

le jedenfalls farblosen) Kryställchen ab. Sie wurden mit Äther, in dem sie bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich sind, gewaschen, im CO_2 -Strom getrocknet und sogleich analysiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 240° .

0.1432 g Subst.: 0.5112 g CO_2 , 0.0938 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 80.70, H 5.81.

Gef. » 80.49, » 6.05.

92. A. Windaus und A. Welsch: Über die Phytosterine des Rüböls.

[Aus der Medic. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 8. Februar 1909.)

Vor einigen Jahren haben Windaus und Hauth¹⁾ eine Methode angegeben, nach welcher das für einheitlich angesehene Phytosterin der Calabarbohne in zwei Bestandteile zerlegt werden kann, in das Stigmasterin, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$ oder $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, das in Form seines Acetats 2 Mol. Brom addiert, und in das Sitosterin, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, das nur 1 Mol. Brom aufzunehmen vermag. Seitdem ist eine Reihe von Phytosterinen nach diesem Verfahren auf ihre Einheitlichkeit geprüft worden. Hierbei haben sich bisher die folgenden Resultate ergeben: Im Leinöl²⁾ ist nur Sitosterin enthalten; ein stigmasterinartiger Körper, d. h. ein Phytosterin, dessen Acetat ein schwer lösliches Tetra-bromacetat gibt, fehlt darin. Dasselbe scheint für das Baumwoll-samenöl³⁾, sowie für das Lorbeerfett⁴⁾ zu gelten. Das von Power und Tutin in *Lippia scaberrima*⁵⁾ aufgefundene Phytosterin ist ebenfalls einheitlich und nach einer krystallographischen Untersuchung von Prof. Jäger (Groningen) mit Sitosterin identisch. Dagegen enthalten, wie Matthes und seine Mitarbeiter beobachteten, sowohl Kakaofett⁶⁾ als auch Cocosöl⁷⁾ ein Gemisch von Phytosterinen, die sich gegenüber Brom genau wie Stigmasterin und Sitosterin verhalten. Ob indessen Identität oder nur eine weitgehende Ähnlichkeit vorliegt, ist nicht festgestellt worden. Im Anschluß an ihre Untersuchungen weisen Matthes und Ackermann

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4378 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 3682 [1907].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1908**, II 1519.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. **246**, 174 [1908].

⁵⁾ Arch. d. Pharm. **245**, 342 [1907].

⁶⁾ Diese Berichte **41**, 19 und 1591 [1908].

⁷⁾ Diese Berichte **41**, 2000 [1908].

darauf hin, daß die Auffindung des im Cocosöl vorhandenen »Stigmasterins« dazu dienen kann, eine Verfälschung von Butter mit Cocosöl zu erkennen. Eine Förderung haben unsere Kenntnisse über das Vorkommen phytosterinartiger Körper besonders durch die Arbeiten von Cohen erfahren, welcher fand, daß eine Anzahl als neu beschriebener Phytosterine mit bekannten Vertretern dieser Körperklasse identisch ist. Das Alstol, Alstonin und Isalstonin von Tollens und Sack¹⁾ ist ein Gemisch von Lupeol und Amyrin²⁾. Das α -Balalban von Tschirch³⁾ ist β -Amyrinacetat⁴⁾; das Anthesterin von Klobb⁵⁾ ist nichts anderes als Lupeol⁶⁾. Weiter wurde festgestellt, daß das Krystallalban von Tschirch⁷⁾ mit Lupeol-cinnamat⁸⁾, das krystallinische Antiarharz von Kiliani⁹⁾ mit α -Amyrin-cinnamat¹⁰⁾, der Ilcylalkohol von Personne¹¹⁾ mit freiem α -Amyrin identisch ist¹²⁾.

Eine genaue Untersuchung würde vermutlich ergeben, daß überhaupt die meisten als neu beschriebenen Phytosterine aus der Literatur zu streichen sind, da sie aus Gemischen bekannter Phytosterine bestehen.

Eine Reindarstellung und ausreichende Charakterisierung der Phytosterine erscheint aber gerade zur Beantwortung derjenigen Fragen notwendig, die durch das Studium über Vorkommen und Verbreitung dieser Körperklasse angeregt werden, z. B. Beziehungen zwischen botanischer und chemischer Verwandtschaft, Unterscheidung von Ölen und Fetten durch ihren Gehalt an einem bestimmten Phytosterin.

Wir haben darum in letzter Zeit die Untersuchung der Phytosterine wieder aufgenommen und berichten im folgenden über die Phytosterine des Rüboöls. Das Material für diese Arbeit wurde uns in reichlicher Menge von Hrn. Dr. O. Loeb (Wittenberge) zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle vielmals danken möchten.

Wie die Untersuchung ergab, bestehen die Phytosterine des Rüboöls gerade so wie diejenigen der Calabarbohne, des Kakaofetts und

¹⁾ Diese Berichte **37**, 4110 [1904]. ²⁾ Arch. d. Pharm. **245**, 236 [1907].

³⁾ Arch. d. Pharm. **243**, 358 [1905].

⁴⁾ Arch. d. Pharm. **245**, 245 [1907].

⁵⁾ Bull. soc. chim. [3] **27**, 1229 [1902].

⁶⁾ Arch. d. Pharm. **246**, 520 [1908].

⁷⁾ Arch. d. Pharm. **241**, 485 [1903].

⁸⁾ Arch. d. Pharm. **245**, 243 [1907].

⁹⁾ Arch. d. Pharm. **234**, 439 [1896].

¹⁰⁾ Arch. d. Pharm. **246**, 506 [1908].

¹¹⁾ C. r. de l'Acad. des sciences **98**, 1585 [1884].

¹²⁾ Chem. Zentralbl. **1909**, I, 26.

des Cocosöls aus einem Gemisch eines stigmasterinartigen und eines sitosterinartigen Körpers.

50 g Roh-Phytosterin aus Rüböl wurden in der üblichen Weise acetyliert; das Acetat wurde in 440 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 33 g Brom in 600 ccm Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung glänzender Krystalle; sie wurden nach etwa 1 Stunde abgesaugt¹⁾, getrocknet und aus Chloroform-Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Hierbei fielen sie in Form gut ausgebildeter, rhombischer Tafeln aus, die in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig sehr wenig, etwas besser in Aceton und Äther, sehr leicht in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzen sie sich bei 209° unter Braunfärbung. Die Ausbeute betrug 9 g.

0.1502 g Sbst.: 0.2591 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.2024 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.1243 g H₂O. — 0.1681 g Sbst.: 0.1652 g AgBr. — 0.2105 g Sbst.: 0.2085 g AgBr. — 0.2156 g Sbst.: 0.2150 g AgBr.

(C₃₀H₄₆O₂Br₄. Ber. C 47.48, H 6.11, Br 42.18.)

C₃₀H₄₈O₂Br₄. » » 47.35, » 6.36, » 42.07.

(C₃₁H₅₀O₂Br₄. » » 48.05, » 6.51, » 41.31.)

Gef. » 47.05, 47.78, » 6.39, 6.87, » 41.82, 42.15, 42.43.

Die Analysen zeigen mit Sicherheit, daß die neue Verbindung, die dem Stigmasterinacetat-tetrabromid außerordentlich ähnlich ist, weniger Kohlenstoff und mehr Brom enthält als letzteres, das bei der Analyse C 48.8, H 7.1 und Br 40.5 ergeben hatte²⁾. Die hier erhaltenen Zahlen passen am besten auf die Formel C₃₀H₄₈O₂Br₄, die durch einige weitere Analysen (s. unten) wesentlich gestützt wird. Dem neuen Alkohol, für den wir wegen seines Vorkommens im Rüböl den Namen Brassicasterin vorschlagen, würde also die Formel C₂₈H₄₆O zukommen.

Brassicasteryl-acetat: 10 g Tetrabromid wurden mit 10 g Zinkstaub und 400 ccm Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß gekocht; die farblose³⁾ Lösung wurde heiß filtriert und mit Wasser bis zur Trübung versetzt; die sich abscheidenden Krystalle wurden abfiltriert und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert; sie bilden sehr dünne, sechsseitige Blättchen, die scharf bei 157—158° schmelzen und ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht verändern. Beim

¹⁾ Das Filtrat enthält das Dibromid des zweiten Phytosterins.

²⁾ Diese Berichte **39**, 4382 [1906].

³⁾ In einigen Fällen färbte sich aus nicht aufgeklärten Gründen die Lösung tiefbraun und ergab bei der Verarbeitung schlechte Ausbeuten an Acetat.

Behandeln mit Brom liefern sie das oben beschriebene Tetrabromadditionsprodukt zurück.

0.1569 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4731 g CO₂, 0.1616 g H₂O.

C₃₀H₄₈O₂. Ber. C 81.75, H 10.98.

Gef. » 82.23, » 11.52.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen zeigen diese Verbindungen die größte Ähnlichkeit mit den entsprechenden Stigmasterinderivaten, so daß auf die früheren Angaben verwiesen sei.

Brassicasterin: Zur Darstellung des freien Alkohols wurden 5 g reines Acetat mit 300 ccm 95-prozentigem Alkohol und 25 ccm 50-prozentiger Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die auf Zusatz von Wasser abgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sie in hexagonalen Blättchen erhalten wurden. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen schmolzen sie scharf bei 148°. Sie liefern die üblichen Farbreaktionen der »Sterine« und geben auch mit einer alkoholischen Digitoninlösung ein unlösliches Additionsprodukt.

0.1755 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.5422 g CO₂, 0.1923 g H₂O.

C₂₈H₄₆O. Ber. C 84.35, H 11.63.

Gef. » 84.26, » 12.29.

Krystallwasserbestimmung. 0.8624 g lufttrocknes Brassicasterin verloren bei 100° 0.0362 g H₂O.

C₂₈H₄₆O + H₂O. Ber. 1 Mol. H₂O 4.33. Gef. 1 Mol. H₂O 4.20.

Spezifisches Drehungsvermögen: 0.4856 g Sbst. wurden in 15 ccm Chloroform gelöst. $l = 200$ mm, $\alpha = -4^{\circ} 11'$. — 0.2263 g Sbst. wurden in 15 ccm Äther gelöst. $l = 200$ mm, $\alpha = -1^{\circ} 56'$.

$[\alpha]_D^{18} = -64^{\circ} 25'$

$[\alpha]_D^{18} = -63^{\circ} 31'$

in Chloroform

in Äther.

Dieser Wert ist beträchtlich höher als der des Stigmasterins, für welches Windaus und Hauth $[\alpha]_D^{21} = -45.01^{\circ}$ fanden.

Propionat: Das Propionat wurde durch Erhitzen des reinen Alkohols mit Propionsäureanhydrid bereitet. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es dünne, vierseitige Blättchen, die bei 132° schmelzen.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.8854 g Sbst., 10 g Naphthalin: 1.45° Erniedrigung.

C₃₁H₅₀O₂. Ber. 454. Gef. 425.

Propionat-tetrabromid: Dieses Derivat haben wir bereitet, um durch seine Analyse die Formel des Alkohols sicher zu stellen. 2 g reines Propionat wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit 25 ccm einer 5-prozentigen Brom-Eisessig-Mischung versetzt. Die ausgefallenen Krystalle wurden wiederholt aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert; sie bestanden aus gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 206° unter Zersetzung schmolzen. Bei der Reduktion lieferten sie das Propionat vom Schmp. 132° zurück.

0.1624 g Sbst.: 0.2857 g CO₂, 0.0939 g H₂O. — 0.1871 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.1102 g H₂O. — 0.1575 g Sbst.: 0.1530 g AgBr. — 0.2231 g Sbst.: 0.2174 g AgBr.

C₃₁H₅₀O₂Br₄. Ber. C 48.05, H 6.51, Br 41.31.

Gef. » 47.98, 47.94, » 6.47, 6.58, » 41.34, 41.46.

Diese Analysen sprechen also sehr zugunsten der angenommenen Formel.

Benzoat: Das Benzoat wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen des reinen Alkohols mit Benzoylchlorid dargestellt. Es schmilzt bei 167° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 169–170° klar wird; beim Abkühlen zeigt sich eine schöne, blaugrüne Farbenercheinung. Das aus heißem Alkohol umkrystallisierte Benzoat bildet 1–2 cm lange, seidenglänzende Nadeln. Dies ist erwähnenswert, weil die Benzoate des Stigmasterins und des Sitosterins in rechteckigen Tafeln krystallisieren.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des Stigmasterins und des Brassicasterins zusammengestellt.

| Stigmasterin | Formel C ₃₀ H ₅₀ O + H ₂ O | Schmp. 170° | [α] _D — 45° | Acetat Schmp. 142° | Propionat Schmp. 122° | Benzoat Schmp. 160°, rechteckige Tafeln | Acetat-tetra- bromid Schmp. 211–212° |
|----------------|----------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Brassicasterin | C ₂₉ H ₄₆ O + H ₂ O | 148° | — 64° | 158° | 132° | 167°, lange Nadeln | 209° |

Das sitosterinartige Phytosterin: Aus dem Filtrat des Acetat-tetrabromids (s. S. 614) wurde genau nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ das sitosterinartige Phytosterin, das nur 1 Mol. Brom addiert, bereitet. Wir wollen aber diese Versuche nicht ausführlich beschreiben, weil wir nicht ganz sicher sind, ob wir dieses Phytosterin in völlig reinem Zustand in Händen gehabt haben. Wir führen im Folgenden nur die von uns erhaltenen Schmelzpunkte an und wollen noch hinzufügen, daß wir sowohl das Phytosterin sowie seine Derivate analysiert und hierbei Zahlen gefunden haben, die mit der Formel C₂₇H₄₆O vereinbar sind, ohne doch eine andere, nahestehende Formel (z. B. C₂₆H₄₄O), auszuschließen.

Alkohol, Schmp. 142°, [α]_D²⁰ = — 34°20' in Äther.

Acetat Schmp. 134°, Propionat 116°, Cinnamat 151°. Das wiederholt umkrystallisierte Benzoat zeigte denselben Schmp. (143°) wie das Sitosterinbenzoat. Bei der Verseifung lieferte es indessen einen Alkohol vom Schmp. 142° zurück, während Sitosterin bei 136–137° schmilzt.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3681 [1907].