

0.0924 g Sbst.: 0.1455 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1142 g Sbst.: 0.0216 g Pt
 C₃₈H₅₉O₆N₂Cl₆Pt. Ber. C 42.67, H 4.78, Pt 19.28.
 Gef. » 42.94, » 5.13, » 18.92.

N-γ-Oxypropyl-nortropidin, C₇H₁₀N.(CH₂)₃.OH (15.).

Mit γ-Brompropyl-benzoesäureester setzt sich Nortropidin in Benzollösung glatt um. Durch Ausschütteln mit verdünnter Säure, Nitrosieren der sauren Lösung, Ausschütteln mit Äther und Alkalisieren der sauren Flüssigkeit gewinnt man das *N*-[Benzoyl-γ-oxypropyl]-nortropidin als ziemlich dickes, nicht krystallisierendes Öl, das nach dem Trocknen seiner ätherischen Lösung mit Pottasche, mit Chlorwasserstoff ein zunächst öliges Chlorhydrat ergab. Schon einmaliges Lösen in Alkohol und vorsichtiges Füllen mit Äther liefert es aber in Form eines feinen Krystallpulvers, das bei 165–167° schmilzt und sich als rein erweist.

0.1408 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 0.0113 g Cl.
 C₁₇H₂₂O₂NCl. Ber. C 66.58, H 6.88, Cl 11.53.
 Gef. » 66.43, » 6.61, » 11.21.

Die Verseifung der Benzoylverbindung führt anscheinend glatt zu dem in der Überschrift genannten Alkamin; doch konnten wir nicht genügend Ausgangsmaterial mehr verwenden, um es durch Destillation zu reinigen und durch Derivate in richtiger Weise zu charakterisieren. Aus demselben Grunde mußten wir zurzeit auch auf die Angliederung des Tropasäure-Restes an das Hydroxyl, so gern wir nach dieser Richtung unsere Versuchsreihe ergänzt hätten, verzichten.

71. A. Windaus und E. Kirchner: Über die Oxydation des Cholesterylacetats. (30. Mitteilung über Cholesterin.)

[Aus dem Allgem. Chem. Universitäts-Laboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 16. Februar 1920.)

Die Einwirkung von Chromsäure-anhydrid auf Cholesterylacetat ist zuerst von Mauthner und Suida²⁾ und später nochmals von Windaus und Resau³⁾ eingehend untersucht worden. Trotzdem ist es noch nicht gelungen, die Art des Reaktionsverlaufes vollständig klarzulegen und die Konstitution der gebildeten Oxydationsprodukte, des β-Oxy-cholestenolacetats, C₂₆H₄₆O₃, und eines unbenannten Stoffes von der Formel C₂₆H₄₆O₄ zu ermitteln.

¹⁾ Nach Dennstedt. ²⁾ M., 17, 594 [1896]. ³⁾ B., 48, 850 [1915].

Nur dies scheint sicher zu sein, daß überraschenderweise beim Cholesterylacetat das Oxydationsmittel eine andere Stelle des Moleküls angreift als beim Cholesterin.

Konstitution des » β -Oxy-cholestenolacetats«.

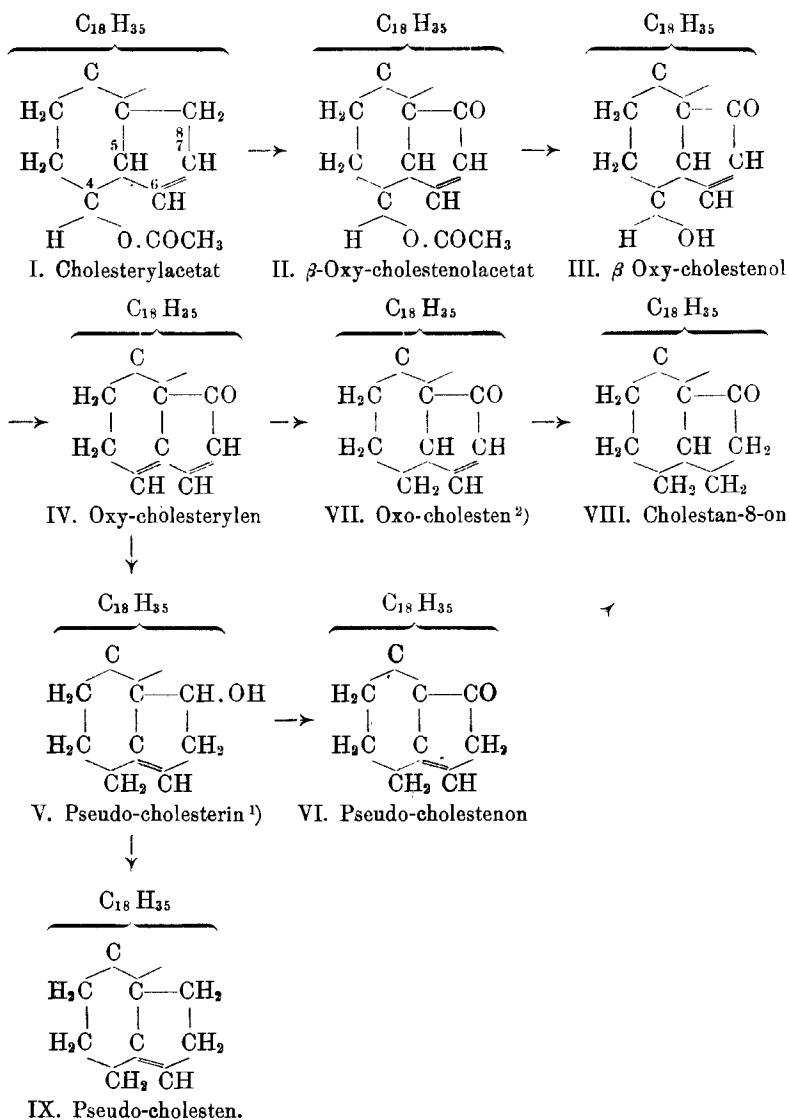
Das β -Oxy-cholestenolacetat ist ein Ester und liefert bei der Verseifung zunächst einen einfach ungesättigten Ketoalkohol, das Oxy-cholestenol, $C_{27}H_{44}O_2$, das sehr leicht Wasser abspaltet und dabei in ein doppelt ungesättigtes Keton, das »Oxy-cholesterylen«, $C_{27}H_{42}O$, übergeht; dieses nimmt bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol vier Atome Wasserstoff auf und liefert dabei einen einfach ungesättigten sekundären Alkohol, das Pseudo-cholesterin, $C_{27}H_{46}O$, das sich sehr leicht in Pseudo-cholesten umwandeln läßt und daher wohl die Doppelbindung an derselben Stelle enthält wie dieser Kohlenwasserstoff.

Über die Konstitution des β -Oxy-cholestenolacetats, des Oxy-cholesterylens und des Pseudo-cholesterins hatten Windaus und Resau schon einige Vermutungen geäußert, die sich indessen auf eine inzwischen als unrichtig erkannte Konstitutionsformel des Cholesterins stützten und nicht frei von willkürlichen Annahmen waren. Die in der letzten Arbeit¹⁾ beschriebene Auffindung der isomeren Cholestanone hat es nun möglich gemacht, richtige Strukturformeln für das Oxy-cholesterylen und die ihm nahestehenden Verbindungen aufzustellen. Das Oxy-cholesterylen läßt sich nämlich mittels Palladium und Wasserstoff katalytisch stufenweise hydrieren und liefert dabei zunächst unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff das schon bekannte Oxo-cholesten (VII.) und dann unter Aufnahme zweier weiterer Atome Wasserstoff das Cholestan-8-on (VIII.). Genau zu demselben Endprodukt kommt man auch, wenn man zunächst das Pseudo-cholesterin (V.) zu einem ungesättigten Keton, dem Pseudo-cholestenon (VI.), oxydiert und dieses nunmehr katalytisch hydriert.

Die Oxydation des Cholesterylacetats verläuft also ganz analog wie diejenige des Cholestens: In beiden Fällen wird die der Doppelbindung benachbarte Methylengruppe zur Carbonylgruppe oxydiert, und der Ketosauerstoff tritt in diesen Fällen an das Kohlenstoffatom 8, während bei der direkten Oxydation des Cholesterins der Sauerstoff an die Kohlenstoffatome 6 und 7 geheftet wird²⁾.

¹⁾ B. 53, 488 [1920].

²⁾ Durch Abspaltung von Wasser entstehen ungesättigte Produkte mit Sauerstoff am Kohlenstoff 7.

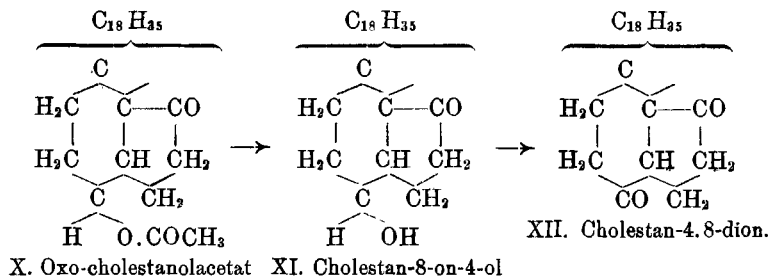


Außer mit dem Oxy-cholesterylen haben wir auch einige Umsetzungen mit dem β -Oxy-cholestenolacetat (II.) vorgenommen; vor allem haben wir ein Molekül Wasserstoff an die Doppelbindung

¹⁾ Es findet also Addition in 1.4-Stellung statt.

²⁾ Überraschend ist es, daß bei der katalytischen Hydrierung die γ , δ -Doppelbindung rascher angegriffen wird als die α , β -Doppelbindung.

angelagert und sind zum Oxo-cholestanolacetat (X.) gelangt, das wir durch Verseifung in das Oxo-cholestanol oder Cholestan-8-on-4-ol (XI.) übergeführt haben; durch Oxydation liefert dieses das Cholestan-4,8-dion (XII.). Diese Verbindungen sind struktur-isomer mit einer Reihe früher beschriebener Stoffe, die über das Nitro-cholesterylinitrat bezw. das Nitro-cholesterylacetat erhalten worden sind, das Cholestanon-ol-acetat, das Cholestan-7-on-4-ol und das Cholestan-4,7-dion¹⁾.



Konstitution der Verbindung $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_4$.

Das andere bei der Oxydation des Cholesterylacetats entstehende Reaktionsprodukt besitzt die Formel $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_4$ ²⁾ und ist das Monoacetylderivat eines Cholestan-on-diols von der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3$. Die Konstitution dieses Cholestan-on-diols festzustellen, ist einfach, da es bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure-anhydrid in ein schon bekanntes Cholestan-4,7-dion-5-ol übergeht.

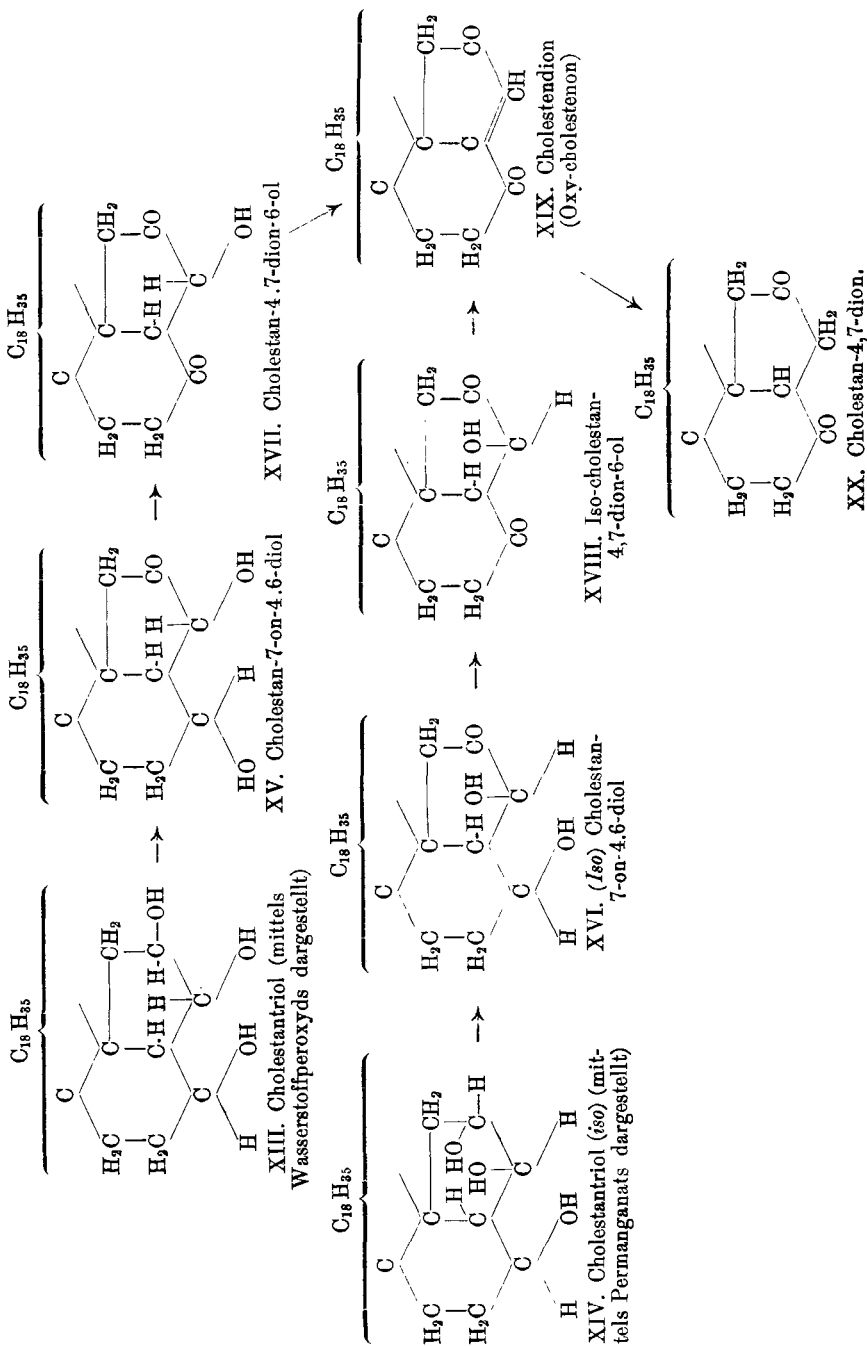
Zum besseren Verständnis sei an einige frühere Untersuchungen erinnert: Aus dem Cholesterin sind durch Addition von zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindung zwei stereoisomere Cholestan-4,6,7-triole gewonnen worden (das eine mittels Wasserstoffperoxyds³⁾, das andere mittels Kaliumpermanganats⁴⁾), denen wir die Formeln XIII. und XIV. zuschreiben wollen. Von diesen Cholestantriole leiten sich theoretisch zwei stereoisomere Cholestan-7-on-4,6-diole ab (Formel XV. und XVI.) und weiter zwei stereoisomere Cholestan-4,7-dion-6-ole (Formel XVII. und XVIII.); letztere gehen leicht unter Wasserspaltung in ein und dasselbe Cholestan-dion (XIX.)

¹⁾ Mauthner und Suida, M. 24, 654 [1903]; Windaus, B. 36, 3754 [1903].

²⁾ M. 17, 595 [1896].

³⁾ Pickard und Yates, Soc. 93, 1679 [1908]; Westphalen, B. 48, 1067 [1915].

⁴⁾ Windaus, B. 40, 257 [1907].



und weiter durch Reduktion in Cholestan-4.7-dion über. Während die beiden Cholestan-dion-ole (XVII. und XVIII.) aus den entsprechenden Triolen erhalten worden sind, kennt man bisher nur das eine Cholestan-7-on-4.6-diol (XV.), und zwar das dem Triol XIII. entsprechende. Das andere Stereoisomere (XVI.) liegt nun in dem Verseifungsprodukt der aus Cholesterylacetat bereiteten Verbindung $C_{29}H_{48}O_4$ vor, denn sie liefert bei der vorsichtigen Oxydation das schon bekannte Cholestan-dion-ol XVIII. und läßt sich über dieses in Cholesten-4.7-dion (XIX.) und weiter in Cholestan-4.7-dion (XIX.) verwandeln.

Oxo-cholesten aus »Oxy-cholesterylen«.

Eine, gewogene Menge »Oxy-cholesterylen«¹⁾ wurde in Eisessig gelöst und mit Palladiummohr und Wasserstoff hydriert. Auch bei Verwendung der berechneten Menge Wasserstoff verlief die Reduktion nicht einheitlich, doch krystallisierte aus der Eisessiglösung des Gemisches als am schwersten löslicher Anteil das einfach ungesättigte Keton in gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt lag nach mehrfachem Umrückkristallisieren bei 124—125°.

0.0703 g Sbst.: 0.2169 g CO_2 , 0.0754 g H_2O .

$C_{27}H_{44}O$. Ber. C 84.30, H 11.54.

Gef. » 84.15, » 12.00.

Ein Mischschmelzpunkt dieses Ketons mit dem Oxo-cholesten aus Cholesten ergab keine Depression, die Identität der beiden Stoffe erscheint also sicher. Auch die Semicarbazone der beiden Ketone sind identisch, sie krystallisieren aus Methylalkohol in kleinen Nadelchen und schmelzen bei 225° unter Zersetzung.

1.569 mg Sbst.: 0.1303 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{28}H_{47}N_3O$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.72.

Cholestan-8-on aus »Oxy-cholesterylen«.

Genau wie das Oxo-cholesten aus Cholesten, wurde auch das Oxo-cholesten aus Oxy-cholesterylen sehr glatt in das Cholestan-8-on übergeführt. Der Schmelzpunkt des gesättigten Ketons lag bei 108—109°.

0.0787 g Sbst.: 0.2429 g CO_2 , 0.0856 g H_2O .

$C_{27}H_{46}O$. Ber. C 83.86, H 12.00.

Gef. » 84.18, » 12.18.

Das Cholestan-8-on wurde zur sicheren Identifizierung in die Dicarbonsäure vom Schmp. 275° und in das Anhydrid vom Schmp. 118° verwandelt. Auch diese Derivate wurden analysiert.

¹⁾ Dargestellt nach B. 48, 854 [1915].

1. Dicarbonsäure: 2.400 mg Sbst.: 6.554 mg CO₂, 2.278 mg H₂O.
 $C_{27}H_{46}O_4$. Ber. C 74.59, H 10.67.
 Gef. » 74.50, » 10.62.
2. Anhydrid: 3.394 mg Sbst.: 9.692 mg CO₂, 3.226 mg H₂O.
 $C_{27}H_{44}O_3$. Ber. C 77.83, H 10.64.
 Gef. » 77.90, » 10.65.

Pseudo-cholestenon aus Pseudo-cholesterin.

5 g Pseudo-cholesterin wurden in 250 ccm 95-proz. Essigsäure gelöst und bei etwa 40° mit 5 g Chromsäure-anhydrid oxydiert. Nach etwa 15 Minuten wurde die warme Lösung mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Material in der üblichen Weise in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegt; der neutrale Anteil krystallisierte in schönen Blättchen, schmolz aber trotz mehrfachem Umkrystallisieren unscharf; er begann bei 121° zu sintern und war erst gegen 128° ganz geschmolzen. Es kann daher zweifelhaft erscheinen, ob das Pseudo-cholestenon ganz einheitlich ist; doch spricht dafür der Umstand, daß es bei der Hydrierung sehr glatt in das Cholestan-8-on vom Schmp. 108—109° übergeht.

Analyse des Cholestan-8-ons aus Pseudo-cholesterin:

2.581 mg Sbst.: 7.926 mg CO₂, 2.745 mg H₂O.
 $C_{27}H_{46}O$. Ber. C 83.86, H 12.00.
 Gef. » 83.78, » 11.90.

Oxo-cholestanolacetat aus β -Oxy-cholestenolacetat.

Das Oxo-cholestanolacetat wurde erhalten durch Schütteln einer Eisessig-Ätherlösung des β -Oxy-cholestenolacetats in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei Gegenwart von Palladiummohr. Nachdem die Wasserstoff-Aufnahme beendet war, wurde vom Palladium abfiltriert, die Lösung konzentriert und das gebildete Reduktionsprodukt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ausgefällt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in schönen Nadeln vom Schmp. 142—143° erhalten.

0.1146 g Sbst.: 0.328 g CO₂, 0.1133 g H₂O.
 $C_{29}H_{48}O_3$. Ber. C 78.31, H 10.89.
 Gef. » 78.06, » 11.06.

Cholestan-8-on-4-ol.

Das Oxo-cholestanol wurde bereitet durch halbstündiges Kochen des Oxo-cholestanolacetats mit alkoholischer Kalilauge; es krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 156—157°, Ausbeute etwa quantitativ.

0.0782 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

C₂₇H₄₆O₂. Ber. C 80.50, H 11.63.

Gef. » 80.28, » 11.63.

Cholestan-4.8-dion.

4 g Cholestan-8-on-4-ol wurden in 95-proz. Eisessig gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Chromsäure-anhydrid (in wenig Wasser gelöst) versetzt; das Gemisch wurde dann 15 Minuten auf etwa 50° erhitzt, die nach dieser Zeit noch nicht verbrauchte Chromsäure wurde mit schwefliger Säure reduziert, die Reaktionsprodukte wurden mit Äther aufgenommen und in der üblichen Weise in einen sauren und in einen neutralen Anteil zerlegt. Der neutrale Anteil wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 186—187°; er bildet Nadeln.

6.449 mg Sbst.: 19.054 mg CO₂, 6.495 mg H₂O.

C₂₇H₄₄O₂. Ber. C 80.93, H 11.08.

Gef. » 80.58, » 11.24.

Dioxim: Das in der üblichen Weise bereite Dioxim ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 281° unter Zersetzung.

2.010 mg Sbst.: 5.553 mg CO₂, 1.919 mg H₂O. — 6.365 mg Sbst.: 0.3565 ccm N (18.5°, 752 mm).

C₂₇H₄₆O₂N₂. Ber. C 75.28, H 10.77, N 6.51.

Gef. » 75.37, » 10.64, » 6.49.

72. W. Dilthey und F. Kiefer: Notiz über Triphenylpyridin, Acetophenonin und Acetophenin.

(Eingegangen am 19. Februar 1920).

In dem soeben erschienenen Berichte-Heft¹⁾ bringt G. Reddelien den Identitätsnachweis des Englerschen²⁾ »Acetophenonins« mit 2.4.6-Triphenyl-pyridin. Wir haben diesen Nachweis ebenfalls durch Mischprobe des Acetophenonins mit reinem Triphenyl-pyridin geführt³⁾. Derselbe war nötig mit Rücksicht auf die Neubearbeitung des Beilsteins, in dessen 3. Auflage⁴⁾ das Englersche Acetophenonin im Anschluß an Acetophenon beschrieben wird und zwar aus nicht ersichtlichen Gründen unter dem Namen »Acetophenin«, während beim Triphenyl-pyridin sich kein Hinweis findet, obwohl schon Riehm⁵⁾ die Identität dieser Basen vermutet hat.

¹⁾ B. 53, 334 [1920]. ²⁾ B. 6, 638 [1873].

³⁾ F. Kiefer, Diss., Erlangen 1919. ⁴⁾ Bd. III., S. 130.

⁵⁾ A. 238, 27 [1887].