

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien XVI,  
Vorstand: Prof. Dr. F. Feigl.

## Über die Spaltung von Sterindigitoniden und anderer Molekülverbindungen im Hochvakuum.

Von

A. Frh. v. Christiani und M. Pailer.

(Eingegangen am 10. Oktober 1936.)

Bekanntlich können Sterine, z. B. Cholesterin, mit Hilfe ihrer Additionsverbindung mit Digitonin gereinigt werden. Man zersetzt dann gewöhnlich das in alkoholischer Lösung nach A. Windaus<sup>1</sup> gefällte Digitonid durch Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad und fällt aus der erhaltenen Lösung das Digitonin nach der Methode von R. Schönheimer und H. Dam<sup>2</sup> mit Äther aus. Diese Fällung wird nach längerem Stehen abgesaugt und der Rückstand mit Alkohol und Äther gewaschen. In der ätherischen Pyridinlösung befindet sich nun das gesamte Sterin, das durch Eindampfen der Lösung im Vakuum und Umlösen des trockenen und vom Pyridin befreiten Rückstandes schmelzpunktrein erhalten wird.

Wir haben eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, aus dem Digitonid das Sterin rascher und auf einem bequemeren Arbeitsweg zurückzugewinnen. Wir zersetzen das Cholesterindigitonid durch Erhitzen auf 230 bis 250° im Hochvakuum (0,001 mm Hg). Dabei destilliert das Cholesterin über, während das zum größten Teil zersetzte Digitonin zurückbleibt. Ein Steigen der Temperatur ist dabei zu vermeiden, da sonst auch Zersetzungsprodukte des Digitonins übergehen. Das auf diese Weise gewonnene Cholesterin ist nach dem Umlösen aus Alkohol völlig rein und ebenso einwandfrei wie das durch die Pyridinzersetzung gewonnene. Analyse, Schmelzpunkt und optische Drehung beider Substanzen ergab vollkommen übereinstimmende Werte, wie nachstehende Gegenüberstellung zeigt:

<sup>1</sup> A. Windaus: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 238 (1909).

<sup>2</sup> R. Schönheimer u. H. Dam: H. **215**, 59 (1933).

## Analysen.

Verbindung A (Pyridinzersetzung)

Einwaage: 2,413 mg  
 H<sub>2</sub>O: 2,586 „  
 CO<sub>2</sub>: 7,432 „  
 C: 84,00%  
 H: 11,99%

Verbindung B (Hochvakuum-destillation)

Einwaage: 2,867 mg  
 H<sub>2</sub>O: 3,078 „  
 CO<sub>2</sub>: 8,810 „  
 C: 83,81%  
 H: 12,01%

Berechnet:

C: 83,94%  
 H: 11,92%

Verbindung A, Fp. 148°

Verbindung B, Fp. 148°

Mischprobe: Fp. 148°

Optische Drehung (in absolutem Pyridin):

Verbindung A

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>19</sup> = — 26,75

Verbindung B

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>19</sup> = — 26,79

Als Derivat beider Cholesterine stellten wir das N-Butyrat dar.

Butyrat der Verbindung A: Fp. 98—109° }  
 „ „ „ B: „ 98—109° } Mischprobe: Fp. 98—109°

Auch Koprosterin läßt sich nach dieser Methode bequem reinigen. Beim Ergosterin war allerdings ein zweimaliges Umlösen aus Alkohol notwendig, um ein schmelzpunktreines Produkt zu erhalten. Hier scheint die größere Zersetzlichkeit des Ergosterins eine Rolle zu spielen.

Die Zersetzung im Hochvakuum gibt Ausbeuten von durchschnittlich 60 bis 70%. Besonders zu empfehlen ist dieses Verfahren zur Reinigung ganz kleiner Mengen. Es war uns auf diesem Wege möglich, Mengen von 1 bis 1,5 mg Cholesterin über das Digitonid zu reinigen.

Wir zersetzten die entsprechende Menge Digitonid in einem zu einer Kapillare verengten Sublimierrohr von der Art, wie sie von *E. Späth* bei dessen Arbeiten schon seit Jahren verwendet wird. Nach beendeter Sublimation wurde die Kapillare abgeschmolzen und darin das Cholesterin aus Alkohol umgelöst, zentrifugiert und das über den Kristallen stehende Lösungsmittel mit einem Kapillarrohr abgesaugt. Sodann wurde mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen, nochmals zentrifugiert, abgesaugt und im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Fp. der Verbindung betrug 148°.

Die Zersetzung von Sterindigitoniden im Hochvakuum dürfte vor allem für die Bearbeitung kleiner Substanzmengen von Bedeutung sein; für größere Mengen Digitonid kommt diese Zersetzungsmethode nicht in Frage, da das ziemlich teure Digitonin, wie schon erwähnt, zur Hauptsache zersetzt und nicht mehr verwendbar ist.

Spaltungen von Molekülverbindungen im Hochvakuum konnten auch in anderen Fällen mit gutem Erfolg durchgeführt werden.

Wir untersuchten eine Anzahl von Pikraten und es zeigte sich, daß durch diese Methode eine fast quantitative Spaltung und Abtrennung möglich ist. So ergaben sich bei folgenden Versuchen nachstehend angeführte Ausbeuten und Schmelzpunkte:

*Naphthalinpikrat* wurde in gutem Hochvakuum unter Erwärmung bis 100° zersetzt. Das übergegangene Naphthalin zeigte den Schmelzpunkt von 80° und ergab im Gemisch mit dem reinsten Naphthalin keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Bei etwas höherer Temperatur geht die reine Pikrinsäure über, deren Reinheit ebenfalls durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt erwiesen wurde (122 bis 123°). Ausbeute an Naphthalin 98%.

*Indolpikrat* wurde wie Naphthalinpikrat zersetzt. Fp. und Mischprobe 52°, Ausbeute 90%.

*β-Naphtholpikrat*. Fp. und Mischprobe 122°, Ausbeute 70%.

*Methylbenzthiazolpikrat*. Ausbeute 89%. Das überdestillierte flüssige Methylbenzthiazol wurde wieder ins Pikrat übergeführt. Es zeigte mit dem ursprünglichen keine Schmelzpunktdepression.

*Methylbenzselenazolpikrat*, Wie oben. Ausbeute 82%. Das aus der überdestillierten Flüssigkeit dargestellte Pikrat erwies sich nach dem Mischschmelzpunkt (158°) mit dem ursprünglichen Pikrat als identisch. Alle Versuche zur Zerlegung der genannten Verbindungen wurden mit Mengen von ungefähr 0,2 g durchgeführt. Es zeigte sich auch hier, daß die Methode unter geeigneten Versuchsbedingungen für kleinste Mengen sehr gut verwendbar ist. Wir konnten in der Art, wie wir es bei den Sterindigitoniden beschrieben haben, 1 mg Pikrat des Naphthalins, des Naphthols und des Indols durch Zersetzen und durch Schmelzpunkt und Mischprobe ohne vorheriges Umlösen identifizieren.

Interessant ist das Verhalten des Chinhydrons aus je einem Molekül Hydrochinon und Chinon im Hochvakuum. Bei sehr vorsichtiger Destillation läßt sich eine Trennung in die Komponenten durchführen, was an der Bildung einer gelben Schicht von Chinon und einer bei geringer Temperatursteigerung entstehenden weißen Schicht von Hydrochinon ersichtlich ist. Der Temperaturbereich (Außentemperatur) des Überganges liegt zwischen 80 bis 105° bei einem Hochvakuum von  $\frac{1}{1000}$  bis  $\frac{2}{1000}$  mm Hg.

Es scheint, daß die vorstehend beschriebene Arbeitstechnik nicht nur zur Zerlegung organischer Molekülverbindungen, sondern auch zur Reinigung organischer Metallsalze verwendbar ist. Beispielsweise läßt sich Nickel-Dimethylglyoxim, das mit Dimethylglyoxim verunreinigt ist, beim Erhitzen im Hochvakuum in rotes Nickel-Dimethylglyoxim und weißes Dimethylglyoxim zerlegen, indem das Dimethylglyoxim bei tieferer Temperatur im Hochvakuum sublimiert, als das gleichfalls sublimierbare Nickelsalz. Hierbei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, unmittelbar

hinter dem kugelförmigen Ende des Sublimationsrohres einen Asbestpfropfen einzulegen, wodurch einer Zerstäubung der zu trennenden Stoffe vorgebeugt wird.

#### **Zusammenfassung.**

Die Spaltung von Molekülverbindungen im Hochvakuum verläuft rasch und mit guten Ausbeuten und ist wahrscheinlich von allgemeiner Anwendbarkeit zur Reinigung und zur Identifizierung kleiner Substanzmengen, die Molekülverbindungen liefern.

#### **Summary.**

Scission of molecular compounds may be obtained readily, and with a good yield, by means of high vacuum; this way of decomposition may be of general use for the purification of very small amounts of substances which form molecular compounds.

#### **Résumé.**

Le dédoublement des combinaisons moléculaires dans le vide élevé se passe rapidement et avec de bons rendements. Ce mode opératoire se peut appliquer probablement, en général, pour la dépuration et l'identification de petites quantités de substances fournissant des combinaisons moléculaires.