

**266. Erich Beschke: Zur Kenntnis der Phytosterine.
Über das Hydro-carotin.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 27. Mai 1914.)

In den Mohrrüben (*Daucus carota*) befindet sich außer dem gefärbten Kohlenwasserstoff Carotin oder Caroten, für den Willstätter¹⁾ endgültig die empirische Formel $C_{40}H_{56}$ feststellte, eine gut krystallisierende farblose Verbindung, die zuerst von Husemann²⁾ näher beschrieben und analysiert wurde. Um die beobachteten, inzwischen aber als fälschlich erkannten, nahen chemischen Beziehungen der beiden aus den Mohrrüben stammenden Substanzen auch äußerlich zum Ausdruck zu bringen, schlug Husemann für die farblose Verbindung den Namen Hydro-carotin vor und wies ihr die Formel $C_{18}H_{15}O$ zu. Die zuerst von Fröhde³⁾ aufgestellte Behauptung, daß das Hydro-carotin ein pflanzliches Cholesterin sei, wurde zwar von Husemann⁴⁾ energisch bestritten, aber von Arnaud⁵⁾ einwandfrei bewiesen; und zwar sollte das Hydrocarotin identisch sein mit dem Phytosterin von Hesse. Auf Grund einer eingehenden und sorgfältigen Untersuchung glaubte Reinitzer⁶⁾ jedoch den Schluß ziehen zu können, daß das Hydrocarotin nicht wie Arnaud will, mit dem Phytosterin von Hesse⁷⁾ identisch ist, sondern vielmehr in seinen Eigenschaften dem Cholestol Liebermanns oder dem Cupreol Hesses am nächsten kommt, ohne jedoch bis jetzt mit diesen identifiziert werden zu können.

Während man aus physiologischen Gründen erwarten sollte⁸⁾, daß die Phytosterine der unterirdischen Reservestoff-Behälter identisch oder wenigstens weitgehend ähnlich sind mit den Phytosterinen der Samen, führen die bisherigen chemischen Untersuchungen gerade zu dem entgegengesetzten Schluß, da nach ihnen die bis jetzt genauer untersuchten Phytosterine aus Wurzeln als verschieden von den Samen-Phytosterinen angesehen werden müssen. Eine erneute Untersuchung des Hydrocarotins mit hinreichenden Substanzmengen schien nun ein geeigneter Weg zu sein, um die vom botanisch-chemischen Standpunkt immerhin grundlegende Frage einer Entscheidung näher zu bringen. Die erhaltenen Resultate lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen: Das Hydro-carotin vom Schmp. 136.5° ist trotz der Fest-

1) A. 355, 1 [1907]. 2) A. 117, 200 [1861]. 3) J. pr. [1] 102, 424 [1867].

4) Ar. 129, 30 [1867]. 5) C. r. 102, 1319 [1886]. 6) M. 7, 599 [1886].

7) A. 192, 175 [1878].

8) Vergl. F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, II. Aufl. [1913], S. 796.

stellungen von Reinitzer keine einheitliche Verbindung; es besteht zu 90% aus einem Phytosterin, Schmp. 136—137°, das sich bei genauer Vergleichung als identisch erwies mit dem Sitosterin, das zuerst von Burián¹⁾, dann von Ritter²⁾ aus den Weizenkeimlingen und später von A. Windaus und A. Hauth³⁾ aus den Phytosterinen der Calabarrowbne und des Leinöls isoliert wurde, und zu ungefähr 10% aus einem bei 170° schmelzenden Phytosterin, C₃₀H₅₀O, das mit Sicherheit als Stigmasterin erkannt wurde, das zuerst von A. Windaus und A. Hauth⁴⁾ neben dem Sitosterin in dem Phytosterin der Calabarrowbne aufgefunden worden ist. Es kommen also in den Wurzeln der Möhren die gleichen Phytosterine vor wie in andren Teilen verschiedener Pflanzen und insbesondere in der Calabarrowbne.

Darstellung des Roh-Phytosterins.

Die im Herbst geernteten Mohrrüben (1500 kg) wurden im Januar in Arbeit genommen. Sie wurden nach dem Waschen mittels Schneidemaschinen in feine Scheiben zerschnitten und sofort in geräumigen Kesseln mit Wasser kurze Zeit aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde der Rübenbrei in großen Zentrifugen energisch abgeschleudert und nach zweitägigem Stehen nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die aus den Zentrifugen ablaufende Flüssigkeit setzt nach kurzer Zeit einen roten Schlamm ab, aus dem nach den verschiedenen, in der Literatur angegebenen Verfahren Carotin gewonnen werden kann. Die noch stark wasserhaltigen Rübenfasern wurden jetzt in Trockenöfen zu dünnen Schichten ausgebreitet und bei 60—70° getrocknet. Die so erhaltenen harten Kuchen (120 kg) konnten in Mühlen zu einem staubfeinen, roten Pulver zermahlen werden, das nun in Perkolatoren je zweimal 24 Stunden lang mit niedrig siedendem Petroläther ausgezogen wurde.

Nach dem Abdestillieren des Petroläthers auf dem Wasserbade hinterbleibt ein dicker, dunkelroter Sirup, der mit alkoholischem Kali verseift wurde. Will man neben dem Hydrocarotin auch noch das Carotin gewinnen, so kann das von Hans Euler und Ebba Nordenson⁵⁾ ausgearbeitete Verfahren angewendet werden. Verzichtet man jedoch auf das Carotin, so ist es entschieden ratsam und für die Ausbeute an Hydrocarotin vorteilhaft, dem Beispiele von Reinitzer⁶⁾ zu folgen, die erhaltenen Seifen in Wasser zu lösen und die alkalische Lösung mit Bariumchlorid zu versetzen. Die hierbei ausfallenden Bariumsalze, die auch das gesamte Phytosterin enthalten, werden auf

¹⁾ M. 18, 551 [1897].

²⁾ H. 34, 461 [1902].

³⁾ B. 40, 3681 [1907].

⁴⁾ B. 39, 4378 [1906].

⁵⁾ H. 56, 223 [1908].

⁶⁾ l. c.

dem Wasserbade getrocknet, nachher mit festem Kochsalz verrieben, wobei die Masse zu einem groben Pulver zerfällt, das in entsprechend großen Soxhlet-Apparaten mit Aceton 5—6 Stunden lang ausgezogen wird. Der größte Teil des Phytosterins krystallisiert beim Erkalten der acetonischen Lösung aus, der Rest kann leicht durch Einengen der Lösung erhalten werden. Das so gewonnene Phytosterin ist dunkelrot gefärbt und noch stark verunreinigt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol werden die noch immer rotgefärbten Krystalle in dünner Schicht zwischen Filtrierpapier ausgebreitet und einige Tage sich selbst überlassen, wobei der anhaftende rote Farbstoff durch Oxydation zerstört wird. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Produkt einen gleichbleibenden Schmp. 135—136°. Ausbeute annähernd 0.01%.

Trennung der Phytosterine.

Die Zerlegung des Phytosterins in Sitosterin und Stigmasterin geschah nach der von A. Windaus und A. Hauth¹⁾ gegebenen Vorschrift über die Bromadditionsprodukte der entsprechenden Acetylverbindungen. Es sei deshalb nur erwähnt, daß in Portionen zu je 20 g gearbeitet wurde. Nach dem Absaugen des in dem Äther-Eisessig-Gemisch schwer löslichen Tetrabromid-acetates (3 g) wurde der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert und die Eisessig-Lösung des Dibrom-sitosterin-acetates sofort mit einem Überschuß von schwach verkupfertem Zinkstaub am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht. Das durch geringen Wasserzusatz aus der filtrierten Lösung ausfallende, halogenfreie Acetat wurde nach dem Absaugen mit alkoholischer Kalilauge verseift und der sich beim Erkalten abscheidende Alkohol mehrfach aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Hierbei schied sich die Verbindung in den für die Phytosterine charakteristischen Krystallblättern ab, die bei 136—137° schmolzen. Um die Identität des so gewonnenen Phytosterins, das alle Farbenreaktionen der Cholesterine zeigte, mit Sitosterin festzustellen, wurde es nach den üblichen Methoden in das Acetat (Schmp. 125—126°), Propionat (Schmp. 108°), Benzoat (Schmp. 145°) übergeführt und jede einzelne Verbindung mit dem entsprechenden Sitosterin-Abkömmling (aus Calabarbohnen gewonnen) genau verglichen. Irgend ein Unterschied konnte hierbei nicht festgestellt werden; auch zeigten die entsprechenden Mischungen keinerlei Schmelzpunktserniedrigung. Außerdem wurde der Alkohol auch noch durch Reduktion mit Natrium in siedend-amylalkoholischer Lösung in das Dihydro-phytosterin (Schmp. 175°) übergeführt,

¹⁾ B. 39, 4378 [1906].

das nach den Angaben von A. Windaus und A. Hauth¹⁾ als »sehr charakteristisches Derivat des Phytosterins zum Nachweis desselben dienen kann«.

Stigmasterin. Das oben erwähnte, schwer lösliche Tetrabromid wurde aus Chloroform unter Alkoholzusatz umkrystallisiert. Die vierseitigen, glasklaren Tafeln schmolzen zuerst bei 201—203°. Nach mehrfachem Umkrystallisieren wurde der gleichbleibende Schmp. 209—210° erhalten. (Windaus 211°.)

0.2188 g Sbst.: 0.2104 g AgBr. — 0.1828 g Sbst.: 0.1755 g AgBr.

$C_{32}H_{52}O_2Br_4$. Ber. Br 40.58. Gef. Br 40.88, 40.80.

Zwecks Herausnahme des Broms wurde das Tetrabromid mit der 50-fachen Gewichtsmenge Eisessig und schwach verkupferten Zinkstaub 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Durch Wasserzusatz wurde das Acetat aus der filtrierten Lösung abgeschieden und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schmolz der Alkohol bei 170°. Zur näheren Charakterisierung wurde der Alkohol noch in das Acetat (Schmp. 141°), Propionat (Schmp. 122°), Benzoat (Schmp. 160°) und Propionat-tetrabromid (Schmp. 202° unter Zersetzung) übergeführt.

0.2112 g Sbst.: 0.1996 g AgBr.

$C_{33}H_{54}O_2Br_4$. Ber. Br 39.90. Gef. Br 40.16.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen, die auch nach dem Vermischen mit den entsprechenden aus Calabarbohnen gewonnenen Stigmasterin-Derivaten sich nicht änderten, stimmen also ebenso wie die erhaltenen Analysenresultate mit den Angaben von A. Windaus und A. Hauth²⁾ vollkommen überein, so daß an der Identität des bei 170° schmelzenden Alkohols mit Stigmasterin nicht gezweifelt werden kann.

267. Emil Abderhalden und Egon Eichwald: Versuche über die Darstellung optisch-aktiver Fette.

I. Synthese optisch-aktiver Halogenhydrine.

[Aus dem Physiologischen Institute der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 27. Mai 1914.)

Es sind mannigfaltige Gesichtspunkte, die in uns den Wunsch reifen ließen, Fette darzustellen, die in der Alkohol-Komponente und speziell im Glycerin asymmetrisch gebaut sind. Vor allem lag uns daran, derartige Fette zu Fermentstudien zur Verfügung zu haben.

¹⁾ B. 40, 3681 [1907].

²⁾ B. 39, 4378 [1906].