

Beitrag zur Kenntnis des Sitosterins.

Von

A. Windaus und Erik Rahlén.

(Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.)

(Der Redaktion zugegangen am 9. Januar 1918.)

Das Sitosterin gehört zu den Sterinen, denen folgende gemeinsame Reaktionen zugeschrieben werden: «Es sind hochmolekulare, ungesättigte, wasserstoffreiche Alkohole, die in bezug auf das Verhältnis von Kohlenstoff- zu Wasserstoffatomen den Polyterpenen nahestehen. Sie krystallisieren aus Äther wasserfrei in Nadeln, aus verdünntem Alkohol in Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure, sowie mit einigen andern Reagentien liefern sie ziemlich charakteristische Farbenreaktionen; sie wirken entgiftend auf Saponine und geben, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, mit Digitonin unlösliche Additionsprodukte.»¹⁾

Das Cholesterin ist bei weitem das wichtigste und verbreitetste Zoosterin, das Sitosterin ist das verbreitetste Phytoosterin. Beide besitzen dieselbe Formel $C_{27}H_{46}O$ und zeigen eine verblüffende Ähnlichkeit in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften; ihre nahe Verwandtschaft geht auch daraus hervor, daß die Pflanzenfresser befähigt sein sollen, das mit der Nahrung aufgenommene Sitosterin in Cholesterin umzuwandeln.²⁾

Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften des Sitosterins mit denjenigen des Cholesterins ergibt das Folgende:³⁾ Sitosterin krystallisiert aus 96% igem Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen, deren Form langgestreckter erscheint als

¹⁾ Biochem. Handlexikon, Bd. III, S. 268.

²⁾ Fraser und Gardner, Proc. Roy. Soc., Bd. 81, S. 230 (1909).

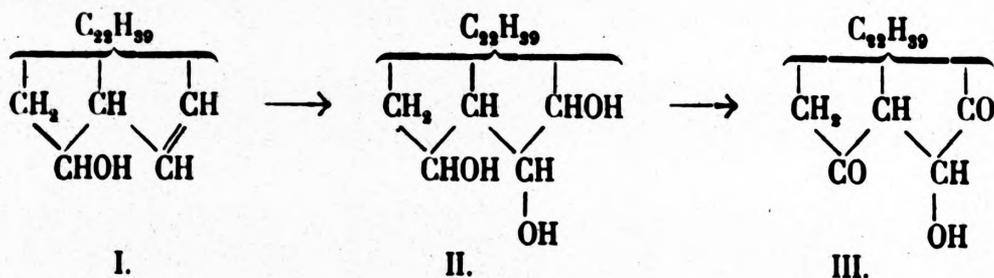
³⁾ Auf die Verfahren, die in der Nahrungsmittelchemie zur Unterscheidung des Cholesterins und Sitosterins verwendet werden, soll hier nicht eingegangen werden.

bei den Cholesterinkristallen; der Schmelzpunkt des Sitosterins liegt bei 137° , derjenige des Cholesterins bei 148° . Im Verhalten zu Lösungsmitteln und in ihren Farbenreaktionen zeigen die beiden Stoffe keine auffallenden Unterschiede. Die optische Drehung des Sitosterins in ätherischer Lösung beträgt $[\alpha]_D = -26,71^\circ$, diejenige des Cholesterins $[\alpha]_D^{+15} = -29,92^\circ$.

Die chemische Untersuchung des Sitosterins ist bisher nicht so gründlich erfolgt wie diejenige des Cholesterins; indessen ist bereits das Folgende ermittelt worden: Das Sitosterin enthält eine Alkoholgruppe genau wie das Cholesterin, dies ist durch Darstellung zahlreicher krystallisierter Ester bewiesen,¹⁾ die den entsprechenden isomeren Cholesterinderivaten sehr ähnlich sind. Die Alkoholgruppe des Sitosterins ist sekundär, wie sich aus der Oxydation des Sitosterins zu dem entsprechenden Keton, dem Sitostenon, ergibt.²⁾ Das Sitostenon ist dem Cholestenon, dem Keton des Cholesterins, sehr ähnlich. Ferner addiert das Sitosterin gerade so wie das Cholesterin 1 Mol. Brom und enthält also eine Doppelbindung;³⁾ auffallenderweise ist das Sitosterindibromid viel leichter löslich als das Cholesterindibromid.

Gegenüber Oxydationsmitteln zeigen Cholesterin und Sitosterin ein ganz analoges Verhalten. Für das Cholesterin hat sich aus diesen Versuchen ergeben, daß sowohl Hydroxylgruppe wie Doppelbindung in zwei verschiedenen hydrierten Ringen stehen und daß sich die Doppelbindung in β - γ -Stellung zur Alkoholgruppe befindet.⁴⁾

Wird Cholesterin (I) mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, entsteht:



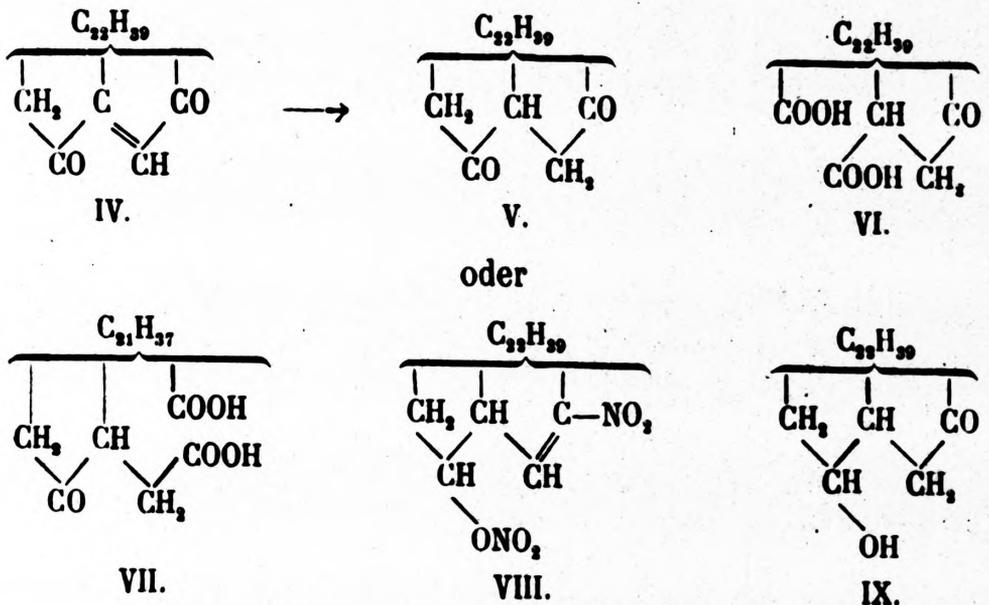
¹⁾ z. B. A. Hesse, A., Bd. 228, S. 296 (1885).

²⁾ H. W. Gloth, Dissert. München 1910, S. 41.

³⁾ Burian M., Bd. 18, S. 556, 570 (1897).

⁴⁾ Windaus, B. 50, 133.

ein Cholestantriol (II), das durch Chromsäure zu einem Diketoalkohol (III) oxydiert wird; letzterer spaltet leicht Wasser ab und gibt ein ungesättigtes Diketon (IV), das durch Zinkstaub und Essigsäure zu einem gesättigten Diketon, dem Cholestandion, reduziert wird; dieses endlich wird durch energische Oxydation mit Chromsäure an einer der beiden Ketogruppen aufgespalten und eine Ketodicarbonsäure (VI oder VII) gebildet.



Wird Sitosterin in ganz derselben Weise oxydiert,¹⁾ wie es hier für das Cholesterin beschrieben ist, erhält man Oxydationsprodukte, die dieselbe Formel und sehr ähnliche Eigenschaften besitzen wie die entsprechenden Cholesterinderivate. Es ist darum wahrscheinlich, aber nicht sicher bewiesen, daß die Oxydation genau nach demselben Schema verläuft wie beim Cholesterin. Wird Cholesterin mit rauchender Salpetersäure behandelt, erhält man ein Nitrocholesterylnitrat von der Formel (VIII); und diese ungesättigte Nitroverbindung verwandelt sich bei der Reduktion in einen Ketoalkohol, das Cholestanon-ol (IX). Auch gegenüber diesen Reagentien verhält sich Sitosterin wie Cholesterin, es liefert ein Nitrositosterylnitrat und bei der Reduktion ein Sitostanol.²⁾

¹⁾ Pickard und Yates, Journ. ch. Soc. Lond., Bd. 93, S. 1928 (1906).

²⁾ Gloth, Dissert. München 1910, S. 38.

Wir wollen versuchen, uns nun eine bestimmte Vorstellung über die Art der Isomerie zwischen Cholesterin und Sitosterin zu verschaffen.

Wir können annehmen, entweder 1., daß die Anordnung der Kohlenstoffatome im Cholesterin und Sitosterin strukturell und sterisch dieselbe ist, und daß die Verschiedenheit der beiden Stoffe durch die verschiedene Lage der OH-Gruppe oder der Doppelbindung oder beider bedingt sei.

Oder 2., daß das Kohlenstoffskelett des Cholesterins und des Sitosterins strukturell oder sterisch verschieden sei.

Die erste Annahme läßt sich experimentell prüfen. Ist die Verschiedenheit der beiden isomeren Sterine nur durch die Stellung der Hydroxylgruppe bedingt, müssen bei dem Ersatz der OH-Gruppe durch Wasserstoff identische, ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Ist die Verschiedenheit durch die Lage der Doppelbindung bedingt, müssen bei der Anlagerung von Wasserstoff identische gesättigte Alkohole entstehen. Ist endlich die Verschiedenheit sowohl durch die Lage der Doppelbindung wie der OH-Gruppe bedingt, müssen wenigstens die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die sich bei Ersatz der OH-Gruppe durch Wasserstoff und bei der Reduktion der Doppelbindung bilden, identisch sein. Sind sie dagegen verschieden, so ist die Annahme 1 unzutreffend und die Annahme 2 richtig, nach welcher die Kohlenstoffskelette strukturell oder sterisch verschieden sind.

Die Annahme, daß die Isomerie zwischen Cholesterin und Sitosterin allein durch die Stellung der sekundären Alkoholgruppe bedingt sei, ist sicher falsch. Schon Burian hat die OH-Gruppe des Sitosterins durch Cl und darauf durch Wasserstoff ersetzt und einen Kohlenwasserstoff, das Sitosten, erhalten, der sich vom Cholesten deutlich in seinen physikalischen Eigenschaften unterscheidet.¹⁾

Die Frage, ob die Verschiedenheit des Cholesterins und des Sitosterins durch die Lage der Doppelbindung bedingt sei, haben Windaus und Hauth²⁾ zu lösen versucht und zu diesem

¹⁾ M., Bd. 18, S. 562 (1897).

²⁾ B., Bd. 40, S. 3682 (1907), Hauth, Diss. Freiburg i. B. (1907).

Zweck das Sitosterin mit Natrium und Amylalkohol behandelt; das entstandene Reaktionsprodukt, das sie für ein Dihydrosterin ansprachen, war verschieden von der Verbindung, die Diels und Abderhalden¹⁾ sowie Neuberg²⁾ aus dem Cholesterin mittels Natrium und Amylalkohol erhalten und α -Cholestanol genannt hatten. Irgend welche sichere Schlußfolgerungen lassen sich indessen aus diesen Versuchen nicht mehr ziehen, nachdem Windaus und Uibrig gezeigt haben, daß die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf die Sterine nicht zu den normalen Reduktionsprodukten führt. Das sogenannte α -Cholestanol ist vielmehr ein Kondensationsprodukt zwischen Cholesterin und Amylalkohol, daneben entsteht bei der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol noch das sog. γ -Cholestanol, das eine Additionsverbindung verschiedener Dihydrocholesterine darstellt.

Auch das Dihydrosterin vom Schmelzpunkt 176° , das Windaus und Hauth bereitet hatten, ist nicht das normale Reduktionsprodukt des Sitosterins, sondern eine Additionsverbindung verschiedener Sitosterinderivate, deren vollständige Trennung auch nach der Digitoninmethode schwierig ist.

Die Frage, ob die normalen Reduktionsprodukte des Cholesterins und des Sitosterins identisch sind, ist daher noch offen. Die Möglichkeit, die normalen Reduktionsprodukte der Sterine zu bereiten, ist seitdem durch die Ausarbeitung der katalytischen Reduktionsmethoden geschaffen worden; als erste haben Willstätter und Mayer³⁾ das Cholesterin in ätherischer Lösung mit Wasserstoff und Platin hydriert und hierbei in glatter Reduktion das normale Dihydrocholesterin bereitet. Auch auf ein Phytosterin, das Sterin des Nußöls, ist die katalytische Hydrierung bereits übertragen worden.⁴⁾

¹⁾ B., Bd. 39. S. 886.

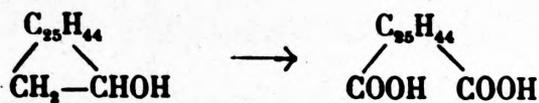
²⁾ B., Bd. 39, S. 1155.

³⁾ B., Bd. 41, S. 2199 (1908).

⁴⁾ Menozzi und Moreschi, Acc. Lincei, Roma (5) 19, I, 187 (1910). Das Phytosterin aus Nußöl ist dem Sitosterin ähnlich, es unterscheidet sich aber durch den Schmelzpunkt seines Acetats (121°) deutlich vom Sitosterinacetat vom Schmelzpunkt 128° .

Wir haben nun die entsprechenden Versuche mit dem Sitosterin vorgenommen und diese Verbindung in essigsaurer Lösung mit Palladium und Wasserstoff hydriert. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt, das Sitostanol, ist verschieden von β -Cholestanol; dadurch ist der Beweis geliefert, daß die Verschiedenheit zwischen Sitosterin und Cholesterin auch nicht durch die Lage der Doppelbindung bedingt ist.

Das Dihydrositosterin haben wir durch einige Derivate charakterisiert und daraus durch Oxydation mit Chromsäure eine Sitostandisäure bereitet; dadurch ist bewiesen, daß auch die sekundäre Alkoholgruppe des Sitosterins in einem hydrierten Ringe steht,



diese Sitostandisäure gibt bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein zyklisches Keton $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$, sie verhält sich also wie eine substituierte Pimelinsäure oder Adipinsäure; der hydrierte Ring, in welchem sich die Alkoholgruppe befindet, muß also ein 6- (oder vielleicht ein 7-) Ring sein; das Vorhandensein eines 5-Ringes ist ausgeschlossen. Genau dieselben Ermittlungen sind auch am Dihydrocholesterin vorgenommen und bestätigen wieder die große Ähnlichkeit der beiden Sterine.

Von den oben erörterten Möglichkeiten sind daher die ersten beiden als unrichtig nachgewiesen; es bleibt noch die Annahme, das sowohl die Stellung der OH-Gruppe, wie auch diejenige der Doppelbindung die Isomerie zwischen Cholesterin und Sitosterin bedingt; in diesem Falle müßten, wie schon besprochen, die gesättigten Kohlenwasserstoffe, das Sitostan und das Cholestan, identisch sein. Das Cholestan ist bereits von Diels und Linn¹⁾ sowie von Mauthner²⁾ dargestellt worden. Wir haben das Sitostan bereitet und zwar dadurch, daß wir nach dem Verfahren von Clemmensen³⁾ die CO-Gruppe des Sitostanons mittels amalgamiertem Zink und konzentrierter Salzsäure durch die CH_2 -Gruppe ersetzt haben. Das so erhaltene

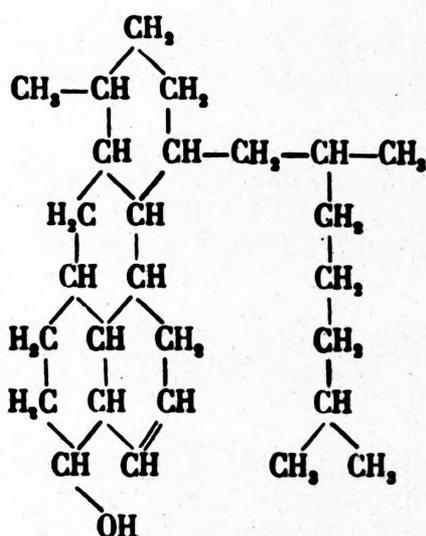
¹⁾ B., Bd. 41, S. 544 (1908).

²⁾ M., Bd. 30, S. 635.

³⁾ B., Bd. 46, S. 1837; Bd. 47, S. 51, 681.

Sitostan ist zwar dem Cholestan sehr ähnlich, zeigt aber doch sicher ermittelte Verschiedenheiten und gibt mit dem Cholestan eine Schmelzpunktserniedrigung. Außer dem Cholestan ist noch ein anderer isomerer Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{48}$ bekannt, das Pseudocholestan,¹⁾ das auch Koprostan²⁾ genannt wird, weil es der dem Koprosterin entsprechende Kohlenwasserstoff ist. Auch von Koprostan unterscheidet sich das Sitostan in seinen physikalischen Konstanten.

Als Endergebnis dieser Beobachtungen ergibt sich also, daß die Verschiedenheit des Cholesterins und des Sitosterins nicht durch die Lage der Doppelbindung oder der Hydroxylgruppe bedingt ist, sondern im Kohlenstoffskelett selbst begründet ist. Ob es sich um eine strukturelle oder nur um eine sterische Isomerie handelt, läßt sich bisher nicht mit Sicherheit angeben. Bei der verblüffenden Übereinstimmung im chemischen Verhalten der beiden Stoffe halten wir aber eine sterische Isomerie für sehr wahrscheinlich. Ob die andern Sterine der Formel $C_{27}H_{46}O$, die so zahlreich im Tier- und Pflanzenreich vorkommen, ebenfalls mit dem Cholesterin stereoisomer und strukturidentisch sind oder nicht, ist vorläufig ganz unsicher. Nur das eine kann dazu bemerkt werden, daß jede der für das Cholesterin in Betracht kommenden Strukturformeln, z. B. die untenstehende Formel:



¹⁾ M., Bd. 27, S. 305; Bd. 28, S. 1113; Bd. 30, S. 635.

²⁾ B., Bd. 48, S. 857 (1915).

eine große Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome enthält und daß daher theoretisch die Zahl der möglichen Stereoisomeren bei weitem die Zahl der tatsächlich gefundenen Isomeren übersteigt.

Experimenteller Teil.

Das für die Versuche verwendete Sitosterin wurde aus dem Merkschen Phytosterin, das aus Calabarbohnen stammt, nach der Methode von Windaus und Hauth¹⁾ bereitet und in ganz reinem Zustande erhalten.

Hydrierung des Sitosterins zum Sitostanol.

Um an die doppelte Bindung des Sitosterins 1 Mol. Wasserstoff anzulagern und den gesättigten Alkohol, das Sitostanol, zu erhalten, wurde anfangs folgendermaßen verfahren: Ungefähr 2 g reines Sitosterin vom Schmelzpunkt 137° wurden in 200 ccm Äther gelöst, die Lösung in eine zweihalsige mit langem eingeschlifenen Zuleitungsrohr und kurzem eingeschlifenen Ableitungsrohr versehene Flasche gebracht, dann ca. 1,5 g Palladiumschwamm dazugegeben und durch das lange Zuleitungsrohr Wasserstoff eingeleitet, bis die Luft aus der Flasche vollständig vertrieben war. Dann wurde das Ableitungsrohr durch einen darauf befindlichen Glashahn abgeschlossen, sodaß der Wasserstoff sich unter dem Druck des Kippschen Apparates befand. Der Wasserstoff wurde durch Kaliumpermanganat und konzentrierte Schwefelsäure gewaschen, die Flasche auf einem Schüttelapparat kräftig geschüttelt. Es konnte eine sehr langsame, aber regelmäßige Wasserstoffaufnahme beobachtet werden, die erst nach einer Woche vollständig beendet war. Der Äther wurde dann vom Palladium abfiltriert, abdestilliert und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dann eine schön krystallisierte Verbindung, die zwar wie das Ausgangsmaterial bei 137° schmilzt, aber nicht mehr die Salkowskische Farbenreaktion liefert.

Später wurde zur Reduktion die folgende, sehr viel bessere Methode benutzt: 5 g reines Sitosterin wurden in einem Rund-

¹⁾ B., Bd. 39, S. 4378.

kolben in 200 ccm 90%iger Essigsäure heiß gelöst; der Kolben, der einen eingeschliffenen Stöpsel mit Zu- und Ableitungsrohr und eingeschliffenen Glashähnen hatte, wurde in eine Blechbüchse gebracht, durch die Wasserdampf von 100° strömte. Bei dieser Temperatur wurde nun die Sitosterinlösung mit Palladium unter Einleiten von Wasserstoff geschüttelt, das rasche Durchperlen des Wasserstoffs durch die Waschflaschen ließ eine sehr energische Wasserstoffaufnahme erkennen. Bereits nach einer Stunde gab eine herausgenommene Probe keine Salkowskische Reaktion mehr, nach 2 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, die Lösung filtriert, das Sitostanol mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Das Sitostanol krystallisiert in langgestreckten Parallelogrammen, häufig mit den spitzen Ecken abgeschnitten, oder in regelmäßig geformten sechseckigen Blättchen. Der Schmelzpunkt blieb nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant bei 137°.

0,2236 g Substanz in 5 ccm Chloroform zeigten im 1 dcm-Rohr eine Drehung von + 1,247°. $[\alpha]_D^{+6} = 27,9^\circ$.

Die Analyse der bei 100° zu konstantem Gewicht getrockneten Substanz ergab:

0,1459 g Substanz: 0,4472 g CO₂; 0,1710 g H₂O.

C₂₇H₄₈O. Berechnet: C = 83,43 H = 12,45.

Gefunden: C = 83,60 H = 13,11.

Das Sitostanol ist dem β-Cholestanol sehr ähnlich, zeigt aber deutliche Unterschiede im Schmelzpunkt und in der Kristallform. In beiden Fällen geht die ursprüngliche Linksdrehung in eine etwa ebenso große Rechtsdrehung über, in beiden Fällen verschwindet die Salkowskische Farbenreaktion.

Während sich Cholestanol und Sitostanol nur um 3—4° im Schmelzpunkt unterscheiden, ist die Differenz im Schmelzpunkt der Acetate beträchtlich (22°).

Sitostylacetat.

0,5 g reines Sitostanol wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde unter Rückfluß gekocht, die Lösung in Wasser gegossen, die ausgefällte Substanz abfiltriert und wieder-

holt aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Acetats liegt bei 132°.

Oxydation des Sitostanols zum Sitostanon.

5 g Sitostanol wurden in 150 ccm heißer 95%iger Essigsäure gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen auf 45° mit ungefähr 1 g Chromsäureanhydrid (= 1 Atom Sauerstoff) in wenig Wasser tropfenweise versetzt. Nach einiger Zeit wurden noch weitere 2 g Chromsäureanhydrid in wenig Wasser gelöst hinzugefügt, und die Mischung unter häufigem Umschütteln auf dem schwachsiedenden Wasserbade eine halbe Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die abgekühlte Lösung mit wässriger schwefeliger Säure versetzt, bis die braune Farbe in grün umgeschlagen war, das Oxydationsprodukt mit Wasser gefällt und abgesaugt. Das so erhaltene Material wurde in Äther gelöst, die gebildete Säure aus dem Äther mit verdünnter Kalilauge entfernt und die ätherische Lösung eingedampft. Das zurückbleibende Keton wurde mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 157° konstant wurde. Die Ausbeute an reinem Keton betrug über 1 g.

0,2657 g Substanz in 5 ccm Chloroform zeigten im 1 dem-Rohr eine Drehung von $+ 2,437^\circ [\alpha]_D^{40} = + 45,7^\circ$.

Analyse: 0,1620 g Substanz: 0,4964 g CO₂; 0,1774 g H₂O — 0,0960 g Substanz: 0,2940 g CO₂; 0,1038 g H₂O.

C₂₇H₄₄O. Berechnet: C = 83,86% H = 12,00%.

Gefunden: C = 83,59% H = 12,25%.

83,55% 12,10%.

Bezüglich der Krystallformen gilt dasselbe wie für Sitostanol, doch lassen sich gut ausgebildete Krystalle nur unter besonders günstigen Bedingungen erhalten, und eine nadlige Ausbildung derselben scheint leicht einzutreten. Das Sitostanon ist leicht löslich in absolutem Alkohol, in Chloroform und in Äther, die Löslichkeit in wässrigem Alkohol schon bei einem geringen Prozentgehalt an Wasser gering.

Aus den Dihydrocholesterinen sind zwei Ketone C₂₇H₄₄O erhalten worden, das β-Cholestanon¹⁾ aus dem β-Cholestanol

¹⁾ Diels und Abderhalden, Bd. 39, S. 886. Vgl. Windaus, Bd. 47, S. 2384.

und das Koprostanon¹⁾ aus dem Koprosterin. Das erste schmilzt bei 128—129°, das andere bei 61—62°. Die Verschiedenheit zwischen diesen beiden Ketonen und dem Sitostanon vom Schmelzpunkt 157° liegt offen zutage.

Oxydation des Sitostanols zur Sitostandisäure.

6 g reines Sitostanol wurden in 200 ccm heißer 95%iger Essigsäure gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen auf etwa 70° mit 6 g Chromtrioxyd in wenig Wasser versetzt und etwa 2 Stunden unter ständigem Rühren auf dieser Temperatur gehalten; dann wurde mit schwefliger Säure und mit viel Wasser versetzt, das gefällte Material abgesaugt, ausgewaschen und in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wurde einige Male mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, die alkoholischen Auszüge wurden vereint, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die frei gemachte Sitostandisäure mit Äther aufgenommen, nach dem Abdunsten des Äthers blieb die Säure zurück und wurde nun noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 225—227° konstant blieb. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 3,6 g.

Die Sitostandisäure krystallisiert aus Eisessig in wohl ausgebildeten Krystallen, in denen wiederum die Parallelogramme und die regelmäßigen Sechsecke vorhanden sind.

Analyse: 3,951 mg Substanz: 10,80 mg CO₂; 3,75 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O₄. Berechnet: C 74,60 H 10,67.

Gefunden: C 74,55 H 10,62.

Titration: 0,1906 g Säure wurden in alkohol. Lösung mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge titriert. Verbrauch: 8,55 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht für C₂₇H₄₆O₄ (zweibasich). Ber.: 217. Gef.: 223.

In der Literatur sind zwei Säuren C₂₇H₄₆O₄ beschrieben, die mit der hier erhaltenen isomer sind: die β -Cholestandisäure²⁾ vom Schmelzpunkt 196° aus β -Cholestanol und die Koprostandisäure³⁾ vom Schmelzpunkt 249° aus Koprosterin; beide sind sicher verschieden von der hier beschriebenen Sitostandisäure.

¹⁾ Dorée und Gardner, Journ. ch. Soc. Lond., Bd. 93, S. 1625. Windaus, Bd. 47, S. 2384; Bd. 49, 1724.

²⁾ Windaus und Uibrig, Bd. 47, S. 2384 (1914). Vgl. Windaus, Bd. 49, S. 1732.

³⁾ Gardner und Godden, Biochem. Journ., Bd. 7, S. 590.

Abbau der Säure $C_{27}H_{46}O_4$ zum Keton $C_{26}H_{44}O$.

Zum weiteren Abbau wurde die Sitostandisäure mit etwas Essigsäureanhydrid im Vakuum bei 280° trocken destilliert. In einer kleinen Retorte, die sich in einem Luftbad befand, wurden 2 g Säure mit 6 ccm Essigsäureanhydrid vermischt, dann langsam erhitzt und das Essigsäureanhydrid bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Dann wurde die Retorte mit einer Vorlage verbunden und die Temperatur auf 280° gesteigert und gleichzeitig die Retorte mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Bei dieser Behandlung spaltete die Dicarbonsäure CO_2 und Wasser ab und ging in ein Keton über, das sich als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage ansammelte und beim Abkühlen in schönen Nadeln erstarrte. Das Keton wurde in Äther gelöst, der Äther zur Entfernung eventuell mitgerissener Säure mit etwas verdünnter Kalilauge gewaschen, abdestilliert und der Rückstand aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 112° konstant wurde. Es zeigte ein ganz vorzügliches Krystallisationsvermögen und alle bei den bereits beschriebenen Verbindungen beobachteten Krystallformen (Parallelogramme mit ausgebildeten, spitzen Winkeln, langgestreckte Sechsecke und ganz regelmäßige Sechsecke).

Analyse: 4,190 mg Substanz: 12,77 mg CO_2 ; 4,49 mg H_2O .

$C_{26}H_{44}O$. Berechnet: C 83,12 H 11,99.

Gefunden: C 83,12 H 11,99.

Auch die beiden Säuren, die Cholestandisäure und die Koprostandisäure geben bei der Destillation zyklische Ketone $C_{26}H_{44}O$, von denen das eine bei $99-100^\circ$, das andere bei 71° schmilzt. Sie sind sicher verschieden von dem hier beschriebenen Stoff.

Reduktion des Sitostanonens zum Sitostan.

1,5 g Sitostanon wurden in 200 ccm siedendem Eisessig gelöst, dann mit amalgamiertem Zink nach Clemmensen¹⁾ versetzt und nunmehr die Lösung unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen konzentrierter Salzsäure 6 Stunden am Rück-

¹⁾ B., Bd. 46, S. 1837; Bd. 47, S. 51, 681.

flußkühler gekocht. Der gebildete gesättigte Kohlenwasserstoff schied sich allmählich als Öl auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab und erstarrte beim Abkühlen zu einer Krystallmasse. Diese wurde abfiltriert und zur Entfernung etwa ungesättigten Kohlenwasserstoffes mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Die Mischung färbte sich hierbei grün. Dann wurde sehr vorsichtig mit wenig Wasser versetzt, wobei das Sitostan bald krystallinisch ausfiel. Es wurde aus heißem, absoluten Alkohol umkrystallisiert und erreichte leicht den konstanten Schmelzpunkt $85,5^{\circ}$. Die so erhaltene Substanz wurde zur größeren Sicherheit durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in drei Fraktionen zerlegt. Die erste Fraktion zeigte den Schmelzpunkt $85-85,5^{\circ}$, die zweite $85-85,5^{\circ}$, die dritte Fraktion $84-85^{\circ}$.

Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Chloroform und in Äther, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

0,3078 g Substanz in 5 ccm Chloroform zeigten im 1 dcm-Rohr $\alpha = 1,758^{\circ} [\alpha]_{D}^{+4^{\circ}} = +28,57^{\circ}$.

Analyse: 0,0376 g Substanz: 0,1206 g CO_2 ; 0,0440 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}$. Berechnet: C = 87,01% H = 12,99%.

Gefunden: C = 87,50% H = 13,09%.

Das Cholestan, der gesättigte Kohlenwasserstoff der Cholesterinreihe, schmilzt bei $80-81^{\circ}$; Sitostan und Cholestan zu etwa gleichen Teilen sorgfältig gemischt, geben ein Material, das schon bei 67° erweicht, bei 70° zu schmelzen beginnt und bei 75° ganz geschmolzen ist. Cholestan und Sitostan sind also sicher verschieden. Übrigens zeigt auch das Koprostan vom Schmelzpunkt 69° einen auffälligen Unterschied vom Sitostan.

Herrn Prof. Pregl und Herrn Dr. Lieb-Graz danken wir herzlich für die Ausführung einiger Mikroanalysen.