

Über Sitosterin

(Ein Beitrag zur Kenntniss der Phytosterine)

Dr. Richard Burián.

Aus dem chemischen Laboratorium der allgemeinen Poliklinik in Wien.

Es ist bereits eine grosse Anzahl von Cholesterinen und cholesterinartigen Körpern pflanzlichen Ursprunges dargestellt worden. Bei der weiten Verbreitung dieser Substanzen kann es jedoch nicht Wunder nehmen, dass damit die Zahl der in der Natur vorkommenden vegetabilischen Cholesterine, für welche Thoms¹ den Namen Phytosterine als Gruppenbezeichnung vorschlägt, durchaus noch nicht erschöpft ist; man muss vielmehr von vorneherein an die Möglichkeit einer sehr grossen Zahl von Isomeren in dieser Körperklasse denken, wenn man sich das hohe Moleculargewicht der Cholesterinkörper und gleichzeitig ihre wahrscheinlich recht nahen Beziehungen zu der an Mannigfaltigkeiten so reichen Gruppe der Terpene vor Augen hält.

Im Nachfolgenden sind Untersuchungen über zwei Körper der erwähnten Gruppe mitgetheilt. Beide, aus den bei der Müllerei abfallenden Roggen- und Weizenkeimlingen gewonnen, sind durch die Elementaranalyse und Moleculargewichtsbestimmung als Isomere des thierischen Cholesterins erkannt worden und haben sich wie dieses letztere als einwerthige Alkohole erwiesen, in deren Molekül sich eine ungesättigte Gruppe vorfindet.

¹ Thoms, Archiv der Pharmacie, Bd. 235, S. 39, 1897.

Es konnte jedoch nur die eine der beiden Substanzen, welche nach ihrer Provenienz den Namen Sitosterin¹ erhalten möge, eingehender erforscht werden; die zweite, die bloss in kleiner Menge aus den Mutterlaugen der ersteren gewonnen wird, und die ich vorläufig Para-Sitosterin nennen will, konnte wegen der geringen Quantität des verfügbaren Materials nicht Gegenstand genaueren Studiums werden und ist daher bloss anhangsweise besprochen.

Schon vor mehreren Jahren haben J. Mauthner und H. Paschkis in der Absicht, ein geeignetes Material für die Gewinnung grösserer Mengen von Phytosterin ausfindig zu machen, die Müllereiabfälle untersucht und aus dem Fette der Weizen- und Roggenkeimlinge das Sitosterin dargestellt, ohne jedoch diesen Befund der Öffentlichkeit zu übergeben.²

Einem ungedruckten Manuscripte der genannten Herren entnehme ich die folgende Darstellung des Verfahrens, welches sie zur Gewinnung des Sitosterins einschlugen.

»Den Getreidekeimen wurde durch Äther das Fett entzogen, dieses in der üblichen Weise mit alkoholischer Kalilauge verseift. Um das überaus lästige Ausschütteln einer an Seifen reichen Flüssigkeit zu umgehen, versetzten wir die Seifenlösung mit einer Chlorcalciumlösung. Die ausfallenden Kalkseifen, welchen das Phytosterin beigemischt ist, werden abcolirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nun im Extractionsapparate mit Aceton behandelt. Dabei wird ein noch stark mit fettsaurem Kalk verunreinigtes Product erhalten. Die Firma G. Hell & Co., Fabrik pharmaceutisch-chemischer Producte in Troppau und Wien, verpflichtete uns zu grossem Danke, indem sie sich auf unseren Wunsch der Mühe unterzog, die Arbeit der Fettgewinnung aus den Keimen, sowie der Verarbeitung bis zur Fertigstellung des Acetonextractes aus den Kalkseifen vorzunehmen, und lieferte uns dieses Extract, dessen Volumen schon eine bequeme Behandlung im Laboratorium gestattet.«

¹ Von *ο σίτος* = der Weizen, das Getreide.

² Seither wurde von Wallerstein (Forschungsberichte der bayer. Vertr. der angew. Chemie, III, Heft 12, 1896) aus den Gerstenkeimen ein cholesterinartiger Körper gewonnen, der vielleicht mit dem Sitosterin identisch ist (s. u.).

Dieses Rohproduct nebst etwas von bereits gereinigter Substanz wurde mir von den genannten Herren zur Verfügung gestellt, wofür ich ihnen hier meinen wärmsten Dank ausspreche. Herrn Prof. Mauthner bin ich überdies für die Förderung meiner Arbeit durch Rath und That zum grössten Danke verpflichtet.

Sitosterin.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Acetonextract stellt eine braune salbenartige Masse dar. Diese wird in Äther aufgenommen und die filtrirte ätherische Lösung zuerst zur Entfernung des Calciums mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, dann zur Beseitigung der Fettsäuren mehrmals vorsichtig mit Kalilauge unterschichtet und schliesslich, wenn eine Emulsionsbildung nicht mehr zu befürchten ist, mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt.

Der nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibende Rückstand wird am besten zunächst aus Methylalkohol umkrystallisirt, da sich das Sitosterin in demselben schwerer löst als in Äthylalkohol und daher sofort ein ziemlich reines Product erhalten wird.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 80%igem Alkohol stellt das Sitosterin rein weisse, fettig glänzende, breite Blätter dar, die sich dem Aussehen nach in nichts vom Gallenstein-Cholesterin unterscheiden, jedoch nicht, wie letzteres bei 145° (Hesse¹) oder $148\cdot5^{\circ}$ (corr., Reinitzer²), sondern bei $137\cdot5^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen.

Der Schmelzpunkt liegt somit zwischen jenem des Phytosterins von Hesse³ ($132\cdot5^{\circ}$) und dem des Cholesterins. Dass es sich hiebei aber nicht um ein (etwa mit Phytosterin) verunreinigtes Cholesterin handelt, ergibt ausser den später zu erwähnenden Eigenschaften der Derivate, die toto genere von jenen des Cholesterins verschieden sind, schon die Bestimmung der specifischen Drehung des Sitosterins.

¹ Hesse, Liebig's Ann. d. Chemie, Bd. 192, S. 177.

Reinitzer, Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 425.

³ Hesse, l. c.

Zu diesem Behufe, sowie für die Zwecke der Analyse wurde das Sitosterin durch Überführung in das Acetat und Verseifung des letzteren mittelst Natriummethylat weiter gereinigt.

Dieses reine Sitosterin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in den für Cholesterin charakteristischen krystallwasserhaltigen Blättern, aus Äther in krystallwasserfreien Nadeln. Es löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Ganz so wie das thierische Cholesterin gibt es die Liebermann-Burchard'sche Cholestolreaction, ebenso die Hesse-Salkowskische Reaction und die Schiff'sche Probe mit Salpetersäure und Ammoniak.

Der Schmelzpunkt des durch Acetylirung und nachfolgende Verseifung gereinigten Sitosterins bleibt unverändert bei 137.5°

Erwähnt sei hier, dass Weizen- und Roggensitosterin sich hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte und der Eigenschaften ihrer Acetate vollständig gleich verhalten, weshalb weiterhin beide Präparate promiscue verwendet wurden.

Das Sitosterin ist links drehend. Die Bestimmung seines Drehungsvermögens wurde an zwei verschiedenen bei 100° getrockneten Portionen in Ätherlösung mittelst eines Landolt'schen Polarisationsapparates mit dreitheiligem Gesichtsfelde vorgenommen. Er wurden die nachfolgenden Werthe erhalten:

I.	II.
$c = 4.5768$	$c = 3.0136$
$l = 2$	$l = 2$
$\alpha = -2.46^{\circ}$	$\alpha = 1.60^{\circ}$
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
$[\alpha]_D = -26.87^{\circ}$	$[\alpha]_D = -26.55^{\circ}$

Als Mittel aus diesen Beobachtungen ergibt sich das Drehungsvermögen des Sitosterins $[\alpha]_D = -26.71^{\circ}$

Zum Vergleiche wurde mit demselben Apparate auch das Drehungsvermögen von ätherischen Lösungen des thierischen Cholesterins bestimmt, dessen specifische Rotation in ätherischer Lösung Hesse¹ zu -31.12° angibt ($c = 2$). Es ergaben sich nachfolgende Zahlen:

¹ Hess, Liebig's Ann. d. Chemie, Bd. 192, S. 178.

I.	II.
$c = 3 \cdot 9776$	$c = 4 \cdot 2011$
$l = 2$	$l = 2$
$\alpha = -2 \cdot 40^\circ$	$\alpha = -2 \cdot 51^\circ$
$[\alpha]_D = -30 \cdot 17^\circ$	$[\alpha]_D = 29 \cdot 99^\circ$
III.	
$c = 6 \cdot 0286$	
$l = 2$	
$\alpha = -3 \cdot 57$	
$[\alpha]_D = -29 \cdot 61^\circ$	

Hieraus ergibt sich im Mittel $[\alpha]_D = -29 \cdot 92^\circ$ für Gallensteincholesterin in Ätherlösung.

Die Verbrennungen des Sitosterins lieferten, ebenso wie die später zu berichtenden Analysen seiner Derivate, Resultate, welche am besten, zu der von Mauthner und Suida¹ vorgeschlagenen wasserstoffärmeren Formel des Gallensteincholesterins $C_{27}H_{44}O + H_2O$ stimmen.

- I. 0·2483 g lufttrockene Substanz verloren durch Trocknen bei 100° 0·0112 g.
- II. 0·2485 g Substanz verloren bei 100° 0·0108 g.
- III. 0·2513 g Substanz verloren bei 100° 0·0109 g.

Der gefundene Krystallwassergehalt beträgt also für 100 Theile:

I.	II.	III.	Im Mittel:
4·51	4·34	4·34	4·40

Die Berechnung ergibt für $C_{27}H_{46}O + H_2O$ einen Krystallwassergehalt von 4·45%, für $C_{27}H_{44}O + H_2O$ einen solchen von 4·47%.

Die Elementaranalysen gaben die folgenden Resultate:

- I. 0·2359 g krystallwasserfreier Substanz lieferten 0·7295 g Kohlensäure und 0·2520 g Wasser.
- II. 0·2404 g krystallwasserfreier Substanz lieferten 0·7433 g Kohlensäure und 0·2451 g Wasser.
- III. 0·2371 g krystallwasserfreier Substanz lieferten 0·7342 g Kohlensäure und 0·2500 g Wasser.

¹ Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 362.

In 100 Theilen.

	Gefunden			Berechnet für	
		II.	III.	$C_{27}H_{44}O$	$C_{27}H_{46}O$
C	.84·33	84·32	84·45	84·37	83·93
H	11·87	11·32	11·71	11·46	11·91

Nach diesen Analysen erscheint das Sitosterin als ein Isomeres des Cholesterins, wenn für letzteres die von Mauthner und Suida vorgeschlagene Formel angenommen wird. Die an Derivaten des Sitosterins (Sitosterylbenzoat, Sitosten s. u.) vorgenommene Moleculargewichtsbestimmung ergab, dass demselben die einfache Formel zukommt, und wir müssen dem Sitosterin daher folgende empirische Formel zuschreiben: $C_{27}H_{44}O + H_2O$.

Es handelte sich nunmehr darum, festzustellen, ob das Sitosterin wie das Cholesterin eine Äthylenbindung enthält, und ferner ob der Sauerstoff der Verbindung einer Hydroxylgruppe angehört.

Sitosterindibromid.

Das Sitosterin addirt Brom. Versetzt man analog dem Vorgange von Wislicenus und Moldenhauer¹ beim Cholesterin eine Schwefelkohlenstofflösung des Sitosterins mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so verschwindet die Farbe des Broms prompt, ohne dass sich Dämpfe entwickeln.

Die Bromirung wurde in der Weise vorgenommen, dass eine Bromlösung von bekanntem Gehalte zu der Lösung des Sitosterins aus der Burette zutropfen gelassen wurde. Schon ein geringer Überschuss macht sich durch die Färbung deutlich bemerkbar. Auf diese Weise wurde ermittelt, dass 1 g Sitosterin circa 0·417 g Brom verschluckt, was einer Aufnahme von zwei Atomen Brom in das Molekül der Verbindung entspricht. Ein grösserer Überschuss von Brom ist zu vermeiden, weil sich dann der Rückstand tiefdunkel verfärbt und nur sehr schwer gereinigt werden kann.

¹ Wislicenus und Moldenhauer Liebigs Ann. d. Chemie, Bd. 146, S. 178.

Die Schwefelkohlenstofflösung des Präparates wurde hierauf verdunstet, der gummiartige grünbraune Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt. Allmählig trat Krystallisation ein.

Die Reinigung des Productes ist schwierig. Umkrystallisation aus heissem Äther-Alkohol, wie sie Wislicenus und Moldenhauer beim Cholesterindibromid vornehmen, liefert hier keine guten Resultate. Wird die ätherische Lösung des Körpers mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, so sind die Verluste an Substanz gross. Man kann diesen Weg daher nur bei der Verarbeitung etwas grösserer Quantitäten von Ausgangsmaterial einschlagen. Nach mehrmaliger Behandlung in der angegebenen Weise erhält man ein ziemlich reinweisses Präparat, welches sich unter dem Mikroskop als ein dichter Filz feinsten Nadeln darstellt. Es schmilzt unscharf bei 98° unter Zersetzung und Schwärzung, ähnlich wie das Cholesterindibromid.

Wie noch weiter unten durch die Brombestimmung aus den Dibromiden des Sitosterylacetales und des Sitostens schärfer dargethan werden wird, addirt somit das Sitosterinmolekül ein Molekül Brom und enthält demnach ebenso wie dasjenige des Cholesterins eine Äthylenbindung. Ferner ist es auch gleich diesem ein einwerthiger Alkohol; dies beweist das im Folgenden beschriebene Verhalten seiner Ester.

Sitosterylacetat.

Entwässertes Sitosterin wurde im Kölbchen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die noch warme weingelbe Lösung wurde mit Alkohol mehrmals zur Trockene abgedampft. Der blätterige Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte ein aus rein weissen, kleinen Schüppchen bestehendes Präparat, das bei 124.5° erweichte und bei 127° schmolz. Sein Schmelzpunkt liegt also höher als jener des Cholesterylacetales (114°). Auch zeigt die Schmelze im Gegensatz zu der des Cholesterylacetales kein Farbenspiel beim Erkalten, sondern erstarrt auch bei sehr langsamem Abkühlen ohne Weiteres wieder zu weissen Schüppchen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0·2446 g Substanz lieferten 0·7324 g Kohlensäure und 0·2473 g Wasser.
 II. 0·2622 g Substanz lieferten 0·7857 g Kohlensäure und 0·2629 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{27}H_{43}O \cdot CH_3CO$	$C_{27}H_{45}O \cdot CH_3CO$
C	.81·66	81 72	81·69	81·31
H.	.11 23	11 10	10·80	11·21

Auch hier stimmen die Werthe für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Verbindung besser auf die um H_2 ärmere Formel, was wieder zu Gunsten einer Isomerie des Sitosterins mit dem Gallencholesterin spricht.

Auch der Essigsäureester des Sitosterins addirt Brom. Das in Äther gelöste Acetat wurde mit Brom in Schwefelkohlenstoff in geringem Überschuss versetzt und der Verdunstungsrückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Obzwar leichter erhältlich als das Sitosterindibromid, zeigt doch auch das Dibromid des Sitosterylacetates im Gegensatze zu jenem des Cholesterins geringe Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol fällt es in Form weisslicher Klümpchen, welche das Mikroskop in Sphäroidkrystalle auflöst, die an Form und Grösse sehr gleichartig sind und an das Aussehen rother Blutkörperchen erinnern. Der von Reinitzer¹ am Dibromid des Cholesterylacetates beobachtete Dimorphismus konnte bei dem unschön krystallisirenden Dibromid des Sitosterylacetates nicht constatirt werden.

Die Brombestimmung ergab, dass 2 Atome Brom angelagert worden waren.

- 0·1089 g Substanz lieferten 0·0712 g Bromsilber.

Daraus ergibt sich für 100 Theile:

Br	Gefunden	Berechnet für
	$C_{27}H_{43}O \cdot CH_3CO \cdot Br_2$	$C_{27}H_{43}O \cdot CH_3CO \cdot Br_2$
	27·82	27·30

¹ Reinitzer, Monatshefte für Chemie, IX, 430.

Sitosterylpropionat.

5 g bei 100° getrocknetes Sitosterin wurden im Kölbchen mit überschüssigem Propionsäureanhydrid versetzt und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; die gelbliche Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem gelblichen blätterigen Kuchen, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde und weisse cholesterinartige Blättchen lieferte, deren Schmelzpunkt scharf bei 108·5° liegt. Beim Abkühlen der Schmelze zeigt der Ester keine Spur von Irisiren, im Gegensatz zu dem Cholesterylpropionat mit seinem bekannten, von Obermüller¹ beschriebenen Farbenspiel beim Erstarren.

Die Analyse ergab:

0·2455 g Substanz gaben 0·7356 g Kohlensäure und 0·2457 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{27}H_{43}O \cdot C_2H_5CO$	$C_{27}H_{45}O \cdot C_2H_5CO$
C	81·72	81·81	81·45
H	11·12	10·91	11·31

Auch hier bestätigte sich somit die für das Sitosterin acceptirte H_2 -ärmere Cholesterinformel.

Sitosterylbenzoat.

5 g Sitosterin und 7 g Benzoësäureanhydrid wurden nach dem von Reinitzer² für das Cholesterin in Anwendung gebrachten Verfahren durch zwei Stunden im offenen Kölbchen im Paraffinbade auf 190—200° erwärmt. Zur Reinigung der stark braunen zerriebenen Schmelze konnte jedoch nicht Methylalkohol verwendet werden, welcher nach Reinitzer beim Cholesterylbenzoat gute Dienste leistet, weil er in unserem Falle fast nichts von dem verunreinigenden braunen Farbstoffe löst. Die Schmelze wurde vielmehr einigemal mit kleinen Mengen Äther ausgezogen, wobei neben etwas Benzoat die

¹ Obermüller, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XV, S. 39.

² Reinitzer, Monatshefte für Chemie, IX, 435.

Verunreinigung in Lösung geht und die Hauptmasse des Esters fast rein weiss zurückbleibt. Derselbe konnte nicht, wie das beim Cholesterylbenzoat anwendbar ist, aus heisser Benzol-Alkoholmischung umkrystallisirt werden, weil er in Benzol zu leicht löslich ist. Aus heissem Aceton fällt er in Form kleiner Kryställchen, die sich unter dem Mikroskop als oblonge rechtwinkelige Tafeln präsentiren.

Am besten wird das Sitosterylbenzoat durch Lösen in Äther und Versetzen der ätherischen Flüssigkeit mit Alkohol erhalten.

Es stellt rechtwinkelige Täfelchen dar, die im Gegensatze zu dem quadratischen Cholesterylbenzoat¹ und ähnlich wie die Benzoate des Paracholesterins (Reinke und Rodewald²), des Bohnen-, Wicken-, Erbsen- und Lupinencholesterins (Jacobson³), des Caulosterins (Schulze und Barbieri⁴), kurz der meisten Phytosterine bedeutend länger als breit sind. Es schmilzt bei $145-145.5^{\circ}$ zu einer klaren Flüssigkeit und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen unter Bräunung. Beim Sitosterylbenzoate treten somit nicht jene Erscheinungen auf, welche Reinitzer beim Schmelzen des Cholesterylbenzoates beobachtete. Dieses schmilzt zunächst bei 145° zu einer trüben Flüssigkeit, um dann bei 178.5° einen zweiten Schmelzpunkt zu zeigen, indem die Flüssigkeit bei dieser Temperatur sich plötzlich klärt.

Das Sitosterylbenzoat ist der einzige mir bekannt gewordene Ester des Sitosterins, dessen Schmelze beim Erkalten ein rudimentäres Farbenspiel aufweist.

Die Verbrennung der Substanz ergab folgende Werthe.

- I. 0.2895 g Substanz lieferten 0.8874 g Kohlensäure und 0.2678 g Wasser.
- II. 0.2260 g Substanz lieferten 0.6925 g Kohlensäure und 0.2038 g Wasser.

¹ Siehe die Abbildung bei Schulze und Barbieri, Journal für prakt. Chemie. Neue Folge, Bd. 7, S. 163.

Reinke und Rodewald, Liebig's Ann. d. Chemie, Bd. 207, S. 229.

³ Jacobson, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XIII, S. 32.

⁴ Journal für prakt. Chemie, [2], Bd. 25, 165.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{27}H_{43}O \cdot C_6H_5CO$	$C_{27}H_{45}O \cdot C_6H_5CO$
C	.83·60	83·56	83·61	83·26
H....	10·27	10·02	9·83	10·20

Das Sitosterylbenzoat wurde auch zur Bestimmung der Moleculargrösse des Sitosterins verwendet. Benützt wurde die kryoskopische Methode in Naphtalin als Lösungsmittel.

- I. 0·2074 g Substanz bewirkten 15 g Naphtalin eine Depression des Erstarrungspunktes um 0·200°;
- II. 0·3007 g Substanz unter denselben Bedingungen eine solche von 0·270°

Daraus das Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{27}H_{43}O \cdot C_6H_5CO$
483·9	549·3	488

Dem Sitosterin kommt somit die einfache Formel zu.

Sitosterylchlorid.

5 g entwässertes Sitosterin wurden nach dem von Mauthner und Suida¹ für das Cholesterin angegebenen Verhältnisse mit 2·7 g Phosphorpentachlorid in der Reibschale gut verrieben. Es entsteht zuerst eine bräunliche teigige Masse, welche nach einigem Stehen unter Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbade fest und bröckelig wird. Die ätherische Lösung dieses Reactionsproductes hinterlässt einen warzig krystallinischen Rückstand. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigt der letztere dasselbe Verhalten wie Cholesterylchlorid. Mit fortschreitender Reinheit des Productes wird dasselbe nämlich immer schwerer löslich, und schliesslich bleibt beim Auskochen des Rückstandes mit Alkohol ein braunes, in der Kälte zu einer wachsartigen Masse erstarrendes Öl zurück, aus welchem durch weiteres Auskochen mit verdünntem Alkohol kein Chlorid mehr gewonnen werden kann.

¹ Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 87

Mauthner und Suida¹ haben beim Cholesterylchlorid aus diesem alkoholunlöslichen Rückstande Cholesteryläther gewonnen. Wenn man aber ihrem Verfahren entsprechend den bei der Bereitung des Sitosterylchlorides verbleibenden Rückstand in Benzol löst und die Lösung mit Alkohol fällt, erhält man nur neuerliches Chlorid, nicht den erwarteten Sitosteryläther. Der Nebenprocess der Wasserabspaltung, welcher bei der Chlorirung des Cholesterins in geringem Umfange sich nebenher abspielt, scheint also bei der gleichen Behandlung des Sitosterins auszubleiben.

Die ersten Auskochungen des Reactionsproductes mit verdünntem Alkohol liefern ein noch unreines Präparat. Die Elementaranalyse und die Chlorbestimmung von einem derartigen Präparate zeigte, dass es sich nur um mit Chlorid verunreinigtes Ausgangsmaterial handelte.

Die aus den späteren Auskochungen erhaltene Substanz hingegen zeigt die erwartete Zusammensetzung. Sie stellt ein blendend weisses, kleinblättrig krystallinisches Product dar, welches bei 82° erweicht und sintert, und ziemlich scharf bei 87·5° schmilzt. Die Schmelze zeigt beim Erkalten kein Farbenspiel.

Die Analyse gab folgende Werthe:

- I. 0·2156 g Substanz gaben 0·6388 g Kohlensäure und 0·2135 g Wasser.
 II. 0·2227 g gaben 0·6577 g Kohlensäure und 0·2206 g Wasser.
 III. 0·4194 g gaben 0·1520 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C ₂₇ H ₄₅ Cl	C ₂₇ H ₄₅ Cl
C	.80·85	80·54	—	80·49	80·12
H..	.11·00	11·01	—	10·69	11·13
Cl	—	—	8·96	8·82	8·75

Sitosten.

Mauthner und Suida² haben aus dem Cholesterylchlorid durch Reduction mit Natrium in amyalkoholischer Lösung

¹ Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 41.

² Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 87

den zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das von Walitzky¹ aufgefundene Hydrocholesterylen, oder nach der Nomenclatur der erstgenannten Autoren das Cholesten, gewonnen. Es wurde nun auch das Sitosterylchlorid in der von Mauthner und Suida angegebenen Weise der Reduction unterworfen.

2 g Sitosterylchlorid wurden in 60 *cm*³ heissen Amylalkohols gelöst und die Flüssigkeit am Rückflusskühler im Sieden erhalten. In die Lösung wurde hierauf Natrium eingetragen. Die Anfangs gelb werdende Flüssigkeit erscheint gegen Ende der Reaction wieder vollständig farblos. Die noch warme amyalkoholische Lösung wurde dann zweimal mit Wasser durchgeschüttelt, hierauf abgehoben und auf dem Wasserbade verdunstet, wobei ein gelblicher, deutlich krystallinischer Rückstand verbleibt.

Dieser letztere wurde nunmehr mit 95%igem Alkohol eingemalt ausgekocht. Es geht hiebei, ganz wie beim Cholesten, Anfangs ein grösserer, später ein geringerer Theil in Lösung, der beim Erkalten in chlorfreien, sehr schönen, farblosen, breiten Nadeln auskrystallisirt; schliesslich hinterbleibt ein alkoholunlöslicher Rückstand, der in Äther gelöst wird; diese ätherische Lösung liefert auf Zusatz von Alkohol eine neuerliche sehr reine Krystallisation von Sitosten.

Der durch seine ausserordentliche Krystallisationstendenz ausgezeichnete Kohlenwasserstoff zeigt je nach der Art des Erwärmens verschiedene Schmelzpunkte.

Dasselbe Präparat schmolz bei raschem Erwärmen sehr scharf bei 61° bei langsamem Erhitzen nach vorausgehender Erweichung bei 63° und bei äusserst langsamem Erwärmen nach (bei 60° beginnender) Erweichung unscharf bei 67—68°

Es sei hier daran erinnert, dass der Schmelzpunkt des Cholestens bei 89—90° liegt.

Um das Sitosten noch weiter gegenüber dem Cholesten zu charakterisiren, wurde auch sein Drehungsvermögen im Landolt'schen Polarisationsapparate bestimmt. Es ergab sich bei einer Concentration der ätherischen Lösung $c = 3.596$ im

¹ Walitzky, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, IX, 1310.

2 *dm*-Rohr eine Ablenkung der Polarisationssebene nach links um $2 \cdot 79^\circ$. Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D = -38 \cdot 79^\circ$. In annähernd derselben Concentration zeigt das Cholesten eine viel grössere spezifische Rotation: $[\alpha]_D = -56 \cdot 29^\circ$ (Mauthner und Suida).

Eine Elementaranalyse des Sitostens lieferte die nachfolgenden Zahlen:

0·2646 *g* über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·8515 *g* Kohlen- säure und 0·2938 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
	⏟	C ₂₇ H ₄₄	C ₂₇ H ₄₆
C	87·74	88·04	87·57
H.	12·33	11·96	12·43
Zusammen	100·07	100 00	100·00

Die gefundenen Werthe sprechen auch hier zu Gunsten der H₂-ärmeren Formel des Sitostens, beziehungsweise des Sitosterins, während gerade die von Mauthner und Suida für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Cholestens ermittelten Zahlen die einzigen sind, welche ihrer für das Cholesterin angenommenen wasserstoffärmeren Formel ungünstig zu sein scheinen.

Am Sitosten wurde auch noch eine Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin vorgenommen.

- I. 0·1645 *g* Substanz bewirkten in 15 *g* Naphtalin eine Depression des Erstarrungspunktes um $0 \cdot 200^\circ$
- II. 0·2631 *g* Substanz brachten eine solche von $0 \cdot 300^\circ$ hervor.

Daraus das Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	C ₂₇ H ₄₄
383·8	409·2	368

Auch hier ergibt sich, dass dem Sitosten, beziehungsweise dem Sitosterin die einfache Formel zukommt.

Das Sitosten addirt Brom gradeso wie sein zugehöriger Alkohol, das Sitosterin. Da Mauthner und Suida am Cholesten- dibromid die interessante Beobachtung machten, dass dasselbe

in zwei durch Schmelzpunkt und Krystallform verschiedenen Formen auftritt, wurde zur Charakterisirung des Sitosterins auch das Dibromid des Sitostens dargestellt. Wie alle mir bekannt gewordenen Bromadditionsproducte des Sitosterins und seiner Derivate krystallisirt dasselbe unschön, im Gegensatz zu den Dibromiden der Ester des Cholesterins und des Cholestens, welche (theilweise) ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzen.

Sitosten, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde aus der Burette mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff von bekanntem Gehalte versetzt. Die Endreaction tritt recht deutlich ein.

1 g Sitosten verbraucht circa 0·435 g Brom, was der Anlagerung von 2 Atomen Brom entspricht.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung des Reactionsproductes hinterlässt, verdunstet, ein langsam erstarrendes, bräunliches Öl. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt, worauf eine Abscheidung weisslicher mikrokrySTALLINISCHER Massen eintritt. Diese Reinigungsprocedur muss einigemal vorgenommen werden; ein ganz rein weisses Product ist schwer zu erhalten. Eine Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol ist wegen der äusserst geringen Löslichkeit des Präparates in Alkohol undurchführbar.

Die ätherisch-alkoholischen Mutterlaugen, welche von den krystallinischen Massen abgesaugt werden und welche den Mutterlaugen von der Darstellung des β -Cholestendibromids entsprechen, aus denen Mauthner und Suida die derben prismatischen Krystalle des α -Cholestendibromids erhielten, hinterlassen beim Verdunsten kaum einen nennenswerthen Rückstand, höchstens etwas braunen Lack. Es scheint also nur ein Sitostendibromid von geringer Krystallisationsfähigkeit zu existiren, was abermals einen wichtigen Unterschied gegenüber dem Cholesterin bedeutet.

Die weisslichen Massen des Sitostendibromids bestehen der mikroskopischen Untersuchung zu Folge aus Rosetten von flachen breiten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Substanz ist sehr unscharf; sie erweicht bei 70°, wird aber erst bei 105 bis 110° flüssig.

Eine Analyse ergab die erwarteten Resultate:

- I. 0·1815 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4087 g Wasser.
- II. 0·2466 g lieferten 0·1769 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{27}H_{41}Br_2$	$C_{27}H_{16}Br_2$
C	.61·41	—	61·36	61·19
H.	8·34	—	8·33	8·69
Br	—	30·53	30·30	30·12

Hiemit sind die Eigenschaften des Sitosterins und seiner Derivate, soweit sie bisher zu meiner Kenntniss gelangten, erschöpft, und ich will nur noch anhangsweise über eine wahrscheinlich vom Sitosterin verschiedene, dasselbe begleitende Substanz berichten, welche noch nicht Gegenstand eingehenderer Untersuchungen werden konnte.

Para-Sitosterin.

Aus den vereinigten alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Sitosterins wurde durch Abdestilliren des Alkohols in geringen Mengen eine Substanz erhalten, welche nach viermaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol trotz reinweisser Farbe constant den Schmelzpunkt $132\cdot5^\circ$ zeigte, im Übrigen aber dem Sitosterin, beziehungsweise dem Cholesterin äusserlich völlig glich.

Der Körper wurde behufs Reinigung in das Acetat übergeführt und das letztere durch Verseifung mit Natriummethylat zerlegt.

Es resultirte ein blendend weisses Präparat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren dauernd den Schmelzpunkt $127\cdot5^\circ$ (uncorr.) zeigte.

- I. 0·2212 g lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen im Wasserbad-Trockenschranke 0·100 g an Gewicht.
- II. 0·7517 g lufttrockene Substanz verloren unter den gleichen Bedingungen 0·0351 g an Gewicht.

Hieraus der Krystallwassergehalt in 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{27}H_{44}+H_2O$
4·52	4·67	4·47

- I. 0·2112 g entwässerte Substanz lieferten 0·6540 g Kohlensäure und 0·2241 g Wasser.
 II. 0·2416 g wasserfreie Substanz gaben 0·7457 g Kohlensäure und 0·2546 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{27}H_{44}O$
C	84·45	84·22	84·37
H	11·78	11·70	11·46

Wir begegnen nach den Resultaten der vorstehenden Analysen hier abermals einem Körper, für welchen die H_2 -ärmere Formel zutrifft, die Mauthner und Suida dem Cholesterin beilegen, also einem Isomeren des Sitosterins.

Dass es sich nicht um Sitosterin selbst handelt, macht die Bestimmung des Drehungsvermögens der neuen Substanz wahrscheinlich. Bei einer Concentration $c = 2·8664$ zeigte die ätherische Lösung im 2 dm-Rohr eine Rotation der Polarisationsebene nach links um $1·19^\circ$. Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D = -20·8^\circ$. Das Para-Sitosterin dreht also bedeutend schwächer als das Sitosterin.

Das Para-Sitosterylacetat, in der üblichen Weise aus dem Alkohol erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol nicht in Form kleiner Schüppchen, wie das Sitosterylacetat, sondern in langen nadelartigen Blättern. Es zeigt den unscharfen Schmelzpunkt $115-120^\circ$, schmilzt also niedriger als das analoge Derivat des Sitosterins.

Die Elementaranalyse des Acetats, wiewohl sie nicht besonders gut zu der Formel $C_{27}H_{43}O \cdot CH_3CO$ stimmende Werthe lieferte, ergab jedenfalls, dass es sich bei dem Para-Sitosterin um einen einwerthigen Alkohol handelt.

0·1918 g Substanz lieferten 0·5784 g Kohlensäure und 0·1920 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{43}O \cdot CH_3CO$
C	82·24	81·69
H	11 12	10·80

Eine Moleculargewichtsbestimmung des Para-Sitosterylacetates ergab, dass auch dem Para-Sitosterin die einfache Formel zukommt.

- I. 0·1510 g Substanz in 15 g Naphtalin erniedrigten den Erstarrungspunkt um 0·165°
- II. 0·2699 g Substanz bewirkten unter denselben Bedingungen eine Depression von 0·265°.

Daraus das Moleculargewicht:

Gefunden		Berechnet für $C_{27}H_{43}O \cdot CH_3CO$
I.	II.	
427 5	475·3	426

Das Para-Sitosterin enthält eine doppelte Bindung wie Cholesterin und Sitosterin. Eine Schwefelkohlenstoff-Lösung des Körpers absorbierte die berechnete Menge von Brom, welches, in Schwefelkohlenstoff gelöst, aus der Burette zufließen gelassen wurde. Die Reindarstellung des Reactionsproductes musste wegen der geringen verwendeten Menge unterbleiben.

Hingegen wurde das Dibromid des Para-Sitosterylacetates krystallinisch erhalten. 0·5 g Para-Sitosterylacetat verbrauchten circa 0·187 g Brom, d. h. es lagerten sich 2 Atome Brom an das Acetatmolekül an. Die Endreaction war jedoch nicht deutlich erkennbar, da gegen Ende der Bromirung starkes Rauchen auftrat. Es wurde daher mit dem Bromzusatz innegehalten, ohne dass noch deutliche Bromfärbung eingetreten war, um eine Substitution neben der Addition zu vermeiden. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes hinterblieb ein bräunlicher Rückstand, der in Äther gelöst wurde; beim Versetzen der Lösung mit Alkohol entstand sofort eine ziemlich rein weisse mikrokrySTALLINISCHE Fällung. Das Product hat offenbar

eine grössere Krystallisationstendenz als das analoge Präparat aus dem Sitosterin. Unter dem Mikroskop präsentirt es sich, abweichend von dem entsprechenden Derivat des Sitosterins, in der Form von Sphäroiden, die aus Blättern bestehen. Es erweicht bei $104\cdot5^{\circ}$ und schmilzt bei 112°

Die Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0·1470 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte 0·0951 g Bromsilber

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{43}Br_2O \cdot CH_3CO$
Br	<u>27·53</u>	<u>27·30</u>

Es ist nach diesen wenigen über das Para-Sitosterin mitgetheilten Thatsachen wahrscheinlich, dass es einen weiteren dem Cholesterin und Sitosterin isomeren Körper repräsentirt. Ob es ein ständiger oder ein wechselnder Begleiter sowohl des Weizen- als des Roggensitosterins oder nur des einen von beiden ist, kann nicht entschieden werden, da es aus den vereinigten Mutterlaugen von der Sitosterindarstellung gewonnen wurde.

Im Vorstehenden wurde das Sitosterin und Para-Sitosterin hauptsächlich dem thierischen Cholesterin gegenüber charakterisirt, weil die zum Vergleiche mit ihren Derivaten heranzuziehenden Abkömmlinge der Phytosterine noch nicht bekannt sind. Im Nachfolgenden mögen die wenigen bisher bekannt gewordenen Eigenschaften der anderen Phytosterine mit den entsprechenden des Sitosterins und Para-Sitosterins verglichen werden.

Die älteste Angabe über das ubiquitäre Vorkommen von »Cholesterin« in den Pflanzentheilen stammt von Beneke,¹ welcher in »Saaterbsen«, »jungem Grün«, »Samen« etc. eine Substanz fand, die H. Kolbe als Cholesterin identifizierte. Diese sowie zahlreiche weitere Angaben, z. B. die von Ritthausen²

¹ Beneke, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 122, S. 249.

² Ritthausen, Jahresber. über die Fortschr. der Chemie, 1863, S. 544.

über Cholesterin in Weizenkleber, von Hoppe-Seyler¹ über solches in Maiskörnern, von Tschirch² über solches aus Gras sind nur auf die Constatirung des Vorhandenseins von Cholesterin gerichtet und nicht eingehend genug, um zur Differenzirung dieser verschiedenen Phytosterine benützt werden zu können.

Im Nachfolgenden soll auch die grosse Anzahl von Alkoholen ausgeschieden werden, welche entweder ein kleineres Molekül besitzen als das Cholesterin, wie Quebrachol, Cupreol, Cinchol (Hesse³), Cholestol (C. Liebermann,⁴ Hesse⁵), Phaseol, Lupeol (Likiernik⁶), oder ein grösseres wie das Homosterin (Marino-Zuco⁷), oder als zweiwerthige Alkohole fungiren wie das Onocerin (Thoms⁸), kurz es sollen nur die echten Phytosterine berücksichtigt werden, d. h. also jene Körper, welche aller Wahrscheinlichkeit nach dem Gallensterocholesterin isomer sind und wie dieses eine doppelte Bindung und eine Hydroxylgruppe enthalten. Leider sind die meisten Angaben in der Literatur nicht eingehend genug, um über alle diese drei Punkte Aufschluss zu geben. Trotzdem findet sich eine Reihe von wohlcharakterisirten Körpern, welche mit der grössten Wahrscheinlichkeit als echte Phytosterine zu betrachten sind.

Diese sind:

I. Das Phytosterin aus Calabarbohnen (Hesse⁹) aus Colchicumsamen (Paschkis¹⁰), aus *Pisum sativum* (Likiernik¹¹),

Hoppe-Seyler, Medicin.-chem. Untersuch., 1866.

² Tschirch, Verhandlungen der Gesellsch. deutscher Naturf., 66. Versammlung, 1894, 2. Theil, II. Hälfte, S. 385.

³ Hesse, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 211, S. 272, 1882; Bd. 228, S. 291, 1885.

⁴ C. Liebermann, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., Bd. 17, S. 871, Bd. 18, S. 1803.

Hesse, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 234, S. 377.

⁶ Likiernik, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XV, S. 420.

Marino-Zuco, Rendiconti d. accad. d. Lincei, 1889, 5, 1^o Sem., p. 527.

⁸ Thoms, Arch. der Pharm., Bd. 235, 1897.

⁹ Hesse, Liebig's Ann. der Chemie, Bd. 192, S. 175.

¹⁰ Paschkis, Zeitschrift für physiol. Chemie, VIII, 356.

¹¹ Likiernik, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XV, S. 427

ferner das Bohnen-, Wicken-, Erbsencholesterin (Jacobson¹), das Lupinencholesterin (Jacobson,² Schulze und Barbieri³);

II. das Paraphytosterin aus den Samenschalen von *Phaseolus vulgaris* (Likiernik⁴);

III. das Paracholesterin aus *Aethalium septicum* (Reinke und Rodewald⁵);

IV das Caulosterin aus dem hypocotylen Glied der Lupinenkeimlinge (Schulze und Barbieri⁶);

V das Hydrocarotin aus *Daucus carota*, dessen Molekül Anfangs von Husemann⁷ zu klein angenommen wurde ($C_{18}H_{32}O + H_2O$), so dass es nicht zu den echten Phytosterinen zu zählen wäre, welches aber später Arnaud⁸ unter Chevreul's Leitung als Phytosterin erkannte, was Reinitzer⁹ bestätigt;

VI. das Ergosterin aus *Secale cornutum* (Tanret¹⁰);

VII. das Gerstencholesterin (Wallerstein¹¹) und das Sitosterin:

VIII. das Para-Sitosterin.

Die wichtigsten physikalischen Constanten dieser Körper mögen nun zum Zwecke der Vergleichung ihrer Eigenschaften tabellarisch zusammengestellt werden.

¹ Jacobson, *ibid.*, Bd. XIII, S. 32 ff.

² L. c.

³ Schulze und Barbieri, *Journal für prakt. Chemie. Neue Folge*, Bd. 25, S. 159.

⁴ Likiernik, l. c. S. 430.

⁵ Reinke und Rodewald, *Liebig's Ann.*, Bd. 207, S. 229.

⁶ Schulze und Barbieri, l. c. S. 165.

Husemann, *Liebig's Ann. der Chemie*, Bd. 117, S. 200.

⁸ Arnaud, *Comptes-rend.*, Bd. 103, S. 1319.

⁹ Reinitzer, *Monatshefte für Chemie*, Bd. VII, S. 597

¹⁰ Tanret *Annales de chim. et de phys.*, [6], Bd. 20, S. 289.

Wallerstein, *Forschungsber. der freien Vereinig. bayer. Vertret. der Chemie*, III. Jahrg., Heft 12.

Übersichtstabelle über die Phytosterine.

Name der Substanz	Schmelzpunkt	Krystallform	$[\alpha]_D$	Schmelzpunkt	Krystallform	Schmelzpunkt	Krystallform
	der Grundsubstanz			des Acetates		des Benzoats	
Phytosterin Hesse	132—133°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—34·2° in Chloroform	120°	Aus Alkohol in kleinen Blättchen	—	—
Phytosterin Paschkis	133°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—32·7° in Chloroform	—	—	—	—
Bohnencholesterin Jacobson	131·5 bis 132·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—32 39° —31·95°	125—126°	Aus Alkohol in langen Nadeln	144—145°	Oblonge rectanguläre Blätter
Wickencholesterin Jacobson	134—135°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—31·94° —32·6° —32·27°	119—120°	Aus Alkohol in langen Nadeln	147°	Oblonge rectanguläre Blätter
Erbsencholesterin Jacobson	132—133°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—30·53° —30 41°	117—118°	Aus Alkohol in langen Nadeln	145—146°	Oblonge rectanguläre Blätter
Lupinencholesterin Jacobson	135·5 bis 136·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—33·43° —32·95°	124—125°	Aus Alkohol in langen Nadeln	144—145°	Oblonge rectanguläre Blätter
Lupinenphytosterin Schulze und Barbieri	136—137°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—36·4° in Chloroform	—	—	—	Oblonge rectanguläre Blätter

Phytosterin aus <i>Pisum sativum</i> Likiernik	135°	—	—	120°	—	145°	—
Paraphytosterin Likiernik	149—150°	Aus Alkohol in cholesterinartigen Blättern	—44·1°	—	—	142—143°	Aus Äther in matten dünnen Prismen
Paracholesterin Reinke und Rodewald	134 bis 134·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	28·88° —27·24°	—	—	127—128°	Dünne, oblonge, rechteckige Blättchen
Caulosterin Schulze und Barbieri	158—159°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—49·6° in CHCl ₃	—	—	145°	Oblong rechteckige Blätter
Hydrocarotin Arnaud	136·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—35·0°	—	—	—	—
Hydrocarotin Reinitzer	137·4° (uncorr.), 138·2° (corr.)	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—37·4°	127·6°	Kleine Schüppchen	144—145°	Quadratische dicke Täfelchen wie beim thierischen Cholesterin
Ergosterin Tanret	154°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—114°	169—176°	Blätter	—	—
Gerstencholesterin Wallerstein	137—138°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—	—	—	—	—
Sitosterin Burián	137·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—26·87° —26·55°	127·5°	Kleine Schüppchen	145·5°	Oblong rechteckige Blätter
Para-Sitosterin Burián	127·5°	Aus Alkohol in Blättern, aus Äther in Nadeln	—20·8°	115—120°	Lange nadelartige Blätter	—	—

Diese Tabelle ergibt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass das Sitosterin von allen anderen Phytosterinen verschieden ist, ausgenommen vielleicht das allerdings nicht genügend charakterisirte Gerstencholesterin Wallerstein's. Das Hydrocarotin, dessen Schmelzpunkt ebenso wie der seines Acetates mit dem des Sitosterins, beziehungsweise des Sitosterylacetates übereinstimmt,¹ unterscheidet sich von dem Sitosterin durch sein Drehungsvermögen und durch die Krystallform seines Benzoates.

Das Para-Sitosterin, welches den niedrigsten Schmelzpunkt aller bisher bekannten Cholesterine zeigt (mit Ausnahme des Koprosterins von Bondzyński und Humnicki,² das mangels doppelter Bindung nicht zu den eigentlichen Cholesterinen zählt), scheint gleichfalls ein chemisches Individuum zu sein; obzwar seine zureichende Charakterisirung noch aussteht, scheint diese Ansicht bezüglich des Para-Sitosterins doch mindestens ebenso gut fundirt, wie bezüglich der meisten übrigen Phytosterine, welche bisher gleichfalls nicht ausreichend scharf individualisirt erscheinen.

¹ Das Übereinstimmen der Schmelzpunkte der Benzoate ist in der Cholesteringruppe nicht charakteristisch.

² Bondzyński und Humnicki, Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. XXXII, S. 396.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [106_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Burian [Burián] Richard

Artikel/Article: [Über Sitosterin \(Ein Beitrag zur Kenntniss der Phytosterine\). 549-572](#)