

Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt die neue Verbindung zu warzenförmig gruppirten Krystallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren, am besten aus Petroläther, schmilzt die Substanz bei 75°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Essigester, wenig in heissem, fast garnicht in kaltem Wasser. Das Isopropyltetrahydrochinoxalin lässt sich unverändert destilliren, durch seine Dämpfe werden die Schleimbäute heftig gereizt. Mit Eisenchlorid entsteht die charakteristische Blaufärbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Grün umschlägt.

0.1328 g Sbst.: 0.363 g CO₂, 0.011 g H₂O.

0.2043 g Sbst.: 23.2 ccm N (11°, 750 mm).

C₁₁H₁₆N₂. Ber. C 74.87, H 9.15, N 15.94.

Gef. » 74.56, » 9.27, » 16.30.

180. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Cholesterin in Producten der Rübenzucker-Fabrication.

(Eingegangen am 20. April.)

Vor zwölf Jahren¹⁾ isolirte ich aus einer Schaumdecke, die sich auf den eingekochten Nachproducten einer belgischen Rübenzuckerfabrik ausgeschieden hatte, ein Cholesterin, das, allen physikalischen Eigenschaften nach, und gemäss des von Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Landolt festgestellten Drehungsvermögens, mit dem Phytosterin von Hesse²⁾ identificirt werden konnte. Die Vermuthung einiger Forscher, dieses Phytosterin sei nicht in den Rübensäften selbst, sondern in den, während der Verarbeitung zugesetzten Fetten oder Oelen enthalten gewesen, stützte sich auf keinerlei Versuche, und wurde schon von Herzfeld³⁾ als unbegründet zurückgewiesen; die Annahme Rümpler's⁴⁾, die Substanz habe sich erst während der Gährung des fraglichen Nachproductes aus dem Plasma der hierbei thätigen Pilze abgeschieden, ist gleichfalls unerwiesen, und auch insofern ganz unwahrscheinlich, als die sog. »Schaumgährung« der Nachproducte nur fälschlich als »Gährung« bezeichnet wird, während sie in der That auf Zersetzungs Vorgängen beruht, die mit Mikroorganismen in keinerlei ursächlichem Zusammenhange stehen. Ferner habe ich aber seiner Zeit (was übrigens Rümpler zum Theile auch erwähnt) ausdrücklich angegeben, dass ich Phytosterin der nämlichen Eigenschaften auch unmittelbar aus dem Fette der Rüben und des Rübensamens erhielt, sowie aus dem fettigen Rückstande im Grossen

¹⁾ Diese Berichte 20, 3201.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 175.

³⁾ Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 48, 616.

⁴⁾ »Die Nichtzuckerstoffe der Rüben« (Braunschweig 1898), 243.

dargestellter Rübenextracte, wobei die angeführten Einwände offenbar überhaupt nicht in Frage kommen konnten.

In späterer Zeit begegnete ich dem Phytosterin vom Schmp. 134° und der Rotation $\alpha_D^{20} = -34.8^\circ$ nochmals in einem, von Hrn. Director Siegert sen. an mich gesandten Scheideschlamm, der bei Verarbeitung sog. nothreifer Rüben zu Anfang der Campagne erhalten worden war, hatte aber seitdem keine Gelegenheit mehr, mich mit einem Körper dieser Art zu befassen, bis im vorigen Jahre eine eigenthümliche Schaumbildung auf dem Ablaufsyrupe von einem, in der hiesigen Zuckerraffinerie verarbeiteten Rohzucker, abermals zur Suche nach Cholesterin-ähnlichen Substanzen anregte. Die Isolirung des vermutheten Stoffes, die Hr. Chemiker A. Bos vornahm, geschah auf die schon früher beschriebene Weise, erwies sich jedoch im vorliegenden Falle als sehr langwierig und schwierig, sodass erst nach zahlreichen, mit grossem Zeit- und Geduld-Aufwande verbundenen Ausschüttelungen und Krystallisationen das gewünschte Ziel erreicht wurde.

Der reine Körper krystallisirte in weissen, fettglänzenden Blättern, war in Wasser unlöslich, in Alkohol-Aether und Chloroform leicht löslich, zeigte aber einen höheren Schmelzpunkt und eine höhere Rotation, als das früher erhaltene Phytosterin, und liess daher vermuthen, dass hier ein anderes, isomeres Glied aus der Reihe der Cholesterine vorliege. Um hierüber eine Entscheidung herbeizuführen, bat ich einen besonderen Kenner dieser Gruppe, Hrn. Prof. Dr. E. Schulze in Zürich, die Substanz einer Prüfung zu unterwerfen, und er hatte die Güte, diese Arbeit zu übernehmen, und mir nachstehenden Bericht zu senden, wofür ich ihm gerne auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte:

»Nach der von E. Winterstein und mir ausgeführten Untersuchung stimmt das von Ihnen übersendete Cholesterin in seinen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen thierischen Cholesterin überein. Es krystallisirte aus Weingeist in breiten, glänzenden Blättern vom Schmp. 145°, es gab sehr schön die Liebermann'sche Cholestilreaction, auch färbte sich seine Lösung in Chloroform beim Durchschütteln mit Schwefelsäure vom spec. Gewichte 1.76 nach Verlauf von einigen Minuten purpurroth. Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens ergab folgendes Resultat: eine Lösung in Chloroform, die in 10 ccm 1.290 g Cholesterin enthält, drehte im 200 mm-Rohr 30° Soleil-Ventzke nach links, woraus sich $\alpha_D = -40.23^\circ$ berechnet. Für zwei Präparate von thierischem Cholesterin, dargestellt aus Gallensteinen und aus Wollfett, fanden wir $\alpha_D = -40.9^\circ$ und $\alpha_D = -40.7^\circ$; auch hier diente Chloroform als Lösungsmittel, doch war die Lösung von etwas geringerer Concentration.«

»Der Benzoylester, dargestellt durch Zusammenschmelzen des Cholesterins mit Benzoësäure-Anhydrid bei 160° , zeigte, ebenso wie der Benzoylester des gewöhnlichen Cholesterins, einen doppelten Schmelzpunkt (wie zuerst von Keinitzer beobachtet, Monatshefte f. Chemie 9, 435; vgl. in Betreff dieser Erscheinung auch Schenk, Z. f. physikal. Chem. 25, 337), nämlich 148° und 178° . Die letztere Zahl stimmt mit Reinitzer's und Obermüller's Angaben überein, die erstere differirt etwas von der von Reinitzer gefundenen Zahl 145.5° , was wohl darauf zurückzuführen ist, dass das Flüssigwerden der Substanz nicht ganz momentan eintritt. Der von uns dargestellte Ester krystallisirte, ebenso wie der Benzoylester des thierischen Cholesterins, in kleinen rectangulären Tafeln.«

Nach diesen Versuchsergebnissen, denen sich das Resultat der Analyse anreihet (gef. 83.72 pCt. C, 11.99 pCt. H, 4.29 pCt. O, ber. für die übliche Formel $C_{26}H_{44}O$ 83.87 pCt. C, 11.83 pCt. H, 4.30 O), kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das vorliegende Cholesterin vom früher beschriebenen Phytosterin (Schmp. 133° . Drehung nach Landolt für $c = 1.6375$ $\alpha_D^{21} = -33.68^{\circ}$, für $c = 3.275$ $\alpha_D^{21} = -35.11^{\circ}$) gänzlich verschieden, und identisch mit dem gewöhnlichen Cholesterin ist. Es läge nun nahe, auch hier wieder zu vermuthen, dass die Quelle dieser Substanz irgend ein beim Betriebe zugesetztes thierisches Fett oder Oel sei; dem steht aber entgegen, dass die fragliche Rübenzuckerfabrik, wie sie mir auf das Bestimmteste versichert, seit Jahren keinerlei animalisches oder vegetabilisches Fett benutzt, sondern sich ausschliesslich mineralischer Oele bedient, und dass auch eine Verunreinigung des Ablaufsyropes mit animalischen Fetten im Betriebe der hiesigen Raffinerie völlig ausgeschlossen ist. Da nun ein Vorkommen von Cholesterin in mineralischen Oelen — an das man, der Theorie ihrer animalischen Herkunft nach, denken könnte — bisher nicht bekannt und nach Ansicht in der Mineralölindustrie bewandeter Techniker auch nicht wahrscheinlich ist, so muss bis auf Weiteres doch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass das sog. thierische Cholesterin auch im Pflanzenreiche und speciell in der Rübe vorhanden sei; Gründe, die a priori hiergegen sprächen, giebt es jedenfalls nicht, jedoch bedarf die Angelegenheit zweifellos noch weiterer und genauerer Erforschung, die besonders auch ein etwa gleichzeitiges Auftreten von Cholesterin und Phytosterin in's Auge zu fassen haben wird.