

Über das Verhalten des Cholesterins gegen das Licht.

Von

E. Schulze und E. Winterstein.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 1. November 1904.)

Daß zu den Substanzen, die durch das Sonnenlicht langsam verändert werden, auch das gewöhnliche tierische Cholesterin gehört, war früher, so viel wir wissen, nicht bekannt. Eine dahingehende Beobachtung wurde schon vor mehreren Jahren in unserem Laboratorium gemacht.¹⁾ Zwei von E. Schulze vor etwa 25 Jahren aus Gallensteinen und aus Wollfett dargestellte Cholesterinpräparate, die in mit Glasstöpseln verschlossenen Gläsern sich befanden und, ohne vor dem Licht geschützt zu sein, in einem Schrank aufgestellt waren, hatten sich im Laufe der Jahre an der dem Licht zugekehrten Seite der Präparatengläser nach und nach gelb gefärbt; da der Inhalt der Gläser von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde, so hatte sich die Gelbfärbung schließlich auf die ganzen Präparate verbreitet. Als diese Präparate später für einen Versuch verwendet werden sollten und vor der Verwendung auf ihre Beschaffenheit untersucht wurden, zeigte sich, daß ihr Schmelzpunkt sich sehr bedeutend erniedrigt hatte. Das Schmelzen begann schon bei einer unter 100° liegenden Temperatur. Beim Umkristallisieren dieser Präparate aus Weingeist blieb, nach möglichst vollständigem Auskristallisieren des Cholesterins, eine Mutterlauge übrig, die beim Verdunsten eine bräunlichgelbe, in kaltem Alkohol größtenteils lösliche Masse lieferte.

Diese Beobachtungen veranlaßten uns zur Anstellung einiger Versuche. Wir brachten einen Teil eines anscheinend sehr

¹⁾ Eine kurze Mitteilung über dieselben wurde von E. Ritter (Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, S. 480) gemacht.

reinen, aus weißen glänzenden Blättchen bestehenden Cholesterinpräparates,¹⁾ dessen Schmelzpunkt bei $146,5^{\circ}$ lag, zwischen zwei gut aufeinander passende, durch eine Klammer zusammengehaltene Uhrgläser, befestigten die Klammer in einem Stativ und stellten diese Vorrichtung an einem nach Süden gerichteten Fenster unseres Instituts so auf, daß das Cholesterin möglichst stark belichtet war. Als wir nach Verlauf von ungefähr zwei Jahren das Cholesterin wieder untersuchten, zeigte sich, daß dasselbe sich nicht nur gelblich gefärbt hatte, sondern auch einen niedrigeren Schmelzpunkt als früher besaß: das Schmelzen begann schon bei 115° und war bei 137° vollständig. Nachdem wir das gleiche Präparat noch 4 Monate länger einer möglichst starken Belichtung ausgesetzt hatten, war eine noch stärkere Veränderung seines Schmelzpunktes zu konstatieren. Schon bei 108° begann nun das Präparat zusammenzusintern, indem zugleich an einzelnen Stellen kleine Tropfen auftraten; bei 115° floß die Masse zusammen und war bei 135° vollständig geschmolzen und durchsichtig.

Diese Beobachtungen zeigen, daß während der langen Belichtung das Cholesterinpräparat eine Änderung in seinen Eigenschaften erfahren hatte. Ein Beweis dafür wurde auch, wie aus den nachfolgenden Angaben hervorgeht, durch das Verhalten des belichteten Cholesterins gegen einige Reagentien geliefert.

a) Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Als eine kleine Menge des nicht belichteten Cholesterins in 5 ccm Chloroform gelöst, die Lösung sodann mit 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde, trat die bekannte Reaktion ein; die Flüssigkeit wurde nach kurzer Zeit blau, dann schön grün; erst nach längerer Zeit schieden sich aus der anfangs ganz klaren Lösung ölige, schwach blaugrün gefärbte Tropfen aus, die in Chloroform unlöslich waren. Das belichtete Cholesterin gab bei gleicher Behandlung eine sofort schwach gelblich gefärbte Lösung, die allmählich mißfarbig, zuletzt schmutzig braungrün wurde; nach Verlauf einiger Stunden hatten sich ölige

¹⁾ Das Präparat war von Merck in Darmstadt bezogen.

Tropfen von schmutzig blaugrüner Farbe ausgeschieden, welche in Chloroform unlöslich waren (die über diesen Tropfen stehende Flüssigkeit erschien nun grün gefärbt).

b) Verhalten gegen Vanillin und Salzsäure. Eine kleine Menge des unbelichteten Cholesterins gab beim Zusammenbringen mit ungefähr der gleichen Menge Vanillin und 5—10 ccm konzentrierter Salzsäure eine ganz schwach gelbgrün gefärbte Flüssigkeit; die Färbung blieb einige Stunden lang unverändert. Das belichtete Cholesterin gab bei gleicher Behandlung eine schwach grün gefärbte Flüssigkeit, die bald rötlich wurde; bei Anwendung einer sehr kleinen Substanzmenge blieb die Lösung längere Zeit rötlich, während sie bei Anwendung von mehr Substanz nach ungefähr einer Stunde mißfarbig wurde.

Wir haben auch noch eine Lösung des Cholesterins in Chloroform mit etwas Vanillin und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dabei gab das unbelichtete Cholesterin sofort dunkle Rotfärbung; bei Anwendung von viel Substanz wurde die Flüssigkeit allmählich undurchsichtig und mißfarbig. Das belichtete Cholesterin gab bei gleicher Behandlung eine schwach grün gefärbte Flüssigkeit, die allmählich sich trübte und nach längerer Zeit mißfarbig wurde.

Das belichtete Cholesterin wurde nun zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die dabei erhaltenen Kristalle zeigten dann wieder das Aussehen und das Verhalten des reinen Cholesterins. Die von diesen Kristallen getrennte Mutterlauge wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit kaltem absoluten Alkohol behandelt. Das so erhaltene Extrakt lieferte beim Eindunsten eine bräunlichgelbe Masse, die in Alkohol und in Chloroform leicht löslich war, in warmem Toluol sich aber nur unvollständig löste. Der bei der Behandlung mit letzterem Lösungsmittel verbliebene Rückstand war harzartig. Eine sehr geringe Menge dieses Rückstands gab mit Vanillin und Salzsäure eine intensiv kirschrot gefärbte Lösung. Die Lösung dieses Rückstandes in Chloroform wurde beim Versetzen mit 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure schmutzig braungrün. Diese Beobachtungen zeigen, daß die bei Einwirkung des Lichts auf das Cholesterin entstandenen

Umwandlungsprodukte beim Umkristallisieren aus Alkohol in die Mutterlauge übergegangen waren.

In einem anderen Versuche wurde ein Teil des gleichen Cholesterinpräparates in eine Glasröhre gebracht, letztere sodann mit Kohlensäure gefüllt, hierauf zugeschmolzen und nun dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das so behandelte Cholesterin hatte nach Verlauf von ca. 4 Monaten weder sein Aussehen noch seinen Schmelzpunkt verändert. Wir werden aber diesen Versuch noch fortsetzen. Auch liegt es in unserer Absicht, das Verhalten des Isocholesterins sowie des Phytosterins und anderer aus Pflanzen darstellbarer Glieder der Cholesteringruppe gegen das Licht zu untersuchen. Eine früher von uns gemachte Beobachtung lehrte, daß ein aus einem Pilz dargestelltes Cholesterinpräparat besonders empfindlich gegen das Licht war.