

Reagenzien auf das Dibromid noch nicht beobachtet werden. Bei normalem Verlauf der Abspaltungsreaktion wäre die Entstehung von $\Delta^{4,6}$ -Cholestadienol (III) zu erwarten. Die Bildung von Cholestenon ist so zu erklären, daß unter Dehydrierung der sekundären Hydroxylgruppe die 6,7-Doppelbindung des Sterins hydriert wird. Eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung ähnlicher Art wurde bei der thermischen Zersetzung von Cholestenon-pinakon⁸⁾ beobachtet, bei der an Stelle des zu erwartenden *allo*- oder *epi-allo*-Cholesterins Cholestanon gebildet wird.

Ich werde versuchen, diese neuartige Reaktion, die beim Cholesterindibromid zur Bildung von Cholestenon führt, auf die Androstanreihe zu übertragen.

Beschreibung der Versuche.

5 g Cholesterindibromid⁹⁾ wurden mit 20 ccm Kollidin 30 Min. zum mäßigen Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten war bereits eine starke Abscheidung von Kollidinhydrobromid zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Äther versetzt und das Hydrobromid abfiltriert; es wog nach dem Trocknen 3.5 g (ber. für die Abspaltung von 2 Mol. HBr 3.7 g). Das Filtrat wurde vom Äther befreit und das Kollidin im Vak. abdestilliert. Es hinterblieb ein brauner Rückstand, aus dem das Cholestenon durch Hochvak.-Destillation und durch Umlösen nur schwer rein erhalten werden konnte. Als zweckmäßig zur Abtrennung des Cholestenons hat sich aber das chromatographische Verfahren erwiesen. Die Substanz wurde in 20 ccm Benzin (70–80°) aufgenommen, auf eine Aluminiumoxyd-Säule (13×1.6 cm Aluminiumoxyd „Merck“) gebracht und mit einem Gemisch von Benzin-Benzol (1:1) eluiert. In den ersten 100 ccm des Durchlaufs befanden sich 2.3 g Substanz, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels krystallisierte. Nach weiterer Reinigung durch Hochvak.-Destillation und Umlösen aus Methylalkohol schmolz sie bei 80–81° und zeigte im Gemisch mit Cholestenon keine Erniedrigung des Schmelzpunkts. Auch die Drehung bestätigte das Vorliegen von Cholestenon.

Drehung in Chloroform ($c = 7.015$). $\alpha_D^{20} + 6.22^\circ$ im 1-dm-Rohr; $[\alpha]_D^{25} + 88.67^\circ$.

141. Alfred Stock: Die „Auftau-Schmelzmethode“ zur Analyse binärer Systeme.

(Aus Berlin eingegangen am 9. Mai 1941.)

Im letzten Berichteft findet sich eine Mitteilung¹⁾, in welcher H. Rheinboldt gegenüber einer Veröffentlichung von L. Kofler und R. Wannemacher darauf hinweist, daß das im Titel genannte Verfahren von ihm und seinen Mitarbeitern schon 1925 angegeben worden ist. Hierzu habe ich zu bemerken, daß ich es bereits 1909, wenn auch unter anderer Benennung, beschrieben²⁾ und bei der Untersuchung der Phosphorsulfide mit großem Nutzen verwendet habe, was den Verfassern der späteren einschlägigen Arbeiten offenbar entgangen ist.

⁸⁾ F. Galinovsky u. H. Bretschneider, Monatsh. Chem. **72**, 190 [1939]; s. dort (S. 193) auch Literaturangaben über früher beobachtete Umwandlungen dieser Art bei Steroiden.

⁹⁾ A. Windaus, B. **39**, 518 [1906].

¹⁾ B. **74**, 756 [1941].

²⁾ B. **42**, 2059 [1909]. „Die Sinterpunktskurve, ein einfaches Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten“.