Kohlenwasserstoffe nicht identisch sind. Doch wurde dieselbe Erfahrung beim Heuschreckensterin gemacht⁴⁾. Man kann sich das auf zweierlei Weise erklären:

a) entweder ist durch katalytische Reduktion des Bombicestens ein Stereoisomer des Bombicestans (vom Koprostan-Typ) entstanden,

b) oder war rohes Bombicesten ein Gemisch von Cholesten und Sitosten¹⁾ und wegen des Löslichkeitsverhältnisses hat sich beim Umkristallisieren zuerst Cholesten abgeschieden und Sitosten ist in der Mutterlauge zurückgeblieben.

Durch Reduktion des Sitostens bildet sich Sitostan und auch aus Sitostanol entsteht dasselbe Sitostan. Aus diesem Grunde kann man nicht die Annahme wie bei a) machen, daß durch katalytische Reduktion des Bombicestens ein Stereoisomer des Bombicestans entsteht

Um den Fall b) experimentell zu beweisen, wurde die Löslichkeit des Sitostens mit der des Cholestens verglichen. Darnach ist Sitosten bei weitem leichter löslich in Aceton als Cholesten. Ich habe eine Mischung Sitosten + Cholesten (1 : 1) gemacht und sie wiederholt aus Aceton umkristallisiert, konnte jedoch Cholesten nicht trennen. Jedenfalls war der Schmelzpunkt der Kristalle, die sich abgeschieden haben, sehr niedrig und unscharf. Dagegen ist der Schmelzpunkt des aus Bombicesterin erhältlichen Bombicestens sehr scharf und liegt bei weitem höher als der Schmelzpunkt des Sitostens. Aus diesem Grunde ist Bombicesten nicht identisch mit Sitosten.

Zwischen Bombicesterin und Sitosterin bestehen noch einige Unterschiede, sodaß man trotz mancher Ähnlichkeiten nicht auf Identität dieser Substanzen schliessen kann.

Über das Sterin aus dem Heuschreckenöl. (II. Mitteilung)¹⁾

VON

Tikataro KAWASAKI

[Aus dem hygienische-chemischen Laboratorium der pharm. Abteilung
der Kaiserl. Universität Tokyo]

(Eingegangen am 12. Juli 1937)

Zur Ergänzung der II. Mitteilung über das Bombicesterin²⁾ hat Verfasser auf zwei

⁴⁾ Kawasaki; dieses Journal; 57, 169 (1937).

¹⁾ I. Mitteilung; dieses Journal 56, 76 (1936). ²⁾ ibid 57, 166 (1937).

Wegen den gesättigten Stammkohlenwasserstoff des vorläufig Inagosterin genannten Sterins des Heuschreckenöls dargestellt.

1) Durch Oxydation des Inagostanols $C_{29}H_{52}O$ mit CrO_3 entsteht ein Keton (Inagostanon) $C_{29}H_{50}O$ vom Fp. 152° . Die Reduktion dieses Keton nach Clemmensen führt zum Kohlenwasserstoff (Inagostan) $C_{29}H_{52}$ vom Fp. 75° . Der Schmelzpunkt dieser Substanz wird bei der Mischprobe mit Sitostan bzw. Bombicestan nicht erniedrigt, aber eine Erniedrigung findet bei der Mischprobe mit Cholestan statt.

2) Durch katalytische Reduktion entsteht aus Inagosten $C_{29}H_{50}$ der Kohlenwasserstoff $C_{29}H_{52}$ vom Fp. 75° . Eine Schmelzpunktserniedrigung findet bei seiner Mischprobe mit dem nach 1) erhaltenen Inagostan statt. Auch durch Mischen mit Sitostan oder Bombicestan wird sein Schmelzpunkt herabgesetzt. Aber bei der Mischprobe mit Cholestan sinkt sein Schmelzpunkt nicht.

Hiernach scheint es sich um dasselbe Bild wie beim Bombicesterin zu handeln. Inagosterin ist wohl identisch mit Bombicesterin. Da das erstere noch Verunreinigung enthält, scheinen die Schmelzpunkte seiner Derivate niedriger als die des Bombicesterins zu liegen.

Studies on the Synthesis of Nitrogen-Ring-Compounds.

by

Shigehiko SUGAWARA

[From the Pharm. Instit. of the Imperial Univ. of Tokyo]

(Received July 12th. 1937)

Under this title the author is intending to put the results of his investigations on record, which he is now going to start in various kinds of compounds containing nitrogen, inclusive those related to papaverine, upon which theme several papers have already been published (see below). For the sake of convenience the investigation was classified at present into four groups as follows:—

蝗蟲油のステリンに就て（第二報）

川崎 近太郎

（東京帝大薬学科衛生化学教室；主任服部教授）

（昭和 12 年 7 月 12 日受理）

T. Kawasaki; Über das Sterin aus dem Heuschreckenöl (II. Mitteilung)

著者が蠶蛹油ステリン Bombicesterin に就て行へる實驗に於て Bombicesterin → Bombicestanol → Bombicestan なる徑路により得たる飽和炭化水素は Bombicesterin → Bombicestan を經て得たる飽和炭化水素と一致せざる事を觀察せり。¹⁾ 蝗蟲油のステリン即 Inagosterin²⁾ に就きても二種の徑路により飽和炭化水素を製し上述の結果と比較せんと欲せり。

先づ Inagosterin の還元體 Inagostanol の酸化を行ひケトンなる Inagostanon $C_{29}H_{52}O$ Fp. 150–152° を得、Inagostanon の Clemmensen 還元により炭化水素 $C_{29}H_{52}$ Fp. 75° に導けり。かくして得たる炭化水素は Bombicesterin の場合と同様に Inagostan と稱し得べき正常の基礎炭化水素に該當し Sitostan, Bombicestan と夫々混融するも融點降下せず。反之 Cholestan との混融は約 10° 降下す。

次に Inagosten の接觸還元によりても飽和炭化水素を得、Fp. 75° にして上述の炭化水素 Inagostan に酷似せるも兩者を混融すれば約 10° の融點降下を示す。Bombicestan との混融に於ても同様に降下するも Cholestan との混融は毫も降下を示さず。

即二種の徑路により得たる飽和炭化水素が一致せざる點に於て Bombicesterin の場合と相似なるのみならず、二種の炭化水素は夫々 Bombicesterin より同様の方法にて導ける對應せる二種の炭化水素に酷似せり。従つて本實驗により Bombicesterin と Inagosterin とは極めて酷似せる事を認め、恐らく兩者は同一物なるべく Inagosterin の誘導體が Bombicesterin の對應する誘導體に比し融點低きは尙不純物を夾雜せる爲ならんとも考へ得べし。曩に Bombicesterin に就て行へる實驗に於て一見矛盾せるが如き結果¹⁾ に到達せるも今回の本實驗により該事實は決して實驗の誤にあらざりし事を確め得たり。

謹みて恩師服部教授の御指導に感謝す。

實 驗 の 部

Inagostanon Inagostanol 0.2 g を無水クロム酸にて酸化し中性部分をアルコールより再結晶す。（製法は Bombicestanon と全く同様なり）葉狀結晶 Fp. 150–2°

物質 3.757 mg CO_2 11.609 mg H_2O 3.994 mg ∴ C 84.27% H 11.90% $C_{29}H_{50}O$ として C 83.98%

H 12.16%

旋光度 物質 0.0994 g in 5 cc CHCl_3 $\alpha_D = +0.85^\circ$ $[\alpha]_D^{25} = +42.8^\circ$

Inagostan Inagostanon 0.06 g を氷醋酸 8 cc に溶かし亜鉛アマルガム 1 g 及鹽酸 2 cc を加へ 7 時間加熱す。還元後 Bombicestanon の場合と同様に CCl_4 及 H_2SO_4 にて處理したる後アセトンより再結晶す。板狀結晶 Fp. 75° (但し 70° 付近より軟化す)。

Cholestan [Fp. 79°] と混融 (大略 1:1) 61° にて sintern し $64-66^\circ$ にて熔融す。

Bombicestanon [Fp. 81°] と混融 (大略 1:1) $75-77^\circ$ にて熔融す。

Sitostan [Fp. 83°] と混融 (大略 1:1) $76-78^\circ$ にて熔融す。

物質 3.730 mg CO_2 11.969 mg H_2O 3.619 mg C 87.51% H 13.56% ($\text{C}_{29}\text{H}_{52}$ として C 86.91% H 13.09%)

Inagosten の接觸還元 Inagosten 0.03 g を氷醋酸エーテル溶液となし白金黒を觸媒として水素添加す。アセトンより再結晶すれば Fp 75° の細小結晶を生ず。

Cholestan [Fp. 80.5°] と混融 (大略 1:1) 77.5° にて熔融す (二回目 78°)

Inagostan [Fp. 75°] と混融 (大略 1:1) 60° にて sintern し 65° にて熔融す

Bombicestanon [Fp. 81°] と混融 (大略 1:1) 63° 附近にて sintern, 67° にて熔融す

Sitostan [Fp. 83°] と混融 (大略 1:1) 63° 附近にて sintern, 67° にて熔け 73° にて全く透明

物質 3.125 mg CO_2 9.972 mg H_2O 3.619 mg $\therefore$ C 87.02% H 12.96% ($\text{C}_{29}\text{H}_{52}$ として C 86.91% H 13.09%)

文 献

1) 本誌 57, 736 (1937)

2) 本誌; 56, 458 (1936)