

Lösungsmittel	Mol.-Gew.: M	Mol.-Depress.: E	E/M
Dipenten-bishydrochlorid	209.0	9.0	0.0431
Dipenten-bishydrobromid	298.0	12.8	0.0429
Dipenten-tetrabromid	456.0	19.7	0.0432

Die konstanten Verhältniszahlen der bisher untersuchten Vertreter aus der *p*-Menthان-Reihe sind aber bedeutend kleiner, als dieselben bei den Verbindungen aus der Camphan-Gruppe zu erhalten waren. Es liegt daher der Schluß nahe, daß durch die Aufspaltung der $>C(CH_3)_2$ -Brücke des Camphan-Kohlenstoffgerüstes die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung um das Sechsfache ihres Wertes sinkt. Ob aber die Aufspaltung der $>C(CH_3)_2$ -Brücke und die damit bewirkte Spannungsänderung (siehe Campher⁷⁾) oder die Streckung des Moleküles nach einer Richtung bei der Aufspaltung für das auffällig starke Sinken der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung (6:1) verantwortlich zu machen ist, bleibt dabei noch ungeklärt.

Nach den hier beschriebenen Beobachtungs-Ergebnissen scheint die Ermittlung molarer Schmelzpunkts-Erniedrigungen ganz besonders bei den hydro-aromatischen Verbindungen als weiterer Beitrag für die Konstitutions-Aufklärung dieser Stoffe von Bedeutung zu sein. Diese Stoff-Konstanten, die leicht und mit überaus geringen Mengen nach der von mir⁸⁾ im Mai d. J. in den „Berichten“ veröffentlichten Methode zu erhalten sind, können zur weiteren Charakterisierung hydro-aromatischer Verbindungen von Nutzen sein.

Im Anschluß sei eine verbesserte Darstellung für Dipenten bekanntgegeben. Wenn man nämlich das Verfahren von Wallach⁹⁾ derart abändert, daß man durch Verwendung eines entsprechenden Fraktionieraufsatzen das während der Reaktion entstehende Wasser sofort entfernt, so kann eine fast theoretische Ausbeute an Dipenten erhalten werden.

366. Rudolf Tschesche: Zur Isomerie der Ketone im Ring B des Cholesterin-Ringsystems.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]
(Eingegangen am 14. November 1932.)

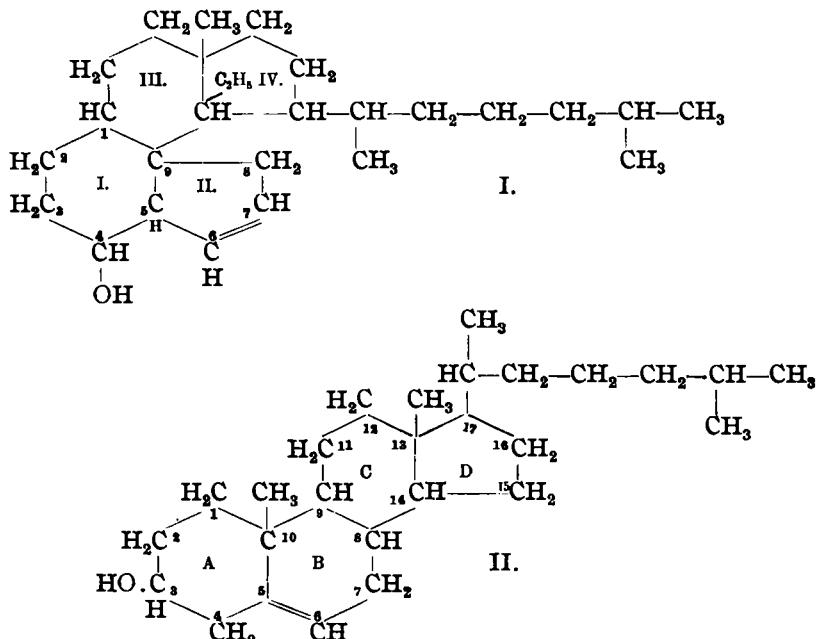
Von Windaus¹⁾ sind aus Cholesterin drei Ketone $C_{27}H_{46}O$ dargestellt worden, die ihre Ketogruppen in Stellung 6, 7 und 8 im alten Formelbild des Cholesterins (I) enthalten sollten. Nach der neuen, von Rosenheim und King²⁾ aufgestellten und von Wieland und Dane³⁾ abgeänderten Cholesterin-Formel (II) befindet sich in Stellung 8 keine CH_2 -Gruppe mehr, ein Cholestanon-(8) ist also unmöglich. Tatsächlich ist auch, wie Windaus⁴⁾ vor kurzem auseinandergesetzt hat, das als Cholestanon-(8) bezeichnete Keton als Cholestanon-(7) und das als Cholestanon-(7) bezeichnete Keton als Cholestanon-(6) zu formulieren. Es blieb ungewiß, welche Formel

⁷⁾ W. Hückel, A. 455, 123 [1927]. ⁸⁾ I. c. ⁹⁾ A. 230, 256.

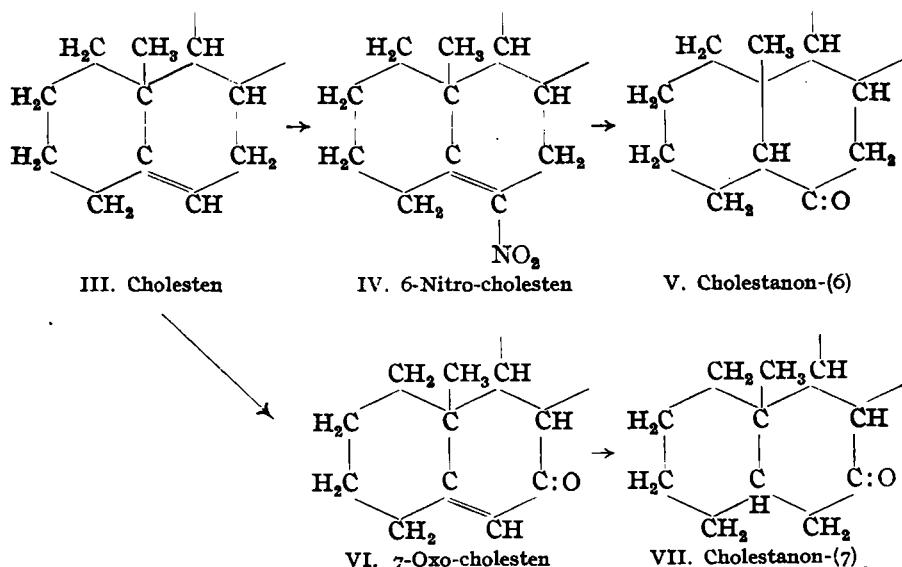
¹⁾ B. 58, 488 [1920]. ²⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 51, 464 [1932].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 210, 268 [1932]. ⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. (im Druck).

dem bisher als Cholestanon-(6) angesprochenen Keton zuzuschreiben sei, das wie die beiden anderen bei der Reduktion nach Clemmensen Cholestan lieferte. Ich habe darum diese Frage zu klären versucht.



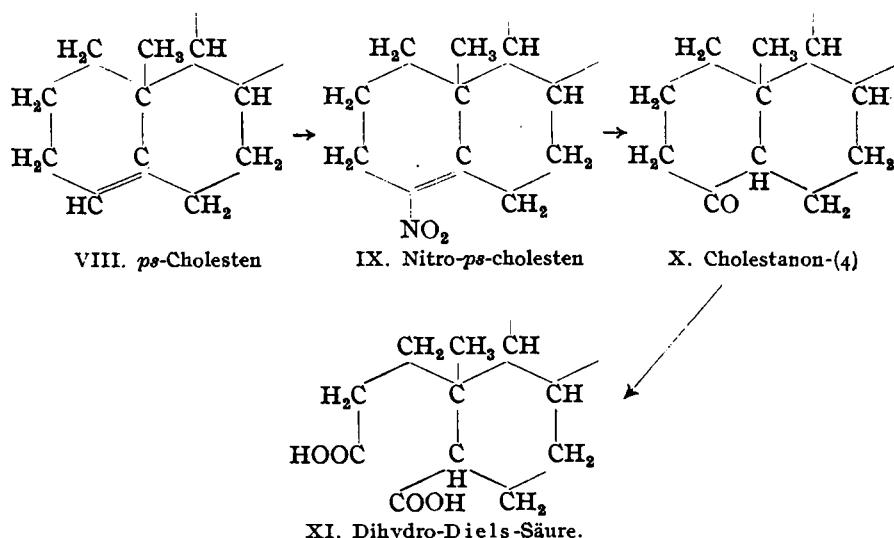
Das Cholestanon-(6) (V) und Cholestanon-(7) (VII) entstehen aus Cholesten (III) nach dem folgenden Schema:



Cholestanon-(6) und Cholestanon-(7) geben bei der Oxydation die gleiche Dicarbonsäure, die bei der Brenzreaktion ein Anhydrid liefert. Die Keto-gruppen stehen also benachbart und im Ring B des Cholesterins. Das früher als Cholestanon-(6) bezeichnete Keton entsteht dagegen aus dem *ps*-Cholesten über eine Nitroverbindung, es gibt bei der Oxydation eine Dicarbonsäure, die verschieden ist von der aus den beiden anderen Ketonen erhaltenen Säure. Nach einer Angabe von E. Schulze⁵⁾ sollte auch diese Säure bei der Brenzreaktion ein Anhydrid liefern.

Als ich diesen Versuch nachprüfte, stellte sich heraus, daß die Säure aus Cholestanon-(6) unter den von Schulze gewählten Bedingungen (Destillation bei 190—200° und 1 mm) ein Anhydrid gibt, daß aber, wenn die Reaktion bei 290—300° vorgenommen wird, ein Keton entsteht. Dann kann aber die Ketogruppe des Cholestanons-(6) nicht in Ring B liegen, da nur Dicarbonsäuren, die durch Aufspaltung von Ring A erhalten worden sind, bei der Brenzreaktion Ketone ergeben.

Die Dicarbonsäure aus Cholestanon-(6) erweist sich nun bemerkenswerterweise identisch mit der hydrierten Säure von Diels und Abderhalden⁶⁾, der nach der neuen Formulierung das Formelbild XI zukommen muß. Auch die Dimethylester der beiden Säuren geben keine Schmelzpunkts-Depression. Das Keton aus Nitro-*ps*-cholesten muß danach die Ketogruppe in Stellung 4 des Cholesterin-Ringsystems enthalten und ist als Cholestanon-(4) zu bezeichnen. Nach der neuen Formulierung ist das *ps*-Cholesten (VIII) als 4,5-ungesättigtes Cholesten aufzufassen, das Cholestanon-(4) (X) ist also in ganz normaler Weise über die Nitroverbindung IX gebildet worden. Es sind somit nur zwei Ketone bekannt, die die Ketogruppe in Ring B enthalten, und die für die neue Cholesterin-Formel bestehende Schwierigkeit, ein weiteres Keton mit der Ketogruppe im gleichen Ring unterzubringen, ist beseitigt.



⁵⁾ Dissertation., Göttingen 1928.

⁶⁾ A. Windaus, B. 52, 175 [1919].

Ich habe aus dem jetzt als Cholestanon-(6) zu bezeichnenden Keton den zugehörigen Alkohol dargestellt, um sein Verhalten gegen Digitonin zu prüfen. Für das *p*-Cholesterin, das die OH-Gruppe in Stellung 7 und die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatom 4 und 5 enthält, hatte schon Windaus⁷⁾ nachgewiesen, daß es sich nicht mit Digitonin verbindet, das gleiche konnte auch für das Cholestanol-(6) festgestellt werden. Auch das Epimere dieses Stoffes scheint nicht fällbar zu sein, da auch nach Erhitzen mit Natriumäthylat auf 200° kein fällbares Produkt erhalten werden konnte.

Hrn. Prof. Windaus danke ich vielmals für seine Anregungen und seine Unterstützung.

Cholestanol-(6): 2 g Cholestanon-(6) werden in 150 ccm wasserfreiem Äthanol gelöst, in diese Lösung wird so lange Natrium eingetragen, wie das Metall in Lösung geht. Dann wird die Lösung mit Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl, das mit wenig Äthanol aufgenommen wird. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle aus, die aus Äthanol umkrystallisiert werden. Es werden so rhombische Blättchen erhalten, die bei 128—129° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Äthanol, Aceton und Essigester, schwerer in Methanol. Ausbeute 1 g.

23.0 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, 1 = 1 dm, $\alpha = +0.40^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +34.8^\circ$.

3.243 mg Sbst.: 9.930 mg CO₂, 3.660 mg H₂O.

C₂₇H₄₈O. Ber. C 83.43, H 12.45. Gef. C 83.51, H 12.63.

Cholestanol-(6)-acetat wird durch 3-stdg. Erhitzen des Cholestanols-(6) mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade bereitet. Es krystallisiert beim Erkalten aus dem überschüssigen Anhydrid aus. Nadeln aus Essigester + Methanol, die bei 95° schmelzen.

25.6 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, 1 = 1 dm, $\alpha = +0.87^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +69.5^\circ$.

3.453 mg Sbst.: 10.220 mg CO₂, 3.650 mg H₂O.

C₂₉H₅₀O₂. Ber. C 80.86, H 11.71. Gef. C 80.72, H 11.83.

⁷⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, B. 53, 614 [1920].