

Notiz über die Aufspaltung des Digitonincholesterids.

Von

A. Windaus.

(Aus dem allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.)
(Der Redaktion zugegangen am 5. März 1918.)

Die Abscheidung der Sterine mittels Digitonin oder einiger anderer Saponine als unlösliche Additionsverbindungen hat sich rasch bei nahrungsmittelchemischen und physiologisch-chemischen Arbeiten eingebürgert. Über die Spaltung des Digitonincholesterids habe ich in meiner ersten Arbeit¹⁾ folgendes mitgeteilt: «Die Beobachtung, daß Cholesterylester sich nicht mit Digitonin verbinden, hat mich auch einen Weg finden lassen, das Digitonincholesterid in einfacher Weise zu spalten. Beim Kochen des Komplexes mit Essigsäureanhydrid gelingt es nämlich, das gebundene Cholesterin zu acetylieren und nunmehr glatt durch Äther als Cholesterylacetat herauszulösen.»

Auf diese Art der Spaltung bin ich in meiner zweiten Arbeit,²⁾ die die praktische Verwendung der Digitoninmethode beschrieb, nicht mehr eingegangen, weil ich inzwischen ein sehr viel besseres Verfahren zur Zerlegung des Komplexes aufgefunden hatte: «Bei höherer Temperatur wird die Dissoziation des Digitonincholesterids so merklich, daß man durch Lösungsmittel, die nur Cholesterin, nicht aber Digitonin auflösen, eine Zerlegung der Komplexverbindung durchführen kann. Am besten eignet sich hierzu siedendes Xylol: 10 g Digitonincholesterid wurden in eine Extraktionshülse gebracht und in dem Apparat von Stock zehn Stunden mit siedendem Xylol extrahiert; das Cholesterin geht dann vollständig in das Xylol über und läßt sich durch Abdestillieren des Xylols mit Wasserdampf leicht rein erhalten, während das Digitonin in der Extraktionshülse ungelöst zurückbleibt.» Bei der Extraktion

¹⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges., Bd. 42, S. 244 (1908).

²⁾ Diese Zeitschr., Bd. 65, S. 110 (1910).

ist die Feuchtigkeit sorgfältig auszuschließen; am besten extrahiert man so lange, bis der Rückstand in der Hülse die Liebermann-Burchardsche Probe auf Cholesterin nicht mehr zeigt.¹⁾

Diese Methode, die bei medizinisch-chemischen Arbeiten viel benutzt wird, ist indessen, wohl wegen der langen Dauer der Xyloextraktion, von den Nahrungsmittelchemikern wenig angewendet worden; vielmehr haben diese die Aufspaltung des Komplexes mit Essigsäureanhydrid vorgezogen und hierfür eine Reihe besonderer Methoden ausgearbeitet, die brauchbare Ergebnisse zu liefern scheinen.²⁾ Eine Verwendung des Äthers, wie ich sie vorgeschlagen hatte, um das gebildete Cholesterylacetat herauszulösen, ist dabei nicht erfolgt; es ist sogar letzthin bezweifelt worden, ob der Äther für diesen Zweck brauchbar sein könnte.³⁾

Ich will darum nach meinem Laboratoriumsbuch aus dem Jahre 1908 mitteilen, wie ich anfangs, bevor ich bessere Methoden kennen gelernt hatte, die Spaltung des Digitonincholesterids vorgenommen hatte:

4 g Digitonincholesterid wurden in 40 ccm heißem Pyridin gelöst, mit 40 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 30 Minuten unter Rückfluß gekocht; dann wurde die Masse langsam in 320 ccm siedendes Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen hatte sich am Boden des Kolbens eine feste, klebrige Masse abgesetzt, die von der Mutterlauge getrennt und dann gründlich mit Äther geschüttelt wurde. Hierbei ging ein gewisser Teil in Lösung, während sich die Hauptmenge allmählich in eine gallertartige Masse verwandelte; diese wurde noch mehrmals mit Äther behandelt, die ätherische Lösung filtriert, verdunstet und der Rückstand aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Das in guter Ausbeute erhaltene Produkt schmolz bei 114° und war, wie auch der Mischschmelzpunkt ergab, reines Cholesterylacetat.

¹⁾ S. auch Klostermann, Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. 26, S. 434 (1913) und Bd. 27, S. 715 (1914).

²⁾ S. die Literaturzusammenstellung bei Prescher, Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 33, S. 77 (1917).

³⁾ Lifschütz, Diese Zeitschr., Bd. 101, S. 90 (1918).