

Kondensationen von aromatischen Aminen mit Chlorameisensäure-cholesterylester

Von

AUGUST VERDINO und ERWIN SCHADENDORFF

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Die bisher therapeutisch verwendeten organischen Arsenverbindungen hatten keine große Lipoidlöslichkeit. Um Körper, die diese Eigenschaft haben, herzustellen, wurde allerdings vergeblich versucht, das Cholesterin zu arsenieren oder Cholesterylchlorid oder -bromid mit Arsanilsäuren zu kondensieren.

Schließlich stellten wir Versuche mit dem bereits von H. WIELAND, E. HONOLD und J. PASCUAL-VILA¹ vor einigen Jahren hergestellten Chlorameisensäure-cholesterylester an, da sich die Chlorameisensäureester als sehr reaktionsfähige Verbindungen mit Aminen besonders leicht umsetzen. Die Ergebnisse der Kondensation des Chlorameisensäure-cholesterylesters mit Arsanilsäuren wurden kürzlich in einer Arbeit von H. LIEB, A. VERDINO und E. SCHADENDORFF² niedergelegt.

Um in die hierbei verlaufenden Reaktionen, insbesondere über die Reaktionsgeschwindigkeit und die zu erwartenden Ausbeuten genaueren Einblick zu erhalten, prüften wir eine Reihe von aliphatischen und aromatischen Aminen auf ihre Reaktionsfähigkeit mit dem Chlorameisensäure-cholesterylester und gelangten dabei zu einer Anzahl von neuen Körpern, zu Karbaminsäuren (Urethanen) des Cholesterins.

Schon H. WIELAND, E. HONOLD und J. PASCUAL-VILA haben gezeigt, daß sich der Chlorameisensäure-cholesterylester mit Ammoniak quantitativ zum Cholesterylurethan umsetzen läßt. Durch Erhitzen von Cholesterin mit Harnstoff auf 220° erhielten auch schon A. WINDAUS und J. ADAMLA³ dieses Urethan. Ferner gelang es BLOCH⁴ beim Erhitzen von Cholesterin mit Phenylisocyanat auf 180° das Phenylcholesterylurethan herzustellen.

C. NEUBERG und E. HIRSCHBERG⁵ stellten das Cholesteryl- α -naphthyl-

¹ Z. physiol. Chem. 130, 1923, S. 335.

² Liebigs Ann. 512, 1934, S. 89.

³ Ber. D. ch. G. 44, 1912, S. 3051.

⁴ Bull. soc. chim. 31, 1904, S. 71; Chem. Centr. I, 1904, S. 577.

⁵ Biochem. Ztschr. 27, 1910, S. 345.

urethan durch Erhitzen von Cholesterin und α -Naphthylisozianat her. Diesen Körper erhielten wir auf einem anderen Wege in Blättchen vom Schmelzpunkt 166°, während NEUBERG und HIRSCHBERG für ihre Verbindung einen Schmelzpunkt von 175–176° angeben. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß sie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes sehr rasch erhitzen, wie sie es selbst angeben.

Und schließlich veröffentlichten V. T. BICKEL und H. E. FRENCH⁶ vor einigen Jahren eine Abhandlung über Reaktionen zwischen α -Naphthylisozyanat und einer Reihe von Alkoholen, wobei sie unter anderem auch das α -Naphthyl-cholesterylurethan vom Schmelzpunkt 160° erhielten.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß man die von uns hergestellten Verbindungen jedenfalls auch durch Kondensation von Cholesterin mit dem entsprechenden Isozyanat herstellen kann.

Die Kondensationen des Chlorameisensäure-cholesterylesters mit Aminen verlaufen im Gegensatz zu den Kondensationen mit den Arsanilsäuren im allgemeinen ohne Schwierigkeiten und in der Mehrzahl der Fälle fast quantitativ.

Wir kondensierten den Chlorameisensäure-cholesteryl-ester mit Anilin, den Toluidinen, den Nitranilinen, den Bromanilinen und mit Benzylamin. Die flüssigen Amine reagierten sofort beim Mischen mit einer deutlich merkbaren Wärmetönung, Benzylamin sogar so heftig, daß der Versuch unter Wasserkühlung durchgeführt werden mußte. Bei den festen Aminen zogen wir es vor, die Kondensation in einem Lösungsmittel vorzunehmen, da beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt die Reaktion des öfteren unter spontaner Abspaltung von Salzsäure zu heftig vor sich ging. Die Kondensationen der Nitraniline, des *o*- und *m*-Bromanilins mit dem Ester gingen erst in Azeton als Lösungsmittel bei längerem Kochen vor sich, während das *p*-Bromanilin schon in der Kälte in Reaktion trat.

O-Aminobenzoesäure, *p*-Aminobenzoesäureäthylester, ferner die Anisidine, Phenetidine, Xylidine, *o*-Phenylendiamin und auch Benzidin waren leicht in der Kälte in Reaktion zu bringen. Hingegen reagierte *p*-Aminophenol erst bei einstündigem Kochen in Azeton. α - und β -Naphthylamin sowie Phenylhydrazin kuppelten nach kurzer Zeit in ätherischer Lösung, während 1,5-Nitronaphthylamin und Diphenylamin erst beim Kochen in Azeton in Reaktion traten. Für die Kupplung mit β -Aminoanthrachinon war etwa 24stündiges Kochen in Azeton erforderlich. Aminoazokörper, wie *p*-Aminoazobenzol und *o*-Toluolazo-*o*-toluidin kuppelten sofort

⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 747.

in ätherischer Lösung. Die Kondensationsprodukte sind orange-gelb gefärbte Körper.

Sulfanilsäure reagierte zwar, doch gelang es uns trotz oftmaligem, mit erheblichen Schwierigkeiten verbundenen Umkristallisieren nicht, das Kondensationsprodukt analysenrein zu fassen. Nach diesen Versuchen zu urteilen, erschwert die Sulfogruppe die Kupplung. Ebenso mißlingen Versuche mit Aminoanthrachinonsulfosäure und mit Diaminoanthrachinon. Die Kupplung von 4-Chlor-1-aminoanthrachinon mit dem Ester gelang nach mehrstündigem Kochen, doch ließ sich auch hier die Karbaminsäure infolge ungünstiger Kristallisationsverhältnisse nicht analysenrein isolieren. Versuche, den Chlorameisensäure-cholesterylester mit Aminosäuren, wie Alanin und Tyrosin, sowie mit Azetamid und Benzamid zu kuppeln, schlugen fehl.

Sämtliche Karbaminsäuren sind gut und leicht kristallisierende Körper. Sie sind in Wasser vollkommen unlöslich, lösen sich aber in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die einfachen Karbaminsäuren sind im allgemeinen leichter löslich als jene mit höher kondensierten Aminen. Eine Ausnahme bildet nur Diphenyl-*p, p'*-di-[karbaminsäurecholesterylester], der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Zur Analyse mußten die Körper im Vakuum bei 100° über Phosphor-pentoxyd getrocknet werden, da die letzten Reste der Lösungsmittel oder die letzten Spuren von Wasser nur sehr schwer abgegeben wurden.

p-Nitrophenyl-karbaminsäure-cholesterylester, *p*-Bromphenyl-karbaminsäure-cholesterylester, *p*-Karloxyäthylester-phenylkarbaminsäure-cholesterylester und *p*-Äthoxy-phenylkarbaminsäure-cholesterylester schmelzen beim Erhitzen zuerst zu einer dunklen Flüssigkeit und erst bei weiterem Erhitzen zu einer klaren Lösung. Es treten hier, und zwar anscheinend vorzugsweise bei *p*-Substitution, beim Schmelzen *flüssige Kristalle* auf. Hiezu neigen, wie bereits in der Literatur bekannt ist, eine größere Zahl von Cholesterinkörpern.

Experimenteller Teil.

Phenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in einem Reagensglas mit 0.5 cm³ Anilin befeuchtet; die Kondensation tritt unter Erwärmung ein. Aus Alkohol kristallisieren Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Der Karbaminsäureester ist löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Azeton und Chloroform.

3·961 mg Substanz gaben 11·76 mg CO₂ und 3·59 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₁O₂N: C 80·72, H 10·17%.

Gef.: C 80·77, H 10·12%.

o-Toluy-l-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird wie oben mit 0·5 g *o*-Toluidin in Reaktion gebracht. Aus Alkohol kristallisieren längliche Platten vom Schmelzpunkt 160°. Der Karbaminsäureester ist löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

4·532 mg Substanz gaben 13·45 mg CO₂ und 4·16 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₃O₂N: C 80·86, H 10·29%.

Gef.: C 80·94, H 10·27%.

m-Toluy-l-karbaminsäure-cholesterylester.

Darstellung wie oben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton erhält man derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Eisessig und Azeton, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·121 mg Substanz gaben 12·23 mg CO₂ und 3·78 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₃O₂N: C 80·86, H 10·29%.

Gef.: C 80·94, H 10·26%.

p-Toluy-l-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird mit 1 g *p*-Toluidin gemischt und bis zum Schmelzen erwärmt; es tritt sofort die Umsetzung ein, und die flüssige Masse erstarrt. Der Körper wird aus Alkohol umkristallisiert, wobei er gallertig ausfallen kann. Man erhält Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Der Karbaminsäureester ist löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·376 mg Substanz gaben 12·96 mg CO₂ und 4·01 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₃O₂N: C 80·86, H 10·29%.

Gef.: C 80·77, H 10·25%.

o-Nitrophenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·5 g *o*-Nitranilin werden in 30 cm³ Azeton gelöst und mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Azetons und Trocknen des Rückstandes wird einige Male mit heißer, stark verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Aus Azeton kristallisieren gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton

und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther.

3·944 mg Substanz gaben 10·72 mg CO₂ und 3·28 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₄N₂: C 74·12, H 9·16%.

Gef.: C 74·13, H 9·31%.

m-Nitrophenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·5 g *m*-Nitranilin werden wie oben kondensiert und gereinigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton werden Nadeln vom Schmelzpunkt 185° erhalten. Das Kondensationsprodukt ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther.

4·595 mg Substanz gaben 12·49 mg CO₂ und 3·74 mg H₂O.

Ber. für C₄₃H₅₀O₄N₂: C 74·12, H 9·16%.

Gef.: C 74·13, H 9·11%.

p-Nitrophenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·5 g *p*-Nitranilin werden wie oben kondensiert und gereinigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton entstehen Nadeln, die bei 202° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 208° klar wird. Die Nadeln sind löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·651 mg Substanz gaben 12·66 mg CO₂ und 3·82 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₄N₂: C 74·12, H 9·16%.

Gef.: C 74·23, H 9·19%.

o-Bromphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 60 cm³ Azeton gelöst; 1 g *o*-Bromanilinchlorhydrat wird in 10 cm³ heißem Wasser gelöst, filtriert, nach dem Erkalten mit 0·8 cm³ 5%igem Ammoniak und hierauf mit 20 cm³ Azeton versetzt. Die beiden Lösungen werden vereinigt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Bereits nach 15 Minuten beginnt die Ausscheidung von kleinen Blättchen, die abgesaugt und aus Benzol-Alkohol umkristallisiert werden. Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 170—171°. Dieser Körper ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Eisessig und Azeton, unlöslich in Alkohol.

4·280 mg Substanz gaben 10·97 mg CO₂ und 3·28 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₂NBr: C 69·83, H 8·63%.

Gef.: C 69·90, H 8·58%.

m-Bromphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 1 g *m*-Bromanilinchlorhydrat werden wie oben kondensiert. Es scheidet sich nach einiger Zeit eine ölige Flüssigkeit ab, die nach mehrtägigem Stehen kristallisiert. Nach Abgießen der Flüssigkeit wird aus Alkohol umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°. Der Ester ist löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Azeton, Benzol, Äther, Chloroform und Essigester.

5·853 mg Substanz gaben 14·99 mg CO₂ und 4·47 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₂NBr: C 69·83, H 8·63 %.

Gef.: C 69·85, H 8·55 %.

p-Bromphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm³ Äther gelöst und mit einer Lösung von 0·44 g *p*-Bromanilin in 5 cm³ Äther versetzt. Es fällt sofort ein weißer kristallinischer Niederschlag von salzsaurem *p*-Bromanilin aus. Nach Abfiltrieren dieses Niederschlages wird der Äther abdestilliert und der zurückbleibende weiße Körper mehrmals aus Azeton umkristallisiert. Nadeln, die bei 182° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen und bei 186° klar werden. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester.

3·915 mg Substanz gaben 10·02 mg CO₂ und 2·94 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₀O₂NBr: C 69·83, H 8·63 %.

Gef.: C 69·80, H 8·40 %.

o-Karbxyphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in einem Reagensglas mit 0·3 g *o*-Aminobenzoesäure auf 120° erhitzt. Die ganze Masse verflüssigt sich zuerst, und allmählich tritt dann Erstarrung ein. Nach Umkristallisieren aus Alkohol entstehen Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 208°. Der Körper ist wenig löslich in Azeton und Eisessig, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

3·857 mg Substanz gaben 10·80 mg CO₂ und 3·27 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₂O₄N: C 76·32, H 9·52 %.

Gef.: C 76·37, H 9·49 %.

p-Karbxyäthylester-phenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Cholesterylester und 0·65 g *p*-Aminobenzoesäureäthylester werden 1 Stunde unter Rückfluß in Azeton gekocht. Beim

Abkühlen kristallisiert das Kondensationsprodukt in farblosen, verfilzten Nadeln. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton schmilzt das Produkt bei 191° zu einer trüben Lösung, die bei 194° klar wird. Der Körper ist in der Kälte in Azeton, Alkohol und Eisessig wenig löslich, heiß leicht löslich und leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·388 mg Substanz gaben 12·38 mg CO_2 und 3·80 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{O}_4\text{N}$: C 76·90, H 9·59 %.

Gef.: C 76·94, H 9·69 %.

Benzylkarbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in einem Reagensglas mit 0·5 g Benzylamin benetzt. Dabei tritt sehr starke Erwärmung auf, so daß das Mischen unter Kühlung geschehen muß. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und schließlich aus Azeton werden lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 148° erhalten. Der Körper ist löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

3·785 mg Substanz gaben 11·21 mg CO_2 und 3·52 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{N}$: C 80·86, H 10·29 %.

Gef.: C 80·77, H 10·41 %.

p-Methoxyphenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Cholesterylester und 0·5 g *p*-Anisidin werden einige Stunden in 20 cm³ Azeton stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Azetons, Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser und Trocknen erhält man aus Chloroform-Alkohol Nadeln in Rosetten vom Schmelzpunkt 137° . Der Ester ist löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Azeton, Äther und Chloroform.

3·540 mg Substanz gaben 10·15 mg CO_2 und 3·11 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{O}_3\text{N}$: C 78·45, H 9·97 %.

Gef.: C 78·38, H 9·83 %.

o-Äthoxyphenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·5 cm³ *o*-Phenetidin werden wie oben kondensiert, gereinigt und mehrmals aus Azeton umkristallisiert. Rhomboeder vom Schmelzpunkt 132° . Die Kristalle sind wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

3·716 mg Substanz gaben 10·71 mg CO_2 und 3·25 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{N}$: C 78·63, H 10·08 %.

Gef.: C 78·60 %, H 9·79 %.

p-Äthoxyphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.5 cm³ *p*-Phenetidin werden wie oben kondensiert und gereinigt. Nach dem Trocknen kristallisiert der Ester aus Azeton in Nadeln, die bei 140° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 180° klar wird. Die Nadeln sind wenig löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und leicht löslich in Benzol, Azeton, Äther und Chloroform.

5.035 mg Substanz gaben 14.51 mg CO₂ und 4.56 mg H₂O.

Ber. für C₃₆H₅₅O₃N: C 78.63, H 10.08 %.

Gef.: C 78.60, H 10.13 %.

3,4-Dimethylphenyl-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.5 cm³ 1,3,4-Xylin werden in 20 cm³ Azeton wie oben gekuppelt und gereinigt. Nach dem Trocknen kristallisieren aus Benzol-Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4.613 mg Substanz gaben 13.70 mg CO₂ und 4.22 mg H₂O.

Ber. für C₃₆H₅₅O₃N: C 80.99, H 10.39 %.

Gef.: C 81.00, H 10.24 %.

p-Oxyphenyl-karbaminsäure-cholesteryl-
ester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.5 g *p*-Aminophenol werden in 35 cm³ Azeton 1 Stunde gekocht. Nach kurzer Zeit fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Azeton wird abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit salzsaurem Wasser ausgekocht. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 211° unter Bildung von flüssigen Kristallen (ab 178° Sintern). Es ist auch aus Benzol umzukristallisieren. Der Ester ist unlöslich in Petroläther, löslich in Azeton, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Essigester und Alkohol.

5.728 mg Substanz gaben 16.46 mg CO₂ und 5.05 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₅₁O₃N: C 78.25, H 9.86 %.

Gef.: C 78.37, H 9.86 %.

α -Naphthyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0.6 g α -Naphthylamin werden in Äther gelöst und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Das zur Trockene eingedampfte Filtrat wird aus Azeton und

Eisessig mehrmals umkristallisiert. Das Kondensationsprodukt bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 166° (unter Zersetzung). Der Ester ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3·958 mg Substanz gaben 11·93 mg CO_2 und 3·30 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{N}$: C 82·10, H 9·62%.

Gef.: C 82·20, H 9·33%.

β -Naphthyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·6 g β -Naphthylamin werden in Äther gelöst und, wie oben beschrieben, gekuppelt und gereinigt. Aus Essigester kristallisieren farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 205° . Das Kondensationsprodukt ist wenig löslich in Alkohol und Azeton, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester (heiß), Eisessig (heiß) und Äther.

4·115 mg Substanz gaben 12·39 mg CO_2 und 3·61 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{N}$: C 82·10, H 9·62%.

Gef.: C 82·11, H 9·82%.

5-Nitronaphthyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·8 g 5-Nitronaphthylamin wurden in 30 cm^3 Azeton eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Schon während des Erhitzens fiel ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen mehrmals aus Alkohol und aus Azeton umkristallisiert. Gelbe, etwas grünstichige Nadeln vom Schmelzpunkt $216\text{--}217^{\circ}$. Die Nadeln sind löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig und leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol.

4·118 mg Substanz gaben 11·44 mg CO_2 und 3·18 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_2$: C 75·95, H 8·73%.

Gef.: C 75·77, H 8·64%.

β -Anthrachinon-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·5 g β -Aminoanthrachinon werden in 40 cm^3 Azeton unter Rückfluß gekocht. Die anfänglich rotbraune Färbung des Gemisches geht allmählich in ein helleres Braun über. Nach 24stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Es wird filtriert und der Filtrerrückstand, der das Kondensationsprodukt in quantitativer Ausbeute enthält, mehr-

mals aus Chloroform umkristallisiert. Es fallen goldgelbe Nadelbüschel aus, die gegen 290° unter Zersetzung schmelzen. Der Ester ist schwer löslich in Alkohol, Azeton, Äther, Essigäther, Benzol und Eisessig, löslich in Chloroform und Pyridin.

3·190 mg Substanz gaben 9·28 mg CO_2 und 2·36 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{O}_4\text{N}$: C 79·32, H 8·41 %.

Gef.: C 79·34, H 8·28 %.

N-Diphenyl-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·76 g Diphenylamin werden in 20 cm^3 Azeton 5 Stunden gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus Alkohol oder Benzol-Alkohol umkristallisiert. Das Kondensationsprodukt kristallisiert in Nadeln, die in Drusen angeordnet sind; Schmelzpunkt 193° . Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther.

4·866 mg Substanz gaben 14·73 mg CO_2 und 3·22 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{N}$: C 82·55, H 9·54 %.

Gef.: C 82·56, H 9·57 %.

Anilido-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm^3 Äther gelöst und mit einer Lösung von 0·4 g Phenylhydrazin in 5 cm^3 Äther versetzt. Es fällt sofort ein dicker weißer Niederschlag aus, der filtriert und mit heißer $n/10$ -Salzsäure gewaschen wird. Aus Alkohol umkristallisiert Blättchen vom Schmelzpunkt 157° . Dieser Körper ist löslich in Alkohol, Azeton, Eisessig und Petroläther, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

4·683 mg Substanz gaben 13·46 mg CO_2 und 4·19 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{N}_2$: C 78·40, H 10·07 %.

Gef.: C 78·39, H 10·01 %.

Azobenzol-p-karbaminsäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm^3 Äther gelöst und mit einer Lösung von 0·85 g *p*-Aminoazobenzol in 40 cm^3 Äther vermischt. Nach kurzer Zeit fällt ein dicker brauner Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Orangefarbene Blättchen vom Schmelzpunkt 226° . Der Körper ist wenig löslich in Al-

kohol, löslich in Benzol, Äther, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Chloroform.

4·866 mg Substanz gaben 14·10 mg CO₂ und 3·95 mg H₂O.

Ber. für C₄₀H₅₅O₂N₃: C 78·77, H 9·09%.

Gef.: C 79·03, H 9·08%.

2, 3' - Dimethylazobenzol-4'-karbaminsäure-
cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester und 0·8 g *o*-Toluolazo-*o*-toluidin werden getrennt in Äther gelöst und vermischt. Der sofort auftretende Niederschlag wird abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, getrocknet und aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Orangefarbene Nadeln in Büscheln vom Schmelzpunkt 183° (ab 180° Sintern). Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, löslich in Azeton und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

3·842 mg Substanz gaben 11·11 mg CO₂ und 3·24 mg H₂O.

Ber. für C₄₂H₅₉O₂N₃: C 79·06, H 9·33%.

Gef.: C 78·86, H 9·44%.

Phenyl-*o*-di-[karbaminsäure-
cholesterylester].

Eine Lösung von 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester in 20 cm³ Azeton und 0·5 g *o*-Phenylendiamin in 10 cm³ Azeton werden vermischt; nach einigen Minuten erscheint ein dicker, weißer Niederschlag, der nach einiger Zeit abgesaugt und getrocknet wird. Nach Waschen mit heißem Wasser wird er mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 205°, die bei 201° zu sintern beginnen. Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig, löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Chloroform.

3·882 mg Substanz gaben 11·32 mg CO₂ und 3·61 mg H₂O.

Ber. für C₆₂H₉₆O₄N₂: C 79·76, H 10·37%.

Gef.: C 79·53, H 10·40%.

Diphenyl-*p, p'*-di-[karbaminsäure-
cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure und 0·4 g Benzidin werden getrennt in Azeton gelöst und vermischt. Es fällt sofort ein gelblicher Niederschlag aus, der nach dem Absaugen getrocknet wird. Aus

Nitrobenzol kristallisiert der Ester in Blättchen, die über 270° unter Zersetzung schmelzen. Das Kondensationsprodukt ist wenig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Azeton und Benzol, löslich in Nitrobenzol und Amylalkohol, leicht löslich in Chloroform.

3·513 *mg* Substanz gaben 10·43 *mg* CO_2 und 3·13 *mg* H_2O .

Ber. für $\text{C}_{68}\text{H}_{100}\text{O}_4\text{N}_2$: C 80·89, H 9·99 %.

Gef.: C 80·97, H 9·97 %.