darstellung des γ -Cholestenols erfolgt ähnlich wie die des Ergosterin-7-ol-3(β) (γ -Ergosterin). Außerdem liegen die Δ -Werte zwischen γ -Cholestenol und seinen Derivaten und zwischen γ -Ergosterin und dessen Derivaten nahe denen zwischen Cholestanol und Ergostanol. Die beiden γ -Stenole müssen deshalb die Kerndoppelbindung in der gleichen Stellung haben. Jüngst haben jedoch *Plattner* und Mitarbeiter¹⁸⁾ die Darstellung eines interessanten Cholestenols-3 durch Pyrolyse des 7-Benzoesäure- oder 7-Anthrachinon- β -carbonsäureesters des 3(β)-Acetoxy-7- β -oxy-cholestans beschrieben. Auf Grund chemischer Versuche — als wichtigsten die Oxydation des Acetates zu 7-Keto-cholestanylacetat und die Umlagerung zu einem weiteren neuen Cholestenol-3 durch Hydrierung im sauren Medium — nehmen *Plattner* und Mitarbeiter an, daß ihr Pyrolyseprodukt reines Cholesten-7-ol-3(β) sei. Man kann zwar aus den molekularen Rotationswerten nicht die Lage einer Doppelbindung voraussagen, wenn nicht wenigstens die Drehung einer Vergleichssubstanz eindeutig bekannter Struktur bekannt ist, aber man kann aus (Tab. 5 und 7) erkennen, daß die Werte für das Stenol von *Plattner* sich wesentlich von denen der anderen Stenoltypen unterscheiden. Da wir übereinstimmend mit früheren Bearbeitern glauben, die Homogenität der isomeren Ergostenole bewiesen zu haben, müßte eines von ihnen, voraussichtlich γ -Ergosterin falsch formuliert sein, wenn *Plattners* Anschauung richtig wäre. Es besteht aber schon auf Grund der Darstellung so viel Wahrscheinlichkeit für die 7(8)-Stellung der Doppelbindung im γ -Ergosterin, daß wir annehmen, daß *Plattners* neues Cholestenol, was es auch sein mag, jedenfalls nicht die angegebene Struktur besitzt¹⁹⁾.

Wenn Ergosterin mit Quecksilberacetat behandelt wird, wird es glatt zu Dehydroergosterin (IX; $R = C_9H_{17}$)²⁰⁾ dehydriert. Die analoge Dehydrierung des α -Dihydroergosterins (IV; $R' = C_9H_{17}$) gibt Ergosterin D. Es wurde von *Callow* zu einer Zeit, als die richtige Form für α -Dihydroergosterin noch nicht erwiesen war, als VIII ($R = C_9H_{17}$) formuliert²¹⁾. 1946 schlossen wir³⁾ aus der molekularen Drehung und anderen Gründen, daß *Callows* Formel nicht richtig sein könnte und nahmen die andere Möglichkeit X ($R = C_9H_{17}$) an. Gegen diese Annahme sprach aber das Ergebnis der Reduktion des Dehydroergosterins mit Natrium

¹⁸⁾ *Pl. A. Plattner, H. Heusser, F. Troxler, A. Segre, Helv. Chim. Acta 31, 852 [1948].*

¹⁹⁾ Die Angelegenheit wird in einem der nächsten Hefte der *Helv. chim. Acta*, das eine Zusammenfassung enthalten wird über die wichtigsten Argumente dafür, daß γ -Ergosterin das Ergosterin-7(8)-ol-3(β)-ol ist, vollständig diskutiert werden.

²⁰⁾ *A. Windaus u. O. Linsert, Liebigs Ann. Chem. 465, 148 [1928].*

²¹⁾ *R. K. Callow, J. Chem. Soc. [London] 1936, 462.*

und Alkohol, bei der angeblich ein weiteres Ergosterin-Isomeres, das Ergosterin F, entsteht²²⁾. Da die Reduktion von Ergosterin vorwiegend an der 5(6)-Stellung angreift, sollte man auch beim Dehydroergosterin einen ähnlichen Verlauf erwarten, dem Ergosterin F also die Formel X ($R = C_9H_{17}$) zuschreiben. Die angegebenen Drehwerte für Ergosterin F ließen aber eine solche Formulierung nicht zu und wir vermuteten, daß es eine Mischung sei. Von *Bergmann* und *Klacsman* in Amerika ist dies jetzt bewiesen worden. Sie zeigten, daß Ergosterin F aus Ergosterin D, α -Dihydroergosterin und wenig Ergosterin zusammengesetzt ist²³⁾. Auch wir haben die partielle Hydrierung des Dehydroergosterins in neutraler Lösung untersucht und sind zu den gleichen Ergebnissen gekommen²⁴⁾. Zudem haben wir gezeigt, daß die Quecksilberacetat-Dehydrierung des γ -Ergosterins (IV; $R = C_9H_{17}$) eine Substanz ergibt, die in allem dem Ergosterin D gleicht und als 22(23)-Dihydroergosterin D (X; $R = C_9H_{17}$) formuliert werden muß²⁴⁾.

Es seien noch einige Strukturprobleme erwähnt, die versuchsweise durch Betrachtung der molekularen Drehungsdifferenzen gelöst wurden, aber für die bis jetzt die chemische Bestätigung noch fehlt³⁾. Es wurden dabei nur natürlich vorkommende Sterine untersucht. Episterin (aus Hefefett) und das β - und δ -Spinasterin tragen die bislang nicht festgelegte Doppelbindung des Kernes in 7(8)-Stellung. Die verschiedenen Stellasterine scheinen ihre Kerndoppelbindung an gleicher Stelle zu besitzen. Ascosterin und Faccosterin (aus Hefefett) haben die olefinische Kernbindung in 8(9)-Stellung.

Wir hoffen, daß wir genügend Beispiele angegeben haben, um die Leistungsfähigkeit der Methode der molekularen Rotationsdifferenzen bei der Lösung struktureller Probleme zu beweisen. Sie ist natürlich keine unfehlbare Methode und man muß stets auf die Möglichkeit von Vizinalwirkungen achten. Die Methode ist auch anwendbar bei den Di- und Triterpenen, allerdings ist ihre Anwendbarkeit auf diesem Gebiet noch nicht vollständig bewiesen.

Ich möchte meinen besonderen Dank Herrn Professor A. Windaus für das Interesse aussprechen, das er an dieser Arbeit genommen hat und bin ihm für seine steten Ermutigungen besonders verbunden.

Eingeg. am 27. September 1948. [A 152]

²²⁾ *A. Windaus, E. Auhagen, W. Bergmann u. H. Bütle, Liebigs Ann. Chem. 477, 268 [1930].*

²³⁾ *W. Bergmann u. J. A. Klacsman, J. Org. Chem. 13, 21 [1948].*

²⁴⁾ *D. H. R. Barton u. J. D. Cox, J. chem. Soc. [London], im Druck.*

Technische Ausblicke auf neue Stoffe aus dem Steinkohlenteer

Von Dr. O. KRUBER, Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich¹⁾

Es ist allgemein bekannt und in allen technischen und wissenschaftlichen Lehrbüchern zu lesen, daß der Steinkohlenteer die Grundlage für einen großen Teil der organisch-chemischen Industrie bildet. Aber nur selten macht man sich klar, ein wie kleiner Teil des Steinkohlenteers hierfür ausgenutzt wird, dessen Hauptmasse nach wie vor doch in den bekannten Gemischen als technische Öle, Straßenteer, Pech usw. Verwendung findet. Unter Außerachtlassung von Pyridin, Benzol und Toluol, welche mengenmäßig im Steinkohlenteer gar keine Rolle spielen, werden folgende Einzelstoffe des Steinkohlenteers in reinem oder technisch reinem Zustande weiterverarbeitet: Naphthalin, Anthracen, Phenol, die Kresole, Acenaphthen und Carbazol. Nach ungefährender, keineswegs zu knapper Schätzung sind diese Verbindungen in folgender Menge im Teer enthalten:

	% des Teers	Menge auf 2 Mio. t Teer	Wirklich verarbeitete Menge (Schätzung) in t	% des Teers
Naphthalin	7,0	140 000	70 000	3,5
Anthracen	1,0	20 000	6 000	0,3
Phenol + Kresole	1,2	24 000	24 000	1,2
Acenaphthen	0,2	4 000	etwa 100	0,005
Carbazol	1,0	20 000	—	—
zus.	10,4	—	—	zus. 5,005

Tabelle 1

Diese geschätzten Zahlen, die keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben (z. B. lassen sich nur höchstens 5% Naph-

¹⁾ Nach einem im Juni 1940 in Berlin gehaltenen Vortrage.

thalin des Teers gewinnen), zeigen jedenfalls, daß nur wenig über 5% des ganzen Steinkohlenteers chemisch weiterverarbeitet werden. Wenn ich nun einmal versuche, die Aufmerksamkeit auf neue, bisher technisch noch nicht verwendete Stoffe des Teers zu lenken, dann besteht m. E. keine Gefahr, daß dadurch falsche, nachher nicht zu erfüllende Hoffnungen erweckt werden könnten. Alle diese von uns seit vielen Jahren in einer kleinen Versuchsanlage präparativ hergestellten Stoffe sind ja der Farbenindustrie längst bekannt. Diese Versuchsanlage arbeitet nur mit einer Handvoll von Hilfskräften. Doch war sie immer imstande, den ganzen deutschen und außerdeutschen Bedarf an solchen selteneren Stoffen des Teers zu decken. Meines Wissens hat sich außer der „Gesellschaft für Teerverwertung“ in *Duisburg-Meiderich* niemand auf diesem Gebiet, welches natürlich niemals praktischen Gewinn brachte, betätigt. Es sei darauf hingewiesen, daß in den letzten Jahren bis zum Kriegsausbruch im Auslande mehr Interesse für unsere Präparate aus dem Steinkohlenteer bestand als im Inlande. Um auch über die Lieferungsmöglichkeit solcher Stoffe für die nächste Zukunft keine Irrtümer entstehen zu lassen, hebe ich hervor, daß ohne Mithilfe der Betriebe der schwierige Weg von der Tonne Rohstoff zum Gramm einer neuen Verbindung nicht zu gehen ist²⁾.

Welche Stoffe wären nun hier zu erwähnen? Wie die Zahlentafel gezeigt hat, spielt der Prozentgehalt, in welchem sie im

²⁾ Es versteht sich von selbst, daß bei den jetzt entfallenden verringerten Teermengen und infolge Zerstörung und Beschädigung vieler Betriebsanlagen die meisten der hier genannten Stoffe des Steinkohlenteers vorerst in Deutschland nicht gewonnen werden können.