

35. Eberhard Clotofski und Wilfrid Herr: Zur Kenntnis der Buchenrinde (*Fagus Silvatica*), III. Mitteilung*).

[Aus d. Organ.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Berlin-Charlottenburg.]
(Eingegangen am 23. Januar 1942.)

In den Inhaltsstoffen der Buchenrinde sind unter anderem auch Sterine enthalten. J. Zellner und Gärtner¹⁾ isolierten aus der Buchenrinde ein Sterin vom Schmp. 135°. Aus den Elementaranalysen des Sterins sowie des Acetats leiteten sie die Summenformel C₂₈H₄₄O ab. Die Autoren bezeichnen das Sterin als Hesse'sches Phytosterin, und in die Buchliteratur²⁾ ist gleichfalls das Buchenrindensterin vom Schmp. 135° aufgenommen worden.

Hesse³⁾ hatte aus Calabar-Bohnen ein Sterin mit gleichem Schmelzpunkt und spezifischem Drehungsvermögen isoliert. Windaus und Hauth⁴⁾ haben das Hesse'sche Phytosterin aus Calabar-Bohnen untersucht und gefunden, daß es ein Gemisch von Sitosterin und Stigmasterin darstellt. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob beim Buchenrindensterin ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Da es sich in früheren Arbeiten gezeigt hatte, daß das Sterin stets im Petrolätheranteil vorlag, wurde die Rinde mit Petroläther erschöpfend extrahiert. Aus dem beim Einengen des Petrolätherextrakts ausgefallenen unlöslichen Anteil wurden Krystalle vom Schmp. 77—80° und 290—292° isoliert und mit Digitonin ein Sterin abgeschieden.

Die Verbindung vom Schmp. 77—80° war ein Fettalkohol. Da aber auch das Acetat keinen scharfen Schmelzpunkt aufwies, ist anzunehmen, daß ein Gemisch isomerer Alkohole mit Paraffinen vorlag. Neuere Arbeiten haben gezeigt, daß in der Literatur verzeichnete, höher schmelzende Fettalkohole aus Pflanzen häufig nicht einheitlich sind.

Die Verbindung vom Schmp. 290—292° (C 76.09, H 10.40) zeigte die Farbreaktionen nach Salkowski und Liebermann-Burchard und ist demnach in die Klasse der Sterine bzw. Harzalkohole einzureihen. Veresterungen mit Essigsäure, Ameisensäure und Benzoesäure ergaben gut krystallisierte Derivate, die jedoch in keinem Fall durch Verseifung in die Ausgangsverbindung übergeführt werden konnten. Es wurde daher mit salzaurem Amylalkohol nach Power und Salvay⁵⁾ hydrolysiert und ein krystallisierter Stoff C₂₉H₄₈O₂, Schmp. 232°, gewonnen. Auch die Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge führte zu der Verbindung vom Schmp. 232°. Ihr neutraler Charakter sowie die Abwesenheit von Carbonylgruppen ließen zwei Oxygruppen vermuten. In Übereinstimmung hiermit wurde ein Diacetat C₃₂H₅₂O₄ vom Schmp. 273° erhalten. Die Annahme, daß durch die Hydrolyse ein Zuckerrest abgespalten wird, ließ sich nicht beweisen.

Das mit Digitonin ausgefällte Sterin erwies sich mit dem bei der Verseifung des Petrolätheranteils erhaltenen Sterin identisch.

Die Aufarbeitung des Petrolätheranteils ergab Arachinsäure, Harzsäuren und ein Sterin C₂₄H₄₀O vom Schmp. 134°.

*) II. Mitteil.: B. 74, 1415 [1941].

¹⁾ Monatsh. Chem. 47, 151 [1926].

²⁾ Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, Wien 1932, Bd. 2, 745.

³⁾ A. 192, 175 [1878].

⁴⁾ B. 39, 4378 [1906]; 40, 3682 [1907].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 103, 404 [1913].

Die Schmelzpunkte des isolierten und des von Zellner gefundenen Sterins berechtigen zu der Annahme, daß beide Stoffe identisch sind. Die spezifische Drehung wurde zu -31.15° bestimmt. Der Schmelzpunkt des Acetats $C_{26}H_{42}O_2$ lag bei $121\text{--}122^\circ$, seine spezifische Drehung bei -32.4° .

Zur Prüfung auf Stigmaterin wurde nach Windaus⁶⁾ das Acetat bromiert, um u. U. schwerlösliches Tetra-bromostigmaterinacetat abzutrennen, was jedoch in keinem Fall gelang.

Zur weiteren Charakterisierung und zur Bestimmung der Bruttoformel des Sterins wurde das Benzoat $C_{31}H_{44}O_2$, das *p*-Nitro-benzoat $C_{31}H_{43}O_4N$ und der Allophanester $C_{26}H_{42}O_3N_2$ dargestellt.

Zur Kennzeichnung der Oxygruppe wurde nach Meerwein und Ponn-dorf⁷⁾ mit Aluminiumbutylat oxydiert und ein Keton $C_{24}H_{38}O$ vom Schmp. 103° erhalten. Das hieraus dargestellte Semicarbazone $C_{25}H_{41}ON_3$, Schmp. 248°

(Zers.) wurde mit Natriumalkoholat in den Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{40}$ vom Schmp. $77\text{--}78^\circ$ überführt.

Durch katalytische Hydrierung wurde das Dihydrosterin vom Schmp. 138° erhalten. Zur quantitativen Bestimmung der Doppelbindung wurde in Äther-Eisessiglösung mit Palladiumkohle „Katagan“ als Katalysator hydriert, wobei die zur Absättigung einer Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. In Übereinstimmung hiermit wurde bei der Bronntitration nach Reinadel und Niederränder⁸⁾ der für eine Doppelbindung im Molekül errechnete Wert erhalten. Auch die beim Dihydrosterin ausbleibende Liebermann-Burchard-Reaktion stimmt hiermit überein. Die Abbildung zeigt die Absorption im UV.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das von Zellner und Gärtner isolierte Phytosterin aus der Buchenrinde kein Stigmaterin enthält, sondern daß es sich um ein neues Phytosterin handelt. Die Bruttoformel $C_{24}H_{40}O$ soll Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen sein.

Abbild. Lichtabsorption des Phytosterins $C_{24}H_{40}O$ aus Buchenrinde.

K = mol. Ext.-Koeffizient.

c = Konzentration Mol/l.

d = Schichtdicke in cm.

$$\log K = \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{d} + \log (\log \frac{J_0}{J})$$

Dem Reichsforstamt und Preußischen Landesforstamt danken wir für die uns zur Verfügung gestellten Mittel.

Beschreibung der Versuche.

8.9 kg feingemahlene lufttrockne Rinde, die im Frühjahr im Wald (Krampnitz bei Potsdam) gesammelt worden war, wurde im Soxhlet-

⁶⁾ B. **39**, 4378 [1906].

⁷⁾ Angew. Chem. **53**, 266 [1940].

⁸⁾ A. **475**, 154 [1929].

Apparat mit niedrigsiedendem Petroläther erschöpfend extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingeengt und der ausgesetzte graugrüne Niederschlag abfiltriert. Ausb. 5.2 g (A).

Das Filtrat wurde im Vak. zum Sirup eingedampft und 4 Tage im Vak. bei 50° getrocknet. Es hinterblieb eine zähe, grüne, pechartige Masse, die angenehm roch. 14.5 g (B). S. Z. 24.8, V. Z. 101.1, E. Z. 76.3.

Der graugrüne Niederschlag A wurde in 60 ccm Essigester aufgenommen und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die beim Abkühlen sich abscheidenden Krystalle wurden aus Essigester und Ligroin umkristallisiert: 4.8 g reinweiße Nadelchen. Schmp. 256—260°.

4.564 mg Sbst.: 12.725 mg CO₂, 4.240 mg H₂O.

Gef. C 76.25, H 10.37.

Aus den Essigester-Mutterlaugen wurden mit eiskaltem Alkohol grüne Flocken ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Abkühlen schied sich ein voluminöser Niederschlag (2.8 g) ab, der mehrmals umkristallisiert wurde. Schmp. 77—80°.

4.831 mg Sbst.: 14.365 mg CO₂, 5.830 mg H₂O.

Gef. C 81.15, H 13.51.

Die Analyse deutet auf einen Fettalkohol C₂₆H₅₄O hin, der von anhaftenden Paraffinen nicht abgetrennt werden konnte.

Acetat: Schmp. 70—74°.

Das Filtrat der Alkohol-Essigester-Fällung wurde auf 100 ccm eingeengt und heiß mit 40 ccm 1-proz. Digitonin-Lösung versetzt. Nach einigen Stunden wurde vom Niederschlag abfiltriert, mit Chloroform und Äther gewaschen und die Digitonin-Anlagerungsverbindung zerstetzt. Auf diese Weise konnten 60 mg Sterin vom Schmp. 134° gewonnen werden.

Aufarbeitung des in Essigester unlöslichen Stoffs vom Schmp. 256—260°: Bei Bestimmung des Mikroschmelzpunkts zeigte sich eine Krystallumwandlung, d. h. bei 250—260° trat Schmelzen ein, bei 260° bildeten sich aus der klaren Schmelze erneut Krystalle, die nun bei 284—286° sublimierten. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol gelang es, den Schmelzpunkt auf 290—292° zu erhöhen. Bei weiterem Umlösen blieb der Schmelzpunkt konstant. Ausb. 0.63 g.

4.564 mg Sbst.: 12.725 mg CO₂, 4.246 mg H₂O.

Gef. C 76.09, H 10.40.

α : + 0.31° (0.0467 g Sbst. in 12.6339 g Chloroform); $[\alpha]_D^{\text{D}}$: + 56.3°.

Die Verbindung reagiert neutral und ist in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich, in Chloroform, Pyridin und Methanol leichter löslich. Mit ρ -Nitro-phenylhydrazin und Semicarbazid tritt keine Fällung ein. Farbreaktionen nach Salkowski intensiv kirschrot; nach Liebermann-Burchard Violettfärbung, die später in eine grünblaue Lösung übergeht. Mit konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure entsteht Rotfärbung.

Nach 3-stdg. Verseifen mit 7-proz. alkohol. Kalilauge, Ausfällen mit Wasser und erneutem Umkristallisieren aus Ligroin wurden Krystalle vom Schmp. 285—287° gewonnen. Brontlösung wurde rasch entfärbt; jedoch gelang die Darstellung eines definierten Bromadditionsproduktes nicht.

Acetat: 90 mg Sbst. wurden mit 9 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 15 Min. gekocht; sodann weitere 4 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Feine Nadelsternchen. In allen Lösungsmitteln gut löslich. Ausb. 30 mg, Schmp. 271°.

3.854 mg Sbst.: 10.975 mg CO₂, 3.440 mg H₂O. --- 0.0077 g Sbst. in 0.1191 g Campher:
 $\Delta = 5.5.$

Gef. C 78.08, H 10.04, Mol.-Gew. 480.

Formiat: 50 mg Sbst. wurden in 1.5 ccm 96-proz. Ameisensäure 2 Stdn. gekocht. Dabei wurden 0.9 ccm Ameisensäure abdestilliert. Nadeln aus Alkohol. Schmp. 181°. Gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

5.149 mg Sbst.: 14.4900 mg CO₂, 4.520 mg H₂O.

Gef. C 76.76, H 9.83.

Benzoat: 30 mg Sbst. wurden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit 6 Tropfen Benzoylchlorid unter Eiskühlung versetzt. Nadelchen vom Schmp. 118--122°.

4.439 mg Sbst.: 11.380 mg CO₂, 2.380 mg H₂O.

Gef. C 70.16, H 6.02.

Hydrolyse nach Power und Salvay: 0.45 g der Verbindung vom Schmp. 290—292° wurden in 30 ccm Amylalkohol zum Sieden erhitzt und tropfenweise ein Gemisch von 15 ccm Alkohol und 10 ccm 15-proz. Salzsäure zugegeben. Nach Zugabe der ersten Tropfen trat plötzlich Lösung ein. Nach 40 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem Filtrieren verblieb ein in harten Kugeln anfallender Rückstand. Das Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung schwach. Es gelang, aus der wäßr. Lösung eine geringe Menge eines *p*-Nitro-phenylhydrazons, Schmp. unscharf um 218°, zu erhalten.

Die Harzklügelchen gaben, aus Hexan umkristallisiert, 0.3 g Nadelchen vom Schmp. 232°. Sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Reaktion nach Salkowski: Tiefrotfärbung. Reaktion nach Liebermann-Burchard: Unterschichtete Schwefelsäure bleibt farblos, darüber bildet sich ein brauner und roter Ring. Die Essigsäureanhydridlösung wird grünblau.

Hydrolyse mit alkohol. Salzsäure ergab ebenfalls Krystalle aus Hexan vom Schmp. 232°. Mischschmelzpunkt beider Präparate zeigte keine Erniedrigung. Carbonylreagenzien sprachen nicht an.

5.314 mg Sbst.: 15.850 mg CO₂, 5.60 mg H₂O. --- 0.0050 g Sbst. in 0.859 g Campher:
 $\Delta = 5.0.$

C₂₉H₄₈O₂. Ber. C 81.3, H 11.20, Mol.-Gew. 428. Gef. C 81.39 H 11.08, Mol.-Gew. 465.

Diacetat: Nadeln vom konstanten Schmp. 273°.

5.347 mg Sbst.: 15.195 mg CO₂, 4.760 mg H₂O.

C₃₃H₅₂O₄. Ber. C 77.2, H, 10.11. Gef. C 77.64, H 9.97.

Verseifung des Petrolätheranteils B.

14.5 g wurden mit 140 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge unter Röhren und Kochen auf dem Wasserbad verseift. Nach 14 Stdn. wurde im Vak auf 60 ccm eingeengt und 300 ccm Wasser zugesetzt. Um die beim Ätzen entstandene Emulsion zu zerstören, wurden 30 ccm Kaliumcarbonatlösung zugegeben. Insgesamt wurde 4-mal mit je 250 ccm ausgeäthert. Die vereinigten gelbroten Ätherlösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt und 6.4 g rotgelber, terpenartig riechender Lack als alkalischer Anteil gewonnen.

Die wäßr. grünbraune Seifenlösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Zur Reinigung wurde die Ätherlösung nochmals mit 300 ccm 10-proz. Kaliumcarbonatlösung ausgezogen und nach erneutem

Ansäuern mit verd. Schwefelsäure mit 600 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Der nur wenig gefärbte Petroläther wurde abgetrennt und getrocknet. Nach dem Einengen erhielt man 1.2 g einer Säure, die nach öfterem Umkristallieren aus Eisessig Nadelchen vom konstanten Schmp. 75° ergab.

4.737 mg Sbst.: 13.500 mg CO₂, 5.530 mg H₂O, 0.0080 g Sbst. in 0.100 g Campher:
 $\Delta = 9.5^\circ$.

C₂₀H₄₀O₂ (Arachinsäure). Ber. C 77.1, H 12.82, Mol.-Gew. 312.
 Gef. „, 77.85, „, 13.08, „, 337.

Methylester: Schmp. 54°. Säureamid: Schmp. 106—107°.

Die mit Petroläther ausgezogene saure wäßr. Lösung wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Einengen der äther. Lösung wurden die Säuren mit Bariumchlorid umgefällt und harzige, fast schwarze sowie braune, flockige Säureanteile abgetrennt. Die Säurezahlen ergaben Molekulargewichte von 435 bzw. 785.

Der alkalische Anteil wurde in 250 ccm absol. Alkohol aufgenommen, 3-mal mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Nach etwa 24 Stdn. schied sich im Eisschrank ein voluminöser Niederschlag ab, der sehr schwer zu filtrieren war. Aus dem Filtrat wurden nach dem Eirengen weitere Krystalle gewonnen, die sich nach mehrmaligem Umlösen in goldgelben Krystalldrusen abschieden. Reaktion nach Salkowski: Purpurrotfärbung, Reaktion nach Liebermann-Burchard: Violette Färbung, die später dunkelgrün wurde. Die erhaltenen Sterinfractionen wurden vereinigt und 20-mal aus Essigester und Alkohol umkristallisiert. Zur Entfernung anhaftender gelblicher Begleitstoffe wurden abwechselnd Methanol, Alkohol und Essigester benutzt. So wurden 0.8 g Sterin isoliert, Schmp. 134°. Die Reinigung durch Fällen mit Digitonin und Zersetzung der Anlagerungsverbindung nach Schönheimer und Dam⁹⁾ ergab keine Schmelzpunktsveränderung. Das Sterin kristallisiert aus Alkohol in Blättchen, aus Äther und aus Essigester in Nadeln. In organischen Lösungsmitteln ist es sehr gut löslich.

4.782 mg Sbst.: 14.145 mg CO₂, 5.210 mg H₂O. — 0.0132 g Sbst. in 0.1084 g Campher:
 $\Delta = 12.5^\circ$.

C₂₄H₄₀O, C₂H₅.OH. Ber. C 80.0, H 11.8, Mol.-Gew. 390.
 Gef. „, 80.72, „, 12.19, „, 390.

$\alpha: -3.04^\circ$ (0.1671 g Sbst. in 2.4599 g Chloroform); [α]_D¹⁸: —31.25°.

Acetat: Schmp. 121—122°.

5.462 mg Sbst.: 16.175 mg CO₂, 5.590 mg H₂O, 0.0065 g Sbst. in 0.0894 g Campher:
 $\Delta = 7.5^\circ$.

C₂₆H₄₂O₂. Ber. C 80.70, H 11.90, Mol.-Gew. 386.
 Gef. „, 80.99, „, 11.48, „, 415.

$\alpha: -2.84^\circ$ (0.1495 g Sbst. in 2.4623 g Chloroform); [α]_D¹⁸: —32.40°.

Dibromacetat: 40 mg Sterinacetat vom Schmp. 122° wurden in 0.6 ccm Äther gelöst und mit 0.5 ccm 5-proz. Brom-Eisessig-Lösung versetzt. Nach 5-stdg. Stehenlassen auf Eis wurde im Vak. trocken gesaugt. Kleine amorphe Körnchen aus Methanol vom Schmp. 123—124°.

13.970 mg Sbst.: 8.480 mg AgBr.

C₂₆H₄₂O₂Br₂. Ber. Br 29.2. Gef. Br 28.54.

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 215, 59 [1933].

Darstellung des freien Sterins aus dem Dibromacetat: 80 mg Dibromacetat wurden in 6 ccm Alkohol und 0.5 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung wurde unter Rückfluß 4-5 Stdn. gekocht und während dieser Zeit nach und nach 0.8 g Zinkstaub zugegeben. Danach wurde filtriert, der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen und das klare Filtrat eine weitere Stunde unter Zusatz von 5 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtriert und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, Schmp. 133°. Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglichen Sterin ergab keine Erniedrigung.

Benzoyat: 150 mg Sterin wurden in 2 ccm Pyridin gelöst und 3 Tropfen Benzoylchlorid zugegeben. Nach 3-stdg. Stehenlassen auf Eis wurde das Reaktionsprodukt in 10 ccm 3-proz. Sodalösung eingegossen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden trocken gesaugt und aus Alkohol und wenig Äther umkristallisiert. Metallglänzende Tafeln, Schmp. 141.5°. Ausb. 120 mg.

4.804 mg Sbst.: 12.485 mg CO₂, 3.850 mg H₂O.

C₃₁H₄₄O₂. Ber. C 83.50, H 9.88. Gef. C 83.43, H 10.55.

p-Nitro-benzoat: 0.05 g Sterin, 8 ccm Benzol, 1 ccm Pyridin und 0.08 g p-Nitro-benzoylchlorid wurden zusammengegeben. Schmp. des p-Nitro-benzoats bei 187°.

2.929 mg Sbst.: 0.069 ccm N₂ (23°, 773 mm).

C₃₁H₄₃O₄N. Ber. N 2.84. Gef. N 2.76.

Allophanester: 0.8 g trockne Cyanursäure wurden in einem kleinen Destillierkolben erhitzt. Das entstehende Cyansäuregas wurde im Kohlensäurestrom in eine Lösung von 40 mg Sterin in 5 ccm trockenem Benzol unter Kühlung 20 Min. eingeleitet. Nach 48-stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch im Vak. eingedunstet und mit 2 ccm absol. Pyridin behandelt. Die Pyridinlösung wurde abgetrennt und der Allophanester nach dem Fällen mit Wasser abfiltriert und vorsichtig getrocknet. Aus Alkohol + Amylalkohol umkristallisiert: 25 mg Ester, Schmp. 258°.

4.782 mg Sbst.: 12.890 mg CO₂, 4.470 mg H₂O. - - 3.209 mg Sbst.: 0.103 ccm N₂ (22.5°, 761 mm).

C₂₆H₄₂O₃N₂. Ber. C 73.0, H 10.08, N 5.60. Gef. C 73.54, H 10.46, N 5.71.

Oxydation mit Aluminiumbutylat: 0.85 g Sterin wurden in 15 ccm heißem, frischdestilliertem und getrocknetem Aceton gelöst und in der Wärme eine Auflösung von 1.1 g *tert.* Aluminiumbutylat in 20 ccm Benzol zugegeben. Die anfänglich trübe Lösung wurde unter Feuchtigkeitsabschluß 15 Stdn. auf dem Wasserbad im schwachen Sieden gehalten. Zur Entfernung des Aluminiums wurde sodann mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt und die Benzolschicht mit verd. Sodalösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Lösung wurde getrocknet und im Vak. bei 30° zur Trockne eingedampft. Das zurückgebliebene Öl erstarnte bald. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 0.70 g Keton in kleinen Drusen gewonnen, Schmp. 103°.

4.599 mg Sbst.: 14.145 mg CO₂, 4.820 mg H₂O.

C₂₄H₃₈O. Ber. C 84.2, H 11.11. Gef. C 83.95, H 11.73.

Semicarbazone: Schmp. 248° (Zers.).

2.497 mg Sbst.: 6.700 mg CO₂, 2.390 mg H₂O. - - 3.209 mg Sbst.: 0.318 ccm N₂ (24°, 757 mm).

C₂₅H₄₁ON₃. Ber. C 74.7, H 10.34, N 10.51. Gef. C 73.67, H 10.78, N 11.34.

Reduktion des Ketons $C_{24}H_{38}O$ nach Wolff-Kishner.

0.6 g Semicarbazone des Ketons $C_{24}H_{38}O$ wurden mit 0.7 g Natrium in 7 ccm absol. Alkohol 8 Stdn. im Bombenrohr auf 200—210° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres mit Wasser und Äther herausgespült, die Ätherlösung getrocknet und im Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde in 90 ccm siedendem Alkohol aufgenommen, von einigen unlöslichen Schmieren abgegossen und die alkohol. Lösung mit 0.4 g Digitonin in 50 ccm 90-proz. Alkohol heiß versetzt. Nach mehreren Stunden wurde vom Niederschlag abfiltriert. Niederschlag 0.11 g.

Das Filtrat wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand mit Äther ausgewaschen und die äther. Lösung im Vak. eingeengt. Es hinterblieb ein gelbes Öl. Beim Abkühlen auf —25° und Zugabe von 5—6 Tropfen Petroläther krystallisierte der Kohlenwasserstoff aus und konnte nach 10-stdg. Stehenlassen auf einer ebenfalls gut gekühlten Tonplatte abgepreßt werden. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Äther-Methanol-Gemisch lag der Schmelzpunkt bei 77—78°. Ausb. 90 mg.

5.467 mg Sbst.: 17.235 mg CO_2 , 6.090 mg H_2O .

$C_{24}H_{40}$. Ber. C 87.1, H 12.71. Gef. C 86.02, H 12.47.

Dihydrosterinacetat: Dargestellt durch katalytische Hydrierung des Sterinacetats in 50-proz. Äther-Eisessiglösung mit Palladium-Kohle-Katalysator. Aus absol. Alkohol glänzende Schuppen vom konstanten Schmp. 130.5°.

Dihydrosterin: 80 mg Dihydrosterinacetat wurden in 5 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge 2 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Danach wurde mit Wasser gefällt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen aus Methanol-Alkohol umkrystallisiert: Blättchen, Schmp. 138°. Ausb. 40 mg. Gibt keine der Farbreaktionen der Sterine. Fällung mit Digitonin tritt ein.

Quantitative Hydrierung des Sterinacetats: Die Hydrierung wurde in einem mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit versehenen System vorgenommen. Lösungsmittel: 10 ccm Eisessig + 10 ccm Äther. Katalysator: 200 mg Pd-Kohle + 200 mg „Katagan“ (1% Pt).

0.0487 g Sbst. (Sterinacetat). Ber. (1 Doppelbindung) 3.47 ccm H_2 . Gef. 3.1 ccm H_2 .

Bestimmung der Doppelbindungen durch Brøn-Titration: Die Bestimmung wurde nach dem für Sterine besonders ausgearbeiteten Verfahren von Reindel und Niederländer durchgeführt. Als Kontrollmessung wurde gleichzeitig Cholesterinacetat titriert.

Sterinacetat	Zahl der Doppelbindd.	Meßige	Br-Lsg.	Entspr. ccm $n/10\text{-Na}_2S_2O_3$	Gesamt-Br ₂ -Verbrauch in ccm $Na_2S_2O_3$	Mit KJ_0 erl. HBr in ccm $Na_2S_2O_3$	Ange-lagertes Br	Theor. Wert	Ermitt. Doppel-bindd.
Sterinacetat Mol-Gew. 396		0.1030	15.10	14.3	5.7	0.8	4.9	5.2	0.95
Cholesterin-acetat	1	0.1034	14.6	14.6	5.2	0.3	4.9	4.7	1.04