

der Eriophorum-Faser in gewisser Hinsicht der des Holzes gleich. Es ist nicht möglich, die Cellulose mit Kuoxam aus dem unbehandelten Material herauszulösen. Eine Nitrierung gibt keine herauslösbare Nitrocellulose. Erst durch Behandlung mit alkalischen oder sauren Aufschlußmitteln kann die Cellulose freigelegt werden und dann vermutlich nicht in nativem Zustand. Die Unmöglichkeit, die Cellulose aus dem Holz durch Kuoxam oder nach Nitrierung durch Aceton herauszulösen, ist also nicht notwendigerweise durch das Lignin bedingt, sondern kann auch durch die Anwesenheit von Hemicellulosen erklärt werden.

Das Röntgendiagramm zeigt eine deutliche Orientierung der Moleküle in der Faser.

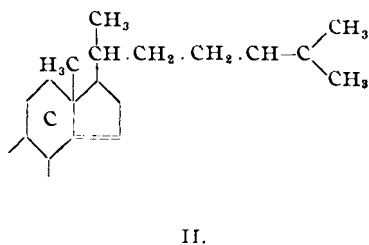
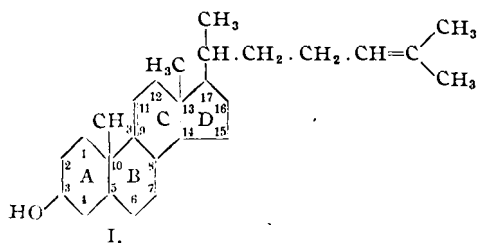
Diese Untersuchung wurde durch Mittel von der Schwedischen Akademie der Ingenieurwissenschaften und von der Wallenberg-Stiftung ermöglicht.

234. Heinrich Wieland und Willi Benend: Über Zymosterin*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. November 1942.)

Im vergangenen Jahre wurde für Zymosterin, das nach dem Ergosterin bemerkenswerteste Sterin der Hefe, die Strukturformel I aufgestellt¹⁾.



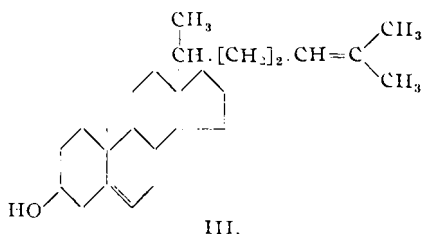
Nach Hydrierung der in der Seitenkette liegenden Doppelbindung ließ sich die reaktionsträge Doppelbindung im Ring C durch Chlorwasserstoff gleichzeitig nach 14,15 und 5,6 verschieben. Als Produkt dieser zweiten Isomerisierung entstand Cholesterin.

Es war uns nun daran gelegen, diese Reaktion auf das Zymosterin selbst zu übertragen, um auf diese Weise zu einem Dehydro-cholesterin zu gelangen, das die zweite Doppelbindung ebenso wie Zymosterin in der Seitenkette ($\Delta^{24,25}$) enthielt. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Zymosterin, das als Benzoat eingesetzt wurde, beschränkt sich nicht auf die angestrebte katalytische Umlagerung; diese ist vielmehr begleitet von einer Anlagerung von HCl an die reaktionsfähige Doppelbindung. Man gewinnt ein Gemisch von Hydrochlorid-benzoaten, aus dem sich nur das hier weniger interessierende „ β -Benzoat“ in reinem Zustand isolieren ließ. Nach Abspaltung des angelagerten Chlorwasserstoffs bildete sich die Doppelbindung an der ursprüng-

*) XI. Mitteil. über die Nebensterine der Hefe; X. Mitteil.: Ztschr. physiol. Chem. **274**, 215 [1942].

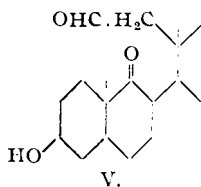
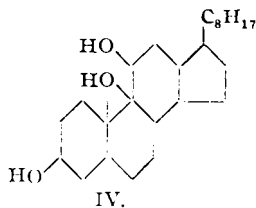
¹⁾ A. **548**, 19 [1941].

lichen Stelle zurück, und da gleichzeitig die Estergruppe verseift wurde, kam man so zu einem isomeren Zymosterin, das als β -Zymosterin (II) bezeichnet wird.



Die Hydrochlorid-benzoate, aus denen die isomere Verbindung vom Cholesterintyp nicht ganz rein erhalten werden konnte, lieferten bei der gleichen Behandlung und nach weiterer Reinigung der chlorfreien Sterine das gewünschte 24, 25-Dehydro-cholesterin (III). Durch katalytische Hydrierung wurde die Verbindung in Cholesterin übergeführt, während die Lage der Doppelbindung wie im Fall des β -Zymosterins durch Ozonisation bewiesen wurde; es entstand dabei Aceton.

Die reaktionsträge Doppelbindung von Dihydro-zymosterin lagert nach Criegee Osmiumtetroxyd zu einem dunkelbraunen krystallisierten Ester an, aus dem mit Bisulfit in guter Ausbeute Zymostantriol-(3.9.11) gewonnen wurde. Die vom Dihydro-zymosterin bloß durch die Lage der Doppelbindung unterschiedenen Isomeren, β - und δ -Cholestenol, wo die Doppelbindung zwischen 8,14 und 8,9 gelegen ist, reagieren mit OsO_4 auch bei längerer Einwirkungsdauer nicht. Zymostantriol (IV) enthält 2 durch Essigsäureanhydrid direkt veresterbare OH-Gruppen. Mit Bleitetraacetat wird Zymostantriol zu einem Ketoaldehyd (V) oxydiert.



Der trägen Doppelbindung im Zymosterin wird auch durch die beschriebene Umwandlung die Lage zugewiesen, die wir aus ihrer zu Anfang erwähnten katalytischen Verlagerung durch HCl für sie erschlossen hatten, nämlich zwischen C_9 und C_{11} .

Soll die Doppelbindung von 9,11 nach 14,15 und gleichzeitig nach 5,6 verschoben werden, so muß sie bei einem stufenweisen Verlauf des Vorgangs zuerst zwischen C_9 und C_8 treten; von da aus wird sich der Weg nach den beiden Endzielen 14,15 und 5,6 gabeln. Wir haben uns aus Iso-dehydro-cholesterin, das uns Hr. Windaus zur Verfügung stellte, δ -Cholestenol (Δ 8,9) dargestellt und sein Benzoat mit Chlorwasserstoff umgelagert. Außer etwa 50% des schon von Windaus aus diesem erhaltenen β -Cholestenol-benzoats (Δ 14,15) konnten wir nichts Einheitliches fassen, jedenfalls nicht das erwartete Cholesterin-

benzoat. Sein Auftreten wurde nur durch die Farbreaktion nach Liebermann-Burchard angedeutet.

Die Ketone der Zymosteringruppe, Zymostadienon und Zymostenon sind bereits in der VII. Mitteilung beschrieben²⁾. Wenn man die beiden Ketone nach Meerwein-Ponndorf mit Aluminium-isopropylat reduziert, entstehen neben Zymosterin und Dihydro-zymosterin die beiden an C₃ damit stereoisomeren Alkohole Epi-zymosterin und Epi-dihydro-zymosterin. Daß es sich um diese Epimerie handelt, wird durch folgende Tatsachen bewiesen:

1) Durch Dehydrierung nach Oppenauer werden aus beiden Isomerenpaaren Zymostadienon bzw. Zymostenon zurückgebildet.

2) Die epimeren Sterine sind durch Digitonin nicht fällbar.

3) Epi-dihydro-zymosterin-benzoat wurde durch Chlorwasserstoff in das isomere β -Epi-cholestenol-benzoat umgelagert, das bei der katalytischen Hydrierung in das bekannte Epi-cholestanol überging.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Zymosterin-benzoat.

15 g Zymosterin-benzoat wurden in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst. In die eisgekühlte Lösung wurde 8 Stdn. ein getrockneter HCl-Strom eingeleitet. Danach wurde die Chloroformlösung mit einer Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus etwa 2 l Aceton umkrystallisiert. Als erste Krystallfraktion wurden 5 g β -Zymosterin-benzoat-hydrochlorid erhalten, das in langen derben Nadeln herauskam; Schmp. 193—195°. Durch Umkrystallisieren ließ sich der Schmp. auf 197—199° bringen. In Dioxan ist die Substanz auffallend leicht löslich. Auch durch Umkrystallisieren aus Dioxan unter Zusatz von Methylalkohol bleibt der Schmelzpunkt konstant. $[\alpha]_D^{20}$: +28°.

Aus den Mutterlaugen der 5 g β -Zymosterin-benzoat-hydrochlorid wurden zunächst durch sehr vorsichtige und langsame weitere Krystallisation 0.3 g Hydrochlorid vom Schmp. 182—187° erhalten. Diese Fraktion bestand noch im wesentlichen aus β -Zymosterin-benzoat-hydrochlorid. Aus den Mutterlaugen konnten dann im ganzen noch etwa 5 g krystallisiertes Material gewonnen werden, dessen Schmelzpunkt unscharf bei 150° lag. Im Schmelzpunktröhrchen trat beim Erstarren der Schmelze das von Cholesterin-benzoat her bekannte Farbenspiel auf. Aus dieser Fraktion konnte jedoch keine ganz einheitliche Substanz isoliert werden.

Abspaltung von HCl aus β -Zymosterin-benzoat-hydrochlorid.

2 g β -Zymosterin-benzoat-hydrochlorid wurden in der eben erforderlichen Menge Äther gelöst und hierzu vorsichtig 200 ccm 12-proz. methylalkohol. Kali heiß hinzugefügt. Die Substanz fiel dabei in sehr feiner Verteilung aus und ging, nachdem die Suspension einige Zeit zum Sieden erhitzt war, vollständig in Lösung. Nun wurde der Äther abgedampft und die methylalkohol. Lösung noch weitere 3 Stdn. im Sieden gehalten. Darauf wurde wie üblich aufgearbeitet und die Substanz aus 45 ccm Methylalkohol umkrystallisiert.

²⁾ Wieland, Rath u. Benend, A. 548, 31 [1941].

Zunächst wurden 1.2 g uneinheitliche Krystalle erhalten, die um 108° schmolzen. Durch weiteres Umkrystallisieren wurden aus dieser Fraktion im ganzen 600 mg β -Zymosterin (II) vom Schmp. 129—131° erhalten. Eine weitere Reinigung ließ sich aus Methanol nicht erzielen. Diese Reaktion wurde mehrmals mit dem gleichen Ergebnis ausgeführt.

Reinigung des β -Zymosterins über das Benzoat: β -Zymosterin vom Schmp. 129—131° wurde mit Benzoylchlorid und Pyridin in die Benzoylverbindung übergeführt, die zunächst bei 118° schmolz. Das Benzoat krystallisiert zuerst in verfilzten Nadeln aus, die sich nach 1 Tag in harte glasklare Prismen umwandeln. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton lag der Schmp. bei 120—122° (sofort klar). Farbreaktion nach Liebermann wie bei β -Cholestenol-benzoat.

Drehwert von zwei verschiedenen Präparaten.

27.0 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform; 2-dm-Rohr. α : +0.54°; $[\alpha]_D^{20}$: +30°.

20.10 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform; 2-dm-Rohr. α : +0.42°; $[\alpha]_D^{20}$: +31°.

β -Zymosterin = Dehydro- β -cholestenol (Δ 14,15; 24,25).

β -Zymosterin-benzoat vom Schmp. 120° wurde verseift und das β -Zymosterin aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 136—137°.

29.30 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform; 2-dm-Rohr. α : +0.73°; $[\alpha]_D^{20}$: +37°.

3.064 mg Sbst.: 9.502 mg CO₂, 3.096 mg H₂O.

C₂₇H₄₄O (384). Ber. C 84.38, H 11.46. Gef. C 84.58, H 11.31.

Ozonisation von β -Zymosterin: 300 mg β -Zymosterin wurden unter den gleichen Bedingungen, wie früher³⁾ beschrieben, ozonisiert; es konnten im ganzen 120 mg des 2.4-Dinitro-phenylhydrazons von Aceton, Schmp. 120°, isoliert werden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich noch eine weitere Reinigung bis zum Schmp. von 125° erzielen. Ausb. etwa 40 % d. Theorie.

Dehydro-cholesterin-benzoat (Δ 5,6; 24,25).

Die aus den Mutterlaugen der 5 g β -Zymosterin-benzoat-hydrochlorid erhaltenen 5 g Zymosterin-benzoat-hydrochlorid, die um 150° schmolzen, wurden 3 Stdn. mit 12-proz. methylalkohol. Kali gekocht. Aus dem Reaktionsprodukt wurden durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol als erste Krystallfraktion 2 g Substanz vom Schmp. 65—75° erhalten. Diese 2 g wurden benzoyliert und das Benzoat durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt. Es konnte etwa 1 g Dehydro-cholesterin-benzoat erhalten werden, das bei 145—147° trüb schmolz (klar bei 175°). Die Substanz zeigte im Schmelzpunktröhrchen kurz vor dem Klarwerden starke, tiefblaue Fluoreszenz und ebenso wieder beim Abkühlen der Schmelze von 175° an. Die Verbindung krystallisierte sowohl in den für Dehydro-cholesterin-benzoat charakteristischen glasklaren, harten Platten als auch in Nadeln. Dies konnte durch die Gleichheit des Drehwerts, der Schmelzpunkte sowie durch Übereinstimmung des Verseifungsprodukts gezeigt werden. Die Farbreaktion nach Liebermann-Burchard hat genau wie die von Cholesterin-benzoat die charakteristische rein grüne Endfarbe.

³⁾ W. Benend, Dissertat. München, S. 33, s. a. Ztschr. physiol. Chem. **274**, 217 [1942].

Drehwert aus zwei verschiedenen Ansätzen.

27.20 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform; 2-dm-Rohr. α : -0.24° , $[\alpha]_D^{20}$: -13° .

23.0 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform; 2-dm-Rohr. α : -0.19° , $[\alpha]_D^{20}$: -12.5° .

Hydrierung von Dehydro-cholesterin-benzoat: 20 mg Dehydro-cholesterin-benzoat wurden mit Platin und Wasserstoff in Essigester hydriert. Nachdem die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff (nach 15 Min.) aufgenommen war, wurde die Hydrierung unterbrochen (die Doppelbindung zwischen C_6 und C_8 ist schwer hydrierbar). Das Hydrierungsprodukt erwies sich als identisch mit Cholesterin-benzoat. Schmp. $146-147^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: -11° .

Verseifung von Dehydro-cholesterin-benzoat: Sowohl eine Probe von in Nadeln krystallisiertem als auch eine Probe von in den glasklaren prismatischen Platten krystallisiertem Dehydro-cholesterin-benzoat wurde verseift. Das Verseifungsprodukt war in beiden Fällen das gleiche. Das Dehydro-cholesterin (III) krystallisiert aus Methylalkohol in verfilzten feinen Nadeln und schmilzt bei $146.5-147^\circ$.

17.90 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform; 2-dm-Rohr. α : -0.45° , $[\alpha]_D^{20}$: -37.5° .

4.530 mg Sbst.: 14.008 mg CO_2 , 4.580 mg H_2O .

$C_{27}H_{44}O$ (384). Ber. C 84.38, H 11.46. Gef. C 84.34, H 11.31.

Ozonisation von Cholestadienol (Δ 5,6; 24,25): Durch Ozonisierung wurde Aceton abgespalten, das in einer Ausbeute von über 40 % d. Th. als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen werden konnte.

Einwirkung von Osmiumtetroxyd auf Dihydro-zymosterin-benzoat.

192 mg Osmiumtetroxyd wurden in 10 ccm absol. Äther mit der ber. Menge Dihydro-zymosterin-benzoat zur Reaktion gebracht. Nach etwa 1 Stde. setzte die Krystallisation ein, und nach 2 Tagen hatten sich über 90% der theoretischen Menge an Überosmiumsäureester in gut ausgebildeten braunen Nadeln abgeschieden. Bei 245° Schwarzfärbung und bei 250° Schmelzen.

Die fein gepulverte Osmiumverbindung wurde mit einer wäßr.-alkohol. Natriumsulfitlösung unter Rückfluß gekocht (3 g Natriumsulfit, wasserhaltig, und je 20 ccm Alkohol und Wasser). Nach 46 Stdn. wurde heiß abfiltriert, der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht und dieser Auszug mit dem Filtrat vereinigt. Dann wurde der Alkohol auf dem Wasserbad abgedampft. Die zurückgebliebene Lösung wurde mit Äther ausgezogen. Saure Bestandteile ließen sich nicht abtrennen. Nachdem der Äther abgedampft war, blieb ein Krystallinat zurück, das, noch von Osmiumverbindungen verunreinigt, schwach grau gefärbt war. Die Substanz wurde mit 10-proz. methylalkohol. Kali verseift. Das Zymostantriol (IV) krystallisierte aus Aceton in kräftigen langen Nadeln, die bei 208° scharf schmolzen. Auch aus den Mutterlaugen kam noch das gleiche Zymostantriol heraus. Ausb. 60% d. Theorie. Probe mit Tetranitromethan negativ.

21.40 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr. α : -0.68° , $[\alpha]_D^{20}$: -48° .

3.528 mg Sbst. (bei 80° im Vak.): 10.002 mg CO_2 , 3.550 mg H_2O .

$C_{27}H_{48}O_3$ (420). Ber. C 77.14, H 11.43. Gef. C 77.31, H 11.26.

Das Zymostantriol ist auffallend schwer löslich in Äther. Um 1 g dieses Stoffes aufzulösen, sind etwa 500 ccm Äther erforderlich.

Zymostantriol-diacetat: 20 mg Zymostantriol wurden in der Kälte mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin acetyliert. Nach 24 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Reaktionsprodukt in krystallinischen Flocken ab. Durch Umkrystallisieren aus Aceton wurden 13 mg Zymostantriol-diacetat erhalten, das bei 192—194° schmilzt. Der Schmelzpunkt lag nach erneutem Umkrystallisieren bei 193—194° (kräftige breite Nadeln).

4.530 mg Sbst.: 12.698 mg CO₂, 4.272 mg H₂O.

C₃₁H₅₂O₅ (484.7). Ber. C 76.81, H 10.79. Gef. C 76.44, H 10.55.

Einwirkung von Osmiumtetroxyd auf Dihydro-zymosterin-benzoat bei Gegenwart von Pyridin⁴⁾.

Die Einwirkung des OsO₄ auf Dihydro-zymosterin-benzoat erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie vorher beschrieben, jedoch war etwas mehr als die ber. Menge Pyridin zugesetzt worden. In diesem Falle wurde zu über 90 % der theoretischen Menge die braune Pyridin-Komplexverbindung des Osmiumesters erhalten.

Spaltung des Zymostantriols mit Bleitetraacetat.

Zymostantriol wurde in absol. Benzol gelöst und mit der äquivalenten Menge einer Lösung von Bleitetraacetat in Benzol und Eisessig umgesetzt. Nach 5 Stdn. wurde die Benzollösung vom entstandenen Bleiacetat abfiltriert. Das Benzol wurde verdampft und der Rückstand aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Es wurde so der Ketoaldehyd V in langen Krystallnadeln vom Schmp. 191—192° erhalten.

3.494 mg Sbst.: 9.968 mg CO₂, 3.440 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O₃ (418). Ber. C 77.51, H 11.01. Gef. C 77.81, H 11.02.

18.80 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr. α: +0.17°; [α]_D²⁰: +13.5°.

Hydrierung von Zymostadienon nach Meerwein-Ponndorf.

1 g Zymostadienon wurde mit 40 ccm Isopropylalkohol, 60 ccm Toluol und 1 g Aluminiumisopropylat 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung wurde das überschüssige Aluminiumisopropylat mit 20 ccm verd. Schwefelsäure gespalten. Darauf wurde die Toluollösung entsäuert und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Wenn man nicht zu wenig Methylalkohol nimmt, kann man gleich den größten Teil des entstandenen Zymosterins als schwerst lösliche Fraktion abtrennen. So wurden zuerst 0.4 g Zymosterin vom Schmp. 105—107° erhalten ([α]_D: +48°). Die nächste Fraktion schmolz von 126—137° (0.5 g) und enthielt vorzugsweise Epi-zymosterin. Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Aceton konnte die reine Epi-Verbindung erhalten werden, die in feinen Nadelbüscheln krystallisierte und den Schmp. 160—162° aufwies.

20.40 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr. α: +0.75°; [α]_D²⁰: +55°.

Farbreaktion: violett, blau, schmutzig-blau, schmutzig-grün.

3.080 mg Sbst. (bei 80° im Vak.): 9.504 mg CO₂, 3.150 mg H₂O.

C₂₇H₄₄O (384). Ber. C 84.37, H 11.46. Gef. C 84.15, H 11.14.

Epi-zymosterin-acetat: 20 mg Epi-zymosterin wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung lieferte Epi-zymosterin-acetat vom Schmp. 83—85°.

⁴⁾ Vergl. R. Criegee u. Mitarb., A. 550, 99 [1942].

Hydrierung von Zymostenon nach Meerwein-Ponndorf.

Zymostenon wurde, wie beim Zymostadienon beschrieben, mit Isopropylalkohol und Aluminiumisopropylat reduziert. Auch hier war Dihydro-zymosterin in Methylalkohol schwerer löslich als die Epi-Verbindung. Aus dem eingesetzten Zymostenon konnten nach Reduktion etwa 40% Dihydro-zymosterin isoliert werden. Aus den Restlaugen ließ sich durch Umkrystallisieren aus Aceton die entsprechende Epi-Verbindung ebenfalls in etwa 40-proz. Ausbeute gewinnen. Das Epi-dihydro-zymosterin krystallisiert ebenso wie das Epi-zymosterin in feinen Nadelbüscheln und schmilzt bei 183°. Es ist außerordentlich schwer löslich in Aceton; so wird z. B. 1 g dieser Verbindung am zweckmäßigsten aus 200 ccm Aceton umkrystallisiert.

20.60 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr. α : +0.77°; $[\alpha]_D^{20}$: +56°.

3.525 mg Sbst. (bei 80° im Vak.): 10.825 mg CO₂, 3.787 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O (386). Ber. C 83.95, H 11.92. Gef. C 83.75, H 12.02.

Epi-dihydro-zymosterin-acetat: 50 mg Epi-dihydro-zymosterin wurden wie schon öfter beschrieben, acetyliert, und zwar 1. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und 2. durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Kälte bei Gegenwart von Pyridin. Das Reaktionsprodukt schmolz in beiden Fällen zunächst bei 82–84°. Nach Umkrystallisieren stieg dann der Schmelzpunkt noch auf 85–87°.

16.90 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr. α : +0.45°; $[\alpha]_D^{20}$: +40°.

Verseifung: 50 mg Epi-dihydro-zymosterin-acetat wurden mit methylalkohol. Kali verseift. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus Aceton und schmolz bei 181–183°.

Hydrierung von Epi-zymosterin: Epi-zymosterin wurde mit Platin und Wasserstoff in Essigester hydriert, wobei unter Aufnahme von 1 Mol. H₂ die Dihydroverbindung vom Schmp. 181–183° erhalten wurde, die auch durch Reduktion von Zymostenon nach Meerwein zugänglich ist.

Dehydrierung von Epi-dihydro-zymosterin: 200 mg Epi-dihydro-zymosterin wurden in 10 ccm Toluol gelöst, 4 ccm Cyclohexanon und 0.3 g Aluminiumisopropylat hinzugefügt und dann 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Danach wurde mit verd. Schwefelsäure das Aluminiumisopropylat zersetzt und darauf die Toluollösung entsäuert. Nun wurde die 20-fache Menge Wasser zugesetzt und im Vak. auf 30 ccm eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, die äther. Lösung getrocknet und abgedampft. Die zurückgebliebene Substanz wurde aus Benzol an Aluminiumoxyd adsorbiert. Im Durchlauf wurde Zymostenon vom Schmp. 124° isoliert.

23.0 mg Sbst. in 3 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr. α : +1.09°; $[\alpha]_D^{20}$: +71°.

Hydrierung von Epi-dihydro-zymosterin zum Epi-cholestanol.

200 mg Epi-dihydro-zymosterin wurden zunächst mit HCl-Gas in Chloroform 8 Stdn. unter Eiskühlung isomerisiert. Das Reaktionsprodukt ließ sich katalytisch mit Platin und Wasserstoff in Eisessig hydrieren, wobei ein Produkt entstand, das gegen Tetranitromethan gesättigt war. Die Farb-reaktion nach Liebermann-Burchard fiel negativ aus. Schmp. 184° wie Epi-cholestanol.

$[\alpha]_D^{20}$: +35° (Schmp. von Epi-cholestanol 181.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +33.95°⁵⁾; Schmp. 186–187°⁶⁾).

⁵⁾ Windaus u. Uibrig, B. 47, 2384 [1914].

⁶⁾ Ruzicka u. Mitarb., Helv. chim. Acta 17, 1407 [1934].

Trennung mit Digitonin: 50 mg eines Gemisches von Zymosterin und Epi-zymosterin (Schmp. 105—125°), das bei der Reduktion von Zymostadienon erhalten worden war, wurden nach der Vorschrift von Windaus⁷⁾ in 8 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit 10 ccm einer 1-proz. Digitonin-Lösung heiß zusammengegeben. Es entstand sofort ein Niederschlag; dieses Zymosterin-digitonid wurde abgesaugt und getrocknet. Es wog 70 mg. Das zur Trockne eingedampfte Filtrat wurde mit Äther behandelt, wobei das Sterin in Lösung ging. Nachdem vom überschüssigen Digitonin abfiltriert war, wurde der Äther verdampft. Nach dem Umkrystallisieren des Rückstandes aus Aceton wurde das reine Epi-zymosterin vom Schmp. 160° erhalten.

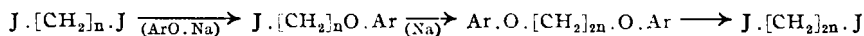
Aus dem Digitonid wurde durch Zersetzung mit Äther-Pyridin Zymosterin erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmp. 107—109° hatte.

235. Karl Ziegler, Heinrich Weber und Hans Georg Gellert: Die Darstellung langkettiger Polymethylen-dihalogenide, II. Mitteilung*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 13. November 1942.)

Vor einiger Zeit haben wir über die Darstellung von Polymethylen-dihalogeniden mit 2-n. Methylengruppen aus solchen mit n. Methylenen berichtet. Unser Verfahren griff auf alte Versuche von J. v. Braun¹⁾ zurück: Wir verwandelten Polymethylen-dibromide oder -dijodide zunächst in 1-Aroxy- ω -brom- oder -jod-paraffine, verkuppelten diese nach Wurtz zu ω,ω' -Diaroxy-paraffinen von der doppelten Kettenlänge und verseiften diese schließlich wieder zu Dijodparaffinen.



Ein gleiches hatte bereits J. v. Braun¹⁾ angestrebt, aber nur bis zur Synthese des 1.12-Dihalogen-dodecans verwirklicht. Er bediente sich des Phenoxy als Hilfsgruppe. Sein Verfahren scheiterte beim Versuch der Synthese sehr langkettiger Produkte an der Schwierigkeit der Verseifung der höheren ω,ω' -Diphenoxy-paraffine. So vermochte J. v. Braun schon das 1.20-Diphenoxy-eikosan nicht mehr in Dijodeikosan überzuführen.

Unser Kunstgriff zur Lösung der Schwierigkeit bestand in der Anwendung passend substituierter Phenoxye als Hilfsgruppen. Kuppelte man z. B. 1.10-Dijod-decan halbseitig nicht mit Natriumphenolat, sondern mit einem Alkalisalz des Hydrochinon-monomethyläthers, so ließ sich das 1.20-Bis-[p-methoxy-phenoxy]-eikosan in der Endphase leicht zum Dijodeikosan aufspalten. Wir haben unsere damaligen ersten Erfahrungen mit dieser Modifikation des v. Braunschen Verfahrens in der Zwischenzeit vervollständigt und berichten hierüber im folgenden.

1) Die Verseifbarkeit von Polymethylenglykol-diaryläthern.

Es wurde zunächst untersucht, wie sich die entsprechenden Resorcin- und Brenzcatechinäther bei der Verseifung verhalten. Das 1.20-Bis-[m-methoxy-phenoxy]-eikosan wird etwa ebenso leicht durch Jodwasserstoff

⁷⁾ B. 42, 238 [1909].

* I. Mitteil.: B. 70, 1275 [1937].

¹⁾ B. 42, 4541 [1909]; vergl. auch B. 70, 973 [1937].