

Dehydrierungsversuche am Sitosterin

Von

Leopold Schmid und Margot Zentner

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1927)

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium

Von den pflanzlichen Sterinen nennt die sehr ausgedehnte Literatur über Sterine schon eine sehr große Zahl teils mit, teils ohne besondere Namen beschriebener Präparate. Denn es ist schon eine beträchtliche Anzahl von Phytosterinen dargestellt worden, von denen aber meist nur der Schmelzpunkt und einige Farbreaktionen erwähnt sind. In Anbetracht der allgemeinen Verbreitung dieser Gebilde ist sicher die Zahl aller vorkommenden Sterine wahrscheinlich noch nicht erschöpft. Andererseits wurde schon mehrfach bewiesen, daß manche von den beschriebenen Sterinen sich als ein Gemenge von einem Sterin $C_{27}H_{46}O$ (Sitosterin) und einem Sterin $C_{30}H_{50}O$ erweisen.

Jedenfalls tritt uns im Sitosterin der typische Vertreter der Phytosterine entgegen, gerade so wie im Cholesterin jener der Zoosterine. Sitosterin ist daher auch der am gründlichsten untersuchte Alkohol dieser Gruppe von Pflanzenstoffen.

Betrachten wir nun die Bruttoformeln des Sitosterins und des Cholesterins, so finden wir an beiden keinen Unterschied. Auch die Funktion des Sauerstoffes als alkoholisches Hydroxyl ist in beiden Verbindungen die gleiche, wie durch Darstellung der verschiedensten Ester und anderer Derivate gezeigt wurde. Bei den entsprechenden Abkömmlingen des Sitosterins und Cholesterins wurde zunächst eine weitgehende Ähnlichkeit festgestellt. Die Produkte waren aber voneinander verschieden. Selbst die Stammkohlenwasserstoffe Sitostan $C_{27}H_{48}$ und Cholestan $C_{27}H_{48}$ sind voneinander verschieden, so daß die Unterschiedlichkeit des Sitosterins und des Cholesterins nicht durch eine eventuelle Stellungsisomerie von Hydroxyl und Doppelbindung bedingt ist.

Als Arbeitshypothese leitete uns der Gedanke, daß man bei so nahe verwandten Erscheinenden Körpern vielleicht zu einem gemeinsamen Abbauprodukt gelangen könnte, wenn man durch Dehydrierung die hydroaromatischen Körper in aromatische Gebilde verwandelt.

Wir waren also bestrebt, das Sitosterin durch Dehydrieren in einen aromatischen Komplex überzuführen.

Da uns von den Dehydrierungsversuchen die von Otto Diels und W. Gädke¹ verwendete Methode am schonendsten erschien,

¹ Ber., 1925, p. 1231.

so versuchten wir, sie auf das Sitosterin zu übertragen, um zu sehen, ob das Sitosterin dabei zu den gleichen Abbauprodukten führt.

Wir dehydrierten also das Sitosterin durch Behandeln mit 10prozentiger Palladiumkohle in der Wärme. Der Verlauf der Reaktion zeigt dasselbe Bild wie beim Cholesterin.

Von den bei der Reaktion entstandenen Fraktionen untersuchten wir zunächst eingehend die höchstschmelzende. Es gelang, aus ihr einen Kohlenwasserstoff zu isolieren, der unzersetzt zwischen 324 bis 326° (korr.) schmilzt. Da dieser im Schmelzpunkt dem von Diels und Gädke aus Cholesterin erhaltenen Kohlenwasserstoff gleicht,¹ war das nächste Ziel, unseren Kohlenwasserstoff mit dem von Diels und Gädke beschriebenen zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde das Cholesterin nach der Vorschrift von Diels l. c. dehydriert und wiederum die höchste Fraktion herausgearbeitet. Wir erhielten so wieder einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 323 bis 325° (korr.), entsprechend den Angaben von Diels. Wir möchten nur bemerken, daß wir durch bloßes Umkrystallisieren und Sublimieren das Präparat bis zu einem Reinheitsgrad vom Schmelzpunkt 325° steigerten, während Diels und Gädke durch bloßes Destillieren und Umkrystallisieren den Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 290 bis 305° erhält, dessen Schmelzpunkt erst nach der Behandlung mit Magnesium und Eisessig auf 325° gestiegen war.

Das Cholesterinprodukt, welches gleichen Schmelzpunkt zeigte wie unser Kohlenwasserstoff, ergab beim Mischschmelzpunkt keine Depression. Auch die krystallographische Untersuchung, für deren Ausführung wir Herrn Dr. Köhler vom mineralogischen Institut der Wiener Universität danken, ließ eine Verschiedenheit dieser Präparate weder in den krystallographischen noch in den optischen Eigenschaften erkennen.

Daher glauben wir, die beiden Produkte als identisch bezeichnen zu dürfen. Zwar ist unser Kohlenwasserstoff nicht das bei der Reaktion allein entstehende Produkt, so daß wir auf Grund der Darstellung dieser Verbindung noch nicht sicher sagen können, daß außer der beschriebenen Verbindung noch andere identische Dehydroprodukte von Cholesterin und Sitosterin entstehen.

Darüber hoffen wir, in ganz kurzer Zeit berichten zu können. Das eine aber glauben wir bemerken zu dürfen, daß wir in unserem Präparat vom Schmelzpunkt 326° das erste Sitosterinabbauprodukt isoliert haben, welches mit dem entsprechenden Cholesterinderivat identisch ist.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien sprechen wir unseren ergebensten Dank aus für die Mittel, mit denen sie die Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat.

¹ Ber., 1927, p. 140.

Beschreibung der Versuche.

Das Sitosterin wurde in Mengen von je 30 g über Phosphorperoxyd und Ätzkali bei Wasserbadtemperatur getrocknet. Der Katalysator, Palladiumkohle, wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 50° von aktiver Kahlbaum-Kohle mit Palladiumchlorür bereitet. Darauf wurde Wasserstoff bis zur Sättigung — bei 50° — eingeleitet.

30 g trockenes Sitosterin und 15 g Palladiumkohle werden in einem langhalsigen, mit Steigrohr versehenen Kolben aus Jenaer Glas bis zum Schmelzen des Sitosterins erwärmt. Zwecks bequemer und gleichmäßiger Erhitzung ist es vorteilhaft einen Babotrichter zu verwenden.

Nach stärkerem Erhitzen tritt Reaktion ein. Nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen wurden die bei 100 bis 140° siedenden Anteile abdestilliert, hierauf wurde noch weitere 14 Stunden das Erhitzen fortgesetzt. Nach dieser Zeit konnte man die Reaktion für beendet ansehen, was auch am Auftreten schwach gelb gefärbter Dämpfe zu erkennen war. Das Reaktionsprodukt wurde sodann mit Benzol einige Male extrahiert; diese Lösung zeichnet sich durch Fluoreszenz aus.

Nachdem die letzten Reste des Benzols abdestilliert waren, gingen von etwa 170° an ölige Bestandteile über, die einer nochmaligen Dehydrierung unterworfen wurden, wodurch die Ausbeute etwas verbessert wurde.

Nach dem Abdestillieren dieser eben erwähnten öligen Bestandteile ging ein Produkt über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Dieses Destillat wurde nun, um etwaige Öle zu entfernen, auf Ton abgepreßt und hierauf der Reinigung durch Umkrystallisation und Sublimation unterworfen.

Wir führten mit den Dehydroprodukten des Sitosterins und Cholesterins, die beide auf gleiche Weise erhalten wurden, dieselben Reinigungsprozesse durch.

Wir krystallisierten, die nach dem Abpressen auf Ton zurückbleibenden Krystalle zweimal aus viel Eisessig und zweimal aus viel Essigsäureanhydrid um, wobei wir zur Verarbeitung immer nur die am schwersten löslichen Partien verwendeten und uns um die Mutterlaugen nicht kümmerten. Dabei gelangten wir beim Sitosterin zu einem Schmelzpunkt von 257°, beim Cholesterin zu einem Schmelzpunkt von 259° (unkorr.). Zur weiteren Reinigung wurden diese Krystalle im Vakuum bei 11 *mm* und 180° sublimiert. Nach der Sublimation war der Schmelzpunkt, sowohl des Sitosterins, als auch des Cholesterinpräparats auf 291° gestiegen. Sodann wurden beide bei der Sublimation erhaltenen Körper einmal aus Thiophen umkrystallisiert und einer neuerlichen Sublimation bei 11 *mm* und 180° unterworfen. Der Schmelzpunkt dieser beiden sublimierten Produkte lag nun für das Sitosterin bei 324 bis 326°, für das

Cholesterin bei 323 bis 325° (korr.) und blieb so bei neuerlicher Sublimation der gleiche. Der Mischschmelzpunkt lag bei 324 bis 326° (korr.).

Die Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

Kohlenwasserstoff aus Sitosterin:

2·375 mg Substanz gaben 8·147 mg CO₂, 1·374 mg H₂O.

Gef.: C = 93·58₀%, H = 6·47₀%.

Kohlenwasserstoff aus Cholesterin:

2·820 mg Substanz gaben 9·644 mg CO₂, 1·706 mg H₂O.

Gef.: C = 93·29₀%, H = 6·77₀%.

Wir möchten noch bemerken, daß die ab 170° übergehenden Öle bei der nochmaligen Dehydrierung 27 bis 28 Stunden, statt 16 Stunden der Einwirkung des Katalysators überlassen wurden. Die Erfahrung lehrte uns nämlich, daß die Ausbeute auf diese Weise erhöht wird.
