

## 24. Otto Diels und Hermann Klare: Zur Dehydrierung des Cholesterins und Ergosterins und über die Nicht-identität des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ mit 1.2-Cyclopenteno-phenanthren.

Aus d. Chem. Institute d. Universität Kiel.

(Eingegangen am 18. Dezember 1933.)

Für die Frage nach der Struktur der Sterine ist nicht nur das Auftreten von Chrysen bei der Dehydrierung von Cholesterin, Cholesterylchlorid<sup>1)</sup> und Cholsäure<sup>2)</sup> von Bedeutung, sondern ebenso sehr die wichtige Tatsache, daß sowohl aus Cholesterin,  $C_{27}H_{46}O$ , wie aus Ergosterin,  $C_{28}H_{44}O$ , bei der Dehydrierung mit Selen noch zwei andere, sehr typische, aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen, die von O. Diels, W. Gädke und P. Körding<sup>3)</sup> durch die Formeln  $C_{18}H_{16}$  und  $C_{25}H_{24}$  wiedergegeben, für die beiden Sterine miteinander verglichen und auf Grund experimenteller Beobachtungen für identisch erklärt worden sind. Die Identität der aus Ergosterin und Cholesterin durch Selen-Dehydrierung entstehenden Kohlenwasserstoffe  $C_{25}H_{24}$  ist neuerdings von den HHrn. S. Ruzicka, M. W. Goldberg und G. Thomann<sup>4)</sup> nicht nur angezweifelt, sondern es ist ausdrücklich ihre Verschiedenheit behauptet worden. In einer kürzlich erschienenen Erwiderung auf diese Mitteilung hat zwar der eine von uns<sup>5)</sup> sich dahin ausgesprochen, daß die von den genannten Autoren mitgeteilten Argumente und Beobachtungen nicht derart sind, daß sie die von O. Diels und A. Karstens<sup>6)</sup>, bewiesene Identität in Zweifel ziehen können, da es sich aber um eine für die Sterin-Chemie nicht unwichtige Frage handelt, haben wir in den letzten Monaten die Dehydrierungs-Versuche von O. Diels und A. Karstens oftmals und auf das sorgfältigste wiederholt. Das Ergebnis ist das gleiche wie früher: Neben reichlichen Mengen des reinen Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  entsteht bei der Dehydrierung des Ergosterins mit Selen in geringer Ausbeute stets der Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$ . Außerdem scheinen kleine Mengen von Chrysen und noch andere höhere Kohlenwasserstoffe gebildet zu werden.

Die durch die Mitteilung der genannten Autoren zur Diskussion gestellte Frage nach der Identität des Ergosterin-Kohlenwasserstoffes  $C_{25}H_{24}$  mit dem entsprechenden aus Cholesterin haben wir dadurch zu entscheiden gesucht, daß wir die Absorptionskurven der beiden Kohlenwasserstoffe gemessen und mit einander verglichen haben. Ich verdanke diese Messungen, ebenso wie die weiter unten mitzuteilenden dem gütigen Entgegenkommen des Hrn. Prof. Windaus (Göttingen), dem ich dafür unseren verbindlichsten Dank ausspreche!

Wie aus der Zusammenstellung der Messungs-Ergebnisse (Tabelle 1) und aus den innerhalb der Fehlergrenze koinzidierenden Kurvenbildern (Abbild. 1 und 2) hervorgeht, bieten auch sie keinen Anhalt für eine Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe  $C_{25}H_{24}$  aus Cholesterin und Ergosterin\*).

<sup>1)</sup> B. 58, 1231 [1925], 60, 140 [1927].      <sup>2)</sup> A. 478, 131 [1930].

<sup>3)</sup> A. 459, 1 [1927].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 16, 812 [1933].

<sup>5)</sup> B. 66, 1122 [1933].

<sup>6)</sup> A. 478, 133–135 [1930].

\*) Mit der zeitraubenden Reindarstellung geeigneter Derivate des Kohlenwasserstoffes  $C_{25}H_{24}$  aus Cholesterin und Ergosterin, deren Absorptionskurven ebenfalls mit einander verglichen werden sollen, sind wir zur Zeit beschäftigt.

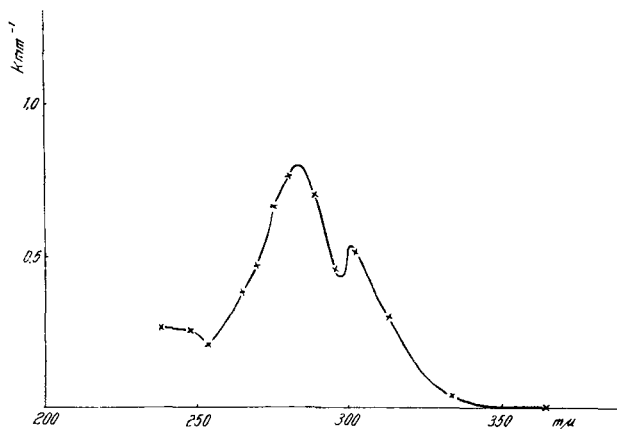
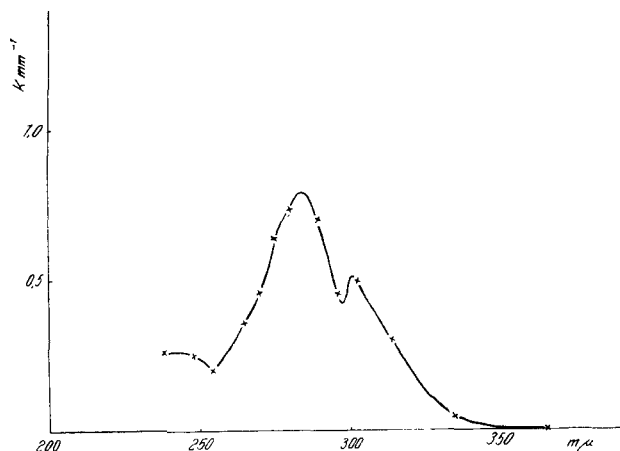
Tabelle 1.

$C_{25}H_{24}$  aus Cholesterin.  
0.002 % in  $CHCl_3$

$\lambda$ in $m\mu$	$k$ . $mm^{-1}$
365	—
334	0.041
313	0.302
302	0.514
296	0.460
289	0.700
280	0.762
275	0.664
270	0.468
265	0.378
254	0.209
248	0.256
238	0.263

$C_{25}H_{24}$  aus Ergosterin.  
0.002 % in  $CHCl_3$

$\lambda$ in $m\mu$	$k$ . $mm^{-1}$
365	—
334	0.041
313	0.300
302	0.497
296	0.451
289	0.692
280	0.731
275	0.636
270	0.456
265	0.358
254	0.199
248	0.246
238	0.257

Abbild. 1:  $C_{25}H_{24}$  aus Ergosterin; 0.002 % in Chloroform.Abbild. 2:  $C_{25}H_{24}$  aus Cholesterin; 0.002 % in Chloroform.

Die Ursache dafür, daß die HHrn. Ruzicka, Goldberg und Thomann auf Grund des von ihnen einige Grade zu niedrig gefundenen Schmelzpunktes ( $214-215^0$ , statt  $219-220^0$ ) des aus Ergosterin gewonnenen Kohlenwasserstoffs, sowie aus ihren von den für  $C_{25}H_{24}$  berechneten ein wenig abweichenden Analysenzahlen und endlich aus dem — uns ebensowenig überzeugenden — Befund der kristallographischen Vergleichung der beiden Kohlenwasserstoffe dem Irrtum verfallen sind, sie für verschieden voneinander zu erklären, liegt unseres Erachtens darin, daß es ihnen nicht gelungen ist, die dem Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$  bei den meisten Dehydrierungen mit Selen beigemischten Verunreinigungen zu beseitigen. Sie haben den von ihnen aus Ergosterin gewonnenen, bei  $214-215^0$  schmelzenden Kohlenwasserstoff ausdrücklich als rein erklärt und sogar betont, daß „diese Kohlenwasserstoffe (darunter  $C_{25}H_{24}$ ) die am leichtesten in reiner Form zu erhaltenden Dehydrierungsprodukte der ganzen, in obiger Tabelle angegebenen Reihe sind.“

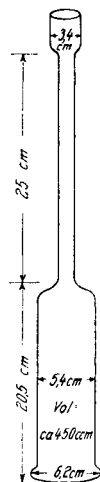
Wir können uns dieser Ansicht nicht anschließen! Ja, wir müssen nach unseren Erfahrungen sogar besonders hervorheben, daß die völlige Reinigung des Kohlenwasserstoffs  $C_{25}H_{24}$  — sofern er, was häufig der Fall ist, größere Mengen von Verunreinigungen enthält — ganz ungewöhnlich schwierig ist!

Wir geben ferner der Vermutung Ausdruck, daß die von den HHrn. Ruzicka, Goldberg und Thomann für die Dehydrierung des Ergosterins gewählten Versuchs-Bedingungen, die den ursprünglichen Angaben von O. Diels und A. Karstens nicht entsprechen, für die reichliche Bildung solcher Verunreinigungen verantwortlich zu machen sind. Auf Grund eigener experimenteller Erfahrungen möchten wir diese Vermutung für recht wahrscheinlich halten.

Um jedem die Möglichkeit zu bieten, die Dehydrierung des Ergosterins zu dem reinen Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$  nachzuarbeiten, ergänzen wir die frühere Vorschrift von O. Diels und A. Karstens durch folgende, ganz detaillierte Angaben:

100 g Ergosterin („J.-G.“, Werk Elberfeld) werden mit 100 g feinpulvrigem Selen (Baltimore Copper Smelting and Rolling Co.) innig gemischt und in dem in Figur 3 abgebildeten, mit Rückflußkühler und mit Kalilauge beschickten Woulfe'schen Flaschen verbundenen Quarzgefäß in dem früher beschriebenen<sup>7)</sup>, auf die entsprechende Temperatur erhitzten Salzbad nach folgendem Schema dehydriert: 4. 9. 33: 3 Stdn. langsam von  $200^0$  auf  $280^0$  erhitzt, dann unterbrochen; 5. 9. 33:  $13\frac{1}{2}$  Stdn. schnell von  $240^0$  auf die nunmehr konstant gehaltene Temperatur von  $320^0$  erhitzt; 6. 9. 33:  $12\frac{1}{2}$  Stdn., wie am 5. 9. erhitzt; 7. 9. 33: Noch 1 Stde. wie am 6. 9. erhitzt.

Die noch warme Reaktionsmasse wird mit viel Äther — in mehreren Portionen — ausgezogen, wobei die Apparatur jedesmal etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. kräftig auf der Maschine geschüttelt wird. Nachdem der Äther, zunächst auf dem Wasserbade, schließlich im Vakuum sorgfältig abdestilliert ist, wird das zurückbleibende Öl (aus einem Bade) langsam im Vakuum fraktioniert. Dabei erhält man dieselben Ausbeuten an den Dehydrierungskohlenwasserstoffen, wie sie früher angegeben sind<sup>8)</sup>.



Abbild. 3.

<sup>7)</sup> A. 459, 14 [1927].

<sup>8)</sup> A. 478, 132—135 [1930].

Für die Isolierung des Kohlenwasserstoffs  $C_{25}H_{54}$  hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Fraktion IV in zwei Anteile zu zerlegen: Fraktion IVa: Sdp. 280—300° (12 mm), ein braunes, sehr zähes Öl; Fraktion IVb: Sdp. 300—324° (12 mm), 6—7 g eines gleichfalls dunkelbraunen, beim Erkalten glasartig erstarrenden Öles. Fraktion IVb ist es, die als wesentlichen Bestandteil den Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{54}$  enthält. Wird sie unter schwachem Erwärmen in 15—20 ccm Äther gelöst, so fallen alsbald nach dem Abkühlen auf 20° schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, deren Abscheidung durch 12-stdg. Kühlen auf 0° vervollständigt wird. Die Krystallmasse wird dann abgesaugt, einige Male mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Sie ist dann schon nahezu farblos.

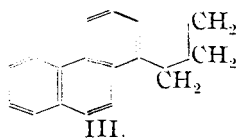
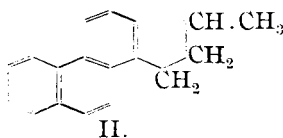
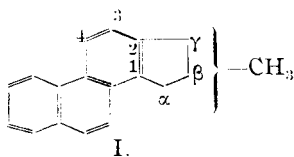
Zur völligen Reinigung und zur Trennung von den äußerst hartnäckig anhaftenden Beimischungen kann man so vorgehen, wie es früher beschrieben worden ist. Zweckmäßiger und weniger verlustreich gestaltet sich indessen die Reinigung nach folgendem Verfahren: Das soeben erwähnte, auf Ton abgepreßte Rohprodukt wird in der gerade ausreichenden Menge siedendem Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester gelöst, aus dem sich der Kohlenwasserstoff beim Abkühlen in schön ausgebildeten Krystallen abscheidet. Diese werden abfiltriert, 2-mal mit eiskaltem Äther gewaschen, auf Ton abgepreßt und noch 2-mal aus sehr viel siedendem Eisessig umkrystallisiert. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff scheidet sich daraus in langgestreckten, prächtig flimmernden, farblosen, nach dem Abfiltrieren und Trocknen silbrig glänzenden Blättern ab. Er ist schon nahezu rein, schmilzt bei 216—217° und läßt sich durch eine Wiederholung des Verfahrens völlig reinigen.

Wir bemerken ausdrücklich, daß wir bei etwa 20 Dehydrierungen dieser Art immer genau dieselben Ergebnisse hatten.

Warum im allgemeinen die Reinigung des „Ergosterin- $C_{25}H_{54}$ “ schwieriger ist als die des „Cholesterin- $C_{25}H_{54}$ “, vermögen wir mit Sicherheit noch nicht zu sagen; wir sind aber zur Zeit damit beschäftigt, die Ursache dieser auffälligen Erscheinung zu ergründen.

Weit wichtiger, als der Beweis der Identität der Kohlenwasserstoffe  $C_{25}H_{54}$  aus Cholesterin und Ergosterin erscheint für die Sterin-Chemie die Frage nach der Struktur des Kohlenwasserstoffes  $C_{18}H_{16}$ , der nicht nur wegen seiner Bildung bei der Dehydrierung von Cholesterin, Cholesterylchlorid, Ergosterin, Cholsäure und aus Uzarigenin<sup>9)</sup>, sondern auch deswegen besonders bemerkenswert ist, weil er in verhältnismäßig beträchtlicher Menge entsteht.

Nachdem durch neuere — bis jetzt allerdings nicht bewiesene — Vorstellungen über den Bau des Cholesterin-Moleküls von Rosenheim und King<sup>10)</sup> für die Struktur des Kohlenwasserstoffes  $C_{18}H_{16}$  die Formel I eines Methyl-[cyclopenteno-phenanthrens] ernstlich in Betracht gezogen wird,



<sup>9)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **282**, 58 [1933].

<sup>10)</sup> Chem. and Ind. **52**, 299 [1933].

haben sich verschiedene Forscher bemüht, das Problem auf dem Wege der Synthese zu lösen. Ich nenne von den darauf bezüglichen Arbeiten die von Cook und Hewett<sup>11)</sup>, L. Ruzicka, L. Ehmann, M. W. Goldberg und H. Hösli<sup>12)</sup>, G. A. R. Kon<sup>13)</sup>, Cook und Hewett<sup>14)</sup>, sowie die von E. Bergmann und H. Hillemann<sup>15)</sup>. Ohne im einzelnen auf den Inhalt dieser zahlreichen Untersuchungen einzugehen, sei doch hervorgehoben, daß nach dem Ergebnis der soeben zitierten Untersuchungen von Ruzicka, Ehmann, M. W. Goldberg und H. Hösli, sowie der von Cook und Hewett  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-[1.2-cyclopenteno-phenanthren] mit dem Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  nicht identisch sind.

E. Bergmann und H. Hillemann haben die entsprechende  $\gamma$ -methylierte Verbindung (II) nach einer allerdings nicht eindeutig verlaufenden Synthese aufgebaut; aber nach den Unstimmigkeiten im Schmelzpunkt der Pikrate und vor allem nach der Beschreibung ihres Kohlenwasserstoffes selbst („spröde, nicht fluoescierende, sternförmig angeordnete, breite Nadeln“, während ganz reines  $C_{18}H_{16}$  weiche, glänzende Blättchen von höchster Fluorescenz bildet!) scheint uns eine Identität mit  $C_{18}H_{16}$  gänzlich ausgeschlossen.

Wir sind der Meinung, daß sich die HHrn. Bergmann und Hillemann durch einen einfachen Versuch von der Identität oder Nicht-identität ihres synthetischen Kohlenwasserstoffes mit  $C_{18}H_{16}$  hätten überzeugen können. Sie hätten nämlich nur nach der Vorschrift von O. Diels, W. Gädke und P. Körding<sup>16)</sup> die Einwirkung von  $N_2O_3$  auf die ätherische Lösung ihres Produktes zu studieren brauchen. Im Falle des  $C_{18}H_{16}$  bildet sich dabei ein gelblicher, körnig-krystallinischer Niederschlag (Nitrosit, Pseudo-nitrosit?) aus dem mit Eisessig, Ameisensäure oder Pyridin die außerordentlich charakteristische Verbindung  $C_{18}H_{13}O_2N$  entsteht. An dem Versagen oder an dem anderen Verlauf dieser sehr typischen Reaktion würden die genannten Autoren die Verschiedenheit ihres Kohlenwasserstoffes vom „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ erkannt haben.

Eine abermals neue Version in der Auffassung des Kohlenwasserstoffes  $C_{18}H_{16}$  brachten dann die HHrn. Cook und Hewett. In einer Art von vorläufiger Notiz haben sie zunächst die Wahrscheinlichkeit angedeutet, daß der Dielssche Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  garnicht diese Zusammensetzung, sondern die Formel  $C_{17}H_{14}$  besitze und vermutlich nichts anderes vorstelle, als ein verunreinigtes Präparat von [1.2-Cyclopenteno-phenanthren] (III). Zwar waren die Unterlagen für eine solche Annahme derart, daß sich der eine von uns<sup>17)</sup> gezwungen sah, ihr kürzlich energisch zu widersprechen. Trotzdem haben sich die HHrn. Cook und Hewett nicht davon abhalten lassen, in einer weiteren, nunmehr ganz ausführlichen Abhandlung ihre von O. Diels zurückgewiesene Vermutung als positive Behauptung zu präzisieren.

Ich greife aus den Leitsätzen des „Summary“ dieser Mitteilung zunächst nur Nr. 2 heraus, der lautet: „Comparison of a purified sample of the „ $C_{18}H_{16}$ “ hydrocarbon, obtained from cholesterol by selenium dehydrogenation with synthetic 1:2-cyclopenteno-phenanthren indicates, that the

<sup>11)</sup> Chem. and Ind. **52**, 451 [1933].

<sup>12)</sup> Helv. chim. Acta **16**, 833 [1933].

<sup>13)</sup> Journ. chem. Soc. London **1933**, 1081.

<sup>14)</sup> Journ. chem. Soc. London **1933**, 1098.

<sup>15)</sup> B. **66**, 1302 [1933].

<sup>16)</sup> A. **459**, 17 [1927].

<sup>17)</sup> B. **66**, 1126 [1933].

cholesterol hydrocarbon consists of this compound contaminated with a very persistent impurity“. Uns gegen eine solche Behauptung zu wenden, halte ich nicht nur für mein und meiner Mitarbeiter Recht, sondern ich fühle mich auch im Hinblick auf die Weiterentwicklung der Sterin-Forschung dazu verpflichtet!

Es liegt mir ferne, auf Einzelheiten dieser Untersuchung, soweit sie sich mit Fragen der Sterin-Chemie beschäftigt, einzugehen, und begnüge mich damit, auf einige Punkte hinzuweisen: Zunächst sind die HHrn. Cook und Hewett offenbar der Meinung, daß die von ihnen dargestellte Probe von „Cholesterin- $C_{18}H_{16}$ “ (Sintern von  $129^{\circ}$ , Schmp.  $131-133^{\circ}$ !) gegenüber unseren Präparaten besonders rein sei. Die Dinge liegen indessen genau umgekehrt! Ein durch Dehydrierung von Cholesterin oder Ergosterin gewonnener Kohlenwasserstoff, der solche Schmelzpunkts-Erscheinungen zeigt, wie das Präparat der Autoren, stellt ohne Frage ein Gemisch vor. Die Verunreinigung besteht vor allem aus Chrysen und dem Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$ , deren Beseitigung zwar mühsam ist, aber sicher gelingt. Der reine Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  — ausgezeichnet durch seine strahlend-hellblaue Fluoreszenz — schmilzt ganz scharf und ohne Sintern bei  $125-126^{\circ}$ . Wir weisen daher auch die Behauptung der HHrn. Ruzicka, Goldberg und Thomann, sowie auch die der HHrn. Ruzicka, Ehmann, Goldberg und Hösli, daß der Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  unscharf schmilzt, als den Tatsachen nicht entsprechend zurück.

Auch bei den HHrn. Cook und Hewett liegen die Dinge so, daß sie die Dehydrierung des Cholesterylchlorids mit Selen unter wesentlich anderen Bedingungen, als seinerzeit O. Diels, W. Gädke und P. Körding durchgeführt haben. Es erscheint uns daher durchaus nicht verwunderlich, daß sie statt des reinen  $C_{18}H_{16}$  ein Gemisch erhalten haben.

Der Kardinalpunkt der Mitteilung der HHrn. Cook und Hewett ist die von ihnen behauptete Identität des [1.2-Cyclopenteno-phenanthrens] — das sie und auch die HHrn. Ruzicka, Ehmann, Goldberg und Hösli synthetisch dargestellt haben — mit dem „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “. Sie sprechen damit klar aus, daß dieser so charakteristische, aus allen möglichen Ausgangsmaterialien durch Dehydrierung mit Selen gewonnene und unzählige Male durchanalysierte Kohlenwasserstoff garnicht  $C_{18}H_{16}$  sei, sondern der Formel  $C_{17}H_{14}$  entspreche!

Dem Entgegenkommen der HHrn. Cook und Hewett verdanke ich eine Probe von 5 g ihres synthetischen Kohlenwasserstoffs. Er sieht schon äußerlich ganz anders aus als „Cholesterin- $C_{18}H_{16}$ “, bildet spröde, matt glänzende Nadeln, ist viel schwerer löslich und schmilzt — nach nochmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol — bei  $137-138^{\circ}$  (Cook und Hewett:  $134.5-135^{\circ}$ ). Auch bei den Pikraten und bei den Molekülverbindungen mit *symm.* Trinitro-benzol bestehen ganz beträchtliche Abweichungen gegenüber  $C_{18}H_{16}$ .

Völlig unbegreiflich erscheint mir aber die Tatsache, daß die HHrn. Cook und Hewett, obwohl ihnen größere Mengen ihres synthetischen Produktes zur Verfügung standen, es unterlassen haben, vor ihrer Veröffentlichung sein Verhalten gegen  $N_2O_3$  zu prüfen. Wie ich bereits weiter oben hervorgehoben habe, bietet sich hierin ein einfacher Weg, die Identität oder Nicht-identität eines Kohlenwasserstoffs mit dem „Cholesterin- $C_{18}H_{16}$ “ zu entscheiden. Das letztere wird davon in eine schön krystallisierte Ver-

bindung: olivbraune, goldglänzende Krystallblätter vom Schmp. 238–240° und der durch vier volle, übereinstimmende Analysen erhärteten Zusammensetzung  $C_{18}H_{13}O_2N$ , übergeführt.

Die Autoren haben die Darstellung dieses leicht zugänglichen Derivates des „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ nicht versucht. Trotzdem haben sie aber über die Verbindung  $C_{18}H_{13}O_2N$  folgende Ansicht ausgesprochen: „By the action of pyridine on the nitrogen peroxide adduct<sup>18)</sup> of the „ $C_{18}H_{16}$ “ hydrocarbon from cholesterol, Diels, Gädke and Körding isolated a nitrogenous compound  $C_{18}H_{13}O_2N$ , which they suggested, chiefly on the basis of ultimate analysis, was not a nitro-compound, but a nitrose-ketone. This assumption is unnecessary if the hydrocarbon is really  $C_{17}H_{14}$ , and the reaction may now be interpreted as addition of nitrogen dioxide, followed by loss of nitrous acid with the formation of a nitro-derivative of the original hydrocarbon ( $C_{17}H_{13}O_2N$ )“. — Uns ist eine solche Argumentation, die jeder experimentellen Grundlage entbehrt und sich über einwandfreie experimentelle Ergebnisse — ohne eigenen Versuch — hinwegsetzt, unverständlich!

Aber, da nun einmal die Behauptung der Autoren von der Identität des synthetischen und des Cholesterin-Kohlenwasserstoffes in der Literatur steht, blieb uns nichts übrig, als unsererseits den Versuch mit  $N_2O_3$  nachzuholen, den wir — als entscheidend — in der Arbeit der Autoren vermissen: In eine auf 0° gekühlte und während des ganzen Versuches sorgfältig auf 0° gehaltene Lösung von 3 g des Cook-Hewettschen Präparates in 130 ccm absol. Äther wird  $\frac{1}{2}$  Stde. ein ziemlich lebhafter Strom von  $N_2O_3$  (aus  $As_2O_3$  mit  $HNO_3$  ( $d = 1.3$ )) eingeleitet. Im Gegensatz zu dem von uns mit „Cholesterin- $C_{18}H_{16}$ “ ausgeführten Versuch, wo die Reaktion sofort unter tiefer Gelbgrünfärbung der Lösung und später unter Abscheidung eines gelblichen Krystallpulvers verläuft, bleibt im vorliegenden Falle die Flüssigkeit etwa 5–10 Min. farblos. Dann erst wird sie grünlich und hat nach  $\frac{1}{2}$  Stde. — durch das gelöste  $N_2O_3$  — eine smaragdgrüne Farbe angenommen; dabei ist sie völlig klar geblieben. Beim weiteren Stehen bei 0° dissoziiert aus der grünen Lösung allmählich  $NO$  heraus, und in dem Maße, wie dies geschieht, hellt sie sich — innerhalb von 4–5 Stdn. — auf, bis sie schließlich die gelbe Farbe einer  $NO_2$ -Äther-Lösung besitzt. Nach 2 Tagen (bei 0°!) wird aus der noch immer klaren, gelben Lösung durch bei 0° durchgeleitete trockne Luft ein Teil des gelösten  $NO_2$  ausgetrieben. Der Rest wird der Äther-Lösung durch 5-maliges Ausschütteln mit Wasser und mit Soda-Lösung entzogen. Dann wird die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und an der Luft langsam eingedunstet. Die sich allmählich abscheidende, zunächst gelbbraune Krystallmasse wird auf Ton abgepreßt (2.8 g) und durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Acetonitril, dann aus wenig warmem Pyridin und schließlich aus siedendem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle gereinigt. Das so gewonnene Produkt bildet schwach gelbliche, glänzende, kaum fluoreszierende, verfilzte Blätter, die bei 137–138° schmelzen und mit dem Cook-Hewettschen Kohlenwasserstoff, der bei derselben Temperatur schmilzt, keine Schmelzpunkts-Depression geben.

4.604 mg Stbst.: 15.690 mg  $CO_2$ , 2.550 mg  $H_2O$ , 0.007 mg Rückstand.

$C_{17}H_{14}$ . Ber. C 93.50, H 6.42. Gef. C 93.12, H 6.21.

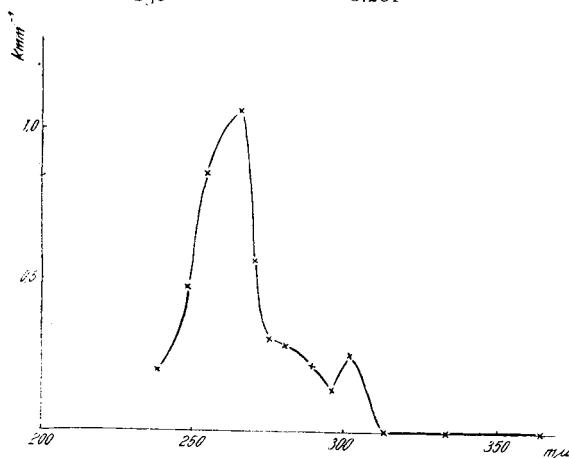
<sup>18)</sup> Wir haben nirgendwo die Behauptung aufgestellt, daß es sich bei dieser Verbindung um ein „ $NO_2$ -Addukt“ von  $C_{18}H_{16}$  handelt.

Es ist also keine Spur der Verbindung  $C_{18}H_{13}O_2N$  beobachtet worden!

Da ferner auf Grund unserer Erfahrungen das von den HHrn. Cook und Hewett für die vergleichende spektroskopische Untersuchung der beiden Kohlenwasserstoffe verwendete Präparat von „Cholesterin- $C_{18}H_{16}$ “ als nicht rein anzusehen ist, so haben wir — unter freundlicher Vermittlung von Hrn. Prof. Windaus (Göttingen) — diese Messungen wiederholt. Es dienten dazu das durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Cook-Hewettsche Präparat vom Schmp.  $137-138^0$ , ferner „Cholesterin- $C_{18}H_{16}$ “ vom ganz scharfen Schmelzpunkt  $125-126^0$ , sowie ein prachtvolles Präparat von „Ergosterin- $C_{18}H_{16}$ “ von genau demselben Schmelzpunkt.

Tabelle 2.

$\lambda$	Cooksches synthet. Produkt $C_{17}H_{14}$ Schmp. $137^0$	$C_{18}H_{16}$ aus Cholesterin, Schmp. $125-126^0$	$C_{18}H_{16}$ aus Ergosterin, Schmp. $125-126^0$
365	—	—	—
334	—	—	—
313	—	—	0.027
302	0.254	0.240	0.256
296	0.138	0.144	0.148
289	0.220	0.206	0.226
280	0.288	0.300	0.306
275	0.308	0.316	0.318
270	<b>0.567</b>	<b>0.595</b>	<b>0.591</b>
265	<b>1.062</b>	<b>1.038</b>	<b>1.043</b>
254	<b>0.856</b>	<b>0.805</b>	<b>0.815</b>
248	0.479	0.456	0.470
238	0.201	0.185	0.193



Abbild. 4: Cook-Hewetts synthet. Produkt  $C_{17}H_{14}$  vom Schmp.  $137^0$ ; 0.002% in Chloroform.

Man sieht aus den in Tabelle 2 zusammengestellten Messungen, daß sich die Absorptionskurven der drei Kohlenwasserstoffe nur wenig voneinander unterscheiden. Immerhin zeigt sich bei den fett gedruckten Zahlen ein über die Fehlergrenzen hinausgehender Unterschied zwischen dem Cookschen Kohlenwasserstoff einerseits und den beiden Kohlenwasserstoffen  $C_{18}H_{16}$  aus Cholesterin und Ergosterin andererseits, die fast identische Werte geben.

Auch die Mitteilung von J. D. Bernal und D. Crowfoot<sup>19)</sup> die den Cookschen Kohlenwasserstoff mit „Cholesterin- $C_{18}H_{16}$ “ röntgenographisch

<sup>19)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 52, Nr. 36.



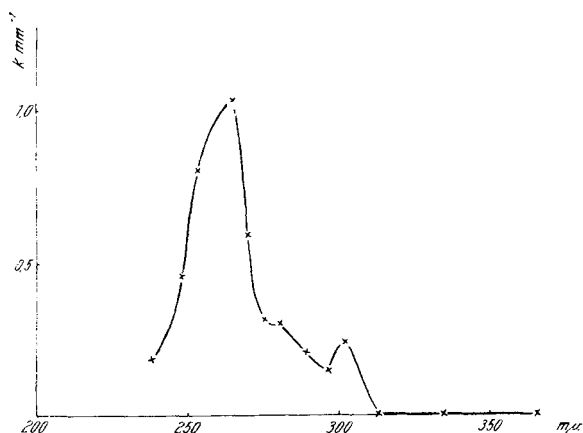
verglichen haben, läßt keinen Zweifel an der Verschiedenheit der beiden Verbindungen.

Die schöne Beobachtung von R. Tschesche und H. Knick<sup>20)</sup> endlich, die bei der Dehydrierung von Uzaringenin mit Selen einen Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  erhielten, der sich mit dem aus den Sterinen so leicht entstehenden identisch erwies, kann als abermalige willkommene Bestätigung der von O. Diels, W. Gädke und P. Körding von Anfang an aufgestellten Formel  $C_{18}H_{16}$  gewertet werden.

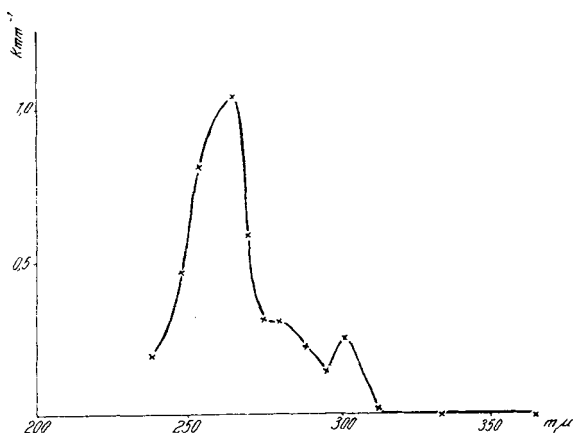
Falls sich die Angaben von G. A. R. Kon<sup>21)</sup> bestätigen sollten und der Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  wirklich die Struktur eines  $\gamma$ -Methyl-[1.2-cyclo-pentenophenanthrens] besitzt, so muß dem von E. Bergmann und H. Hillemann synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoff eine andere Struktur zukommen, was ja bei der Art der von ihnen gewählten Synthese nicht ausgeschlossen ist.

Merkwürdig ist die große Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  gegen Agenzien wie Salpetersäure, Brom, Schwefelsäure und Chromsäure. Sie erschwert seine chemische Bearbeitung in hohem Maße. Immerhin glauben wir, daß uns der Abbau der oben erwähnten — durch Einwirkung nitroser Gase auf  $C_{18}H_{16}$  entstehenden — charakteristischen Verbindung  $C_{18}H_{13}NO_2$  (Isonitroso-keton?) gelingen und zu identifizierbaren Produkten führen wird.

Über die Resultate der Hydrierung von  $C_{18}H_{16}$ , die unter Verwendung von Platindioxyd als Katalysator leicht stattfindet und ein sehr schön krystallisiertes, bei 63—64° schmelzendes Produkt liefert, wird demnächst berichtet



Abbild. 5: „Cholesterin- $C_{18}H_{16}$ “; Schmp. 125—126°; 0.002 % in Chloroform.



Abbild. 6: „Ergosterin- $C_{18}H_{16}$ “; Schmp. 125—126°; 0.002 % in Chloroform.

<sup>20)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **282**, 58 [1933].

<sup>21)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. **52**, Nr. 47.

## Zusammenfassung.

Es erscheint nicht überflüssig, die bei der Dehydrierung der Sterine und Gallensäuren bisher sicher festgestellten Ergebnisse — weil sie augenblicklich von besonderem Interesse sind — zusammenzustellen, da nur sie der weiteren Forschung als Grundlage dienen können: 1) Durch Dehydrierung von Cholesterin, sowie des daraus leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{28}$  von Mauthner und Suida<sup>22)</sup> mit Palladium-Kohle wird, neben anderen Produkten, Chrysen gebildet. Ebenso entsteht bei der Dehydrierung des Cholesterins mit Zinkstaub Chrysen. — 2) Bei der Dehydrierung von Cholesterin, Cholesterylchlorid und Cholsäure mit Selen tritt gleichfalls Chrysen auf. Daneben aber erscheinen, ebenso wie bei der Dehydrierung des Ergosterins — außer anderen Verbindungen — die zwei sehr charakteristischen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{18}$  und  $C_{25}H_{24}$ . — 3) Für die Verschiedenheit der aus Cholesterin resp. Ergosterin stammenden reinen Kohlenwasserstoffe  $C_{18}H_{18}$  und  $C_{25}H_{24}$  haben sich sowohl durch chemische, wie auch durch physikalische Untersuchungs-Methoden bisher keine Anhaltspunkte ergeben, so daß man berechtigt ist, sie für die genannten beiden wichtigen Sterine für identisch zu erklären. — 4) Ob unter den Produkten der Dehydrierung von Cholesterin und Ergosterin mit Selen andere, sicher voneinander verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen, ist noch nicht erwiesen. — 5) Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{18}$  ist durch zahlreiche Untersuchungen einwandfrei festgestellt. — 6)  $C_{18}H_{18}$  ist mit [1.2-Cyclopenteno-phenanthren] (Cook) nicht identisch. — 7) Eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht vielleicht für die Annahme, daß nach der Synthese von Kon dargestelltes  $\gamma$ -Methyl-[1.2-cyclopenteno-phenanthren] mit  $C_{18}H_{18}$  identisch ist. — 8) Die von E. Bergmann und Hillemann als  $\gamma$ -Methyl-[1.2-cyclopenteno-phenanthren] bezeichnete Verbindung ist dagegen nicht identisch mit  $C_{18}H_{18}$ .

Mit der weiteren Erforschung der Sterin-Dehydrierungsprodukte und der Aufklärung des Dehydrierungs-Verlaufes sind wir zur Zeit beschäftigt. Wir danken der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ für die wertvolle Förderung unserer Arbeiten und ebenso dem „J.-G.“ Werk Elberfeld und Hrn. Prof. Dr. Hörlein für die gütige Überlassung größerer Mengen von Ergosterin. — Hrn. Dr. Colonius, der uns bei unserer Untersuchung wiederholt unterstützt hat, sprechen wir gleichfalls unseren besten Dank aus.

## 25. Alfred Stock und Friedrich Cucuel: Die Bestimmung des Quecksilber-Gehaltes der Luft.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1933.)

Die Ermittlung des Quecksilber-Gehaltes der Luft in Laboratoriums- und sonstigen Arbeits-Räumen (gewerblichen Betrieben, zahnärztlichen Behandlungszimmern, Schul-Physiksalen usw.) ist in Anbetracht der gesundheitlichen Gefahren, die längerer Aufenthalt in auch nur schwach quecksilberhaltiger Luft mit sich bringt, von großer praktischer Bedeutung. Die Analyse muß Quecksilber-Mengen bis zur Größenordnung von  $1 \gamma/m^3$  erfassen. Monatelanger Aufenthalt in Räumen mit wenigen  $\gamma$  Quecksilber im Kubikmeter Luft kann schon zu den ersten Erscheinungen der chronischen Quecksilber-Vergiftung führen: Müdigkeit, Benommenheit, Verstimmungen, Kopfschmerz<sup>1)</sup>. Bei täglich mehrstündigem Arbeiten in einem Laboratoriums-

<sup>22)</sup> Monatsh. Chem. **17**, 41 [1896].

<sup>1)</sup> vergl. A. Stock, Ztschr. angew. Chem. **41**, 663 [1928].