

Sterine niederer Meerestiere. I

Von

Michael Deffner

(Aus dem Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“
Abt. f. Org. Chemie u. Biochemie, Piräus, Griechenland)

(Der Schriftleitung zugegangen am 22. Januar 1943)

Ich habe mich mit der Untersuchung der Sterine niederer Meerestiere beschäftigt. Aus äußeren Gründen muß ich die Versuche auf längere Zeit unterbrechen, darum erfolgt schon jetzt die Veröffentlichung.

1. Das Sterin der *Sepia officinalis*.

Aus 11 Exemplaren vom Gesamtgewicht von 5 kg wurden 310 g Leber gewonnen und aus dieser 17,3 g Fett erhalten, daraus Unverseifbares 2,6 g. Aus der petrolätherischen Lösung wurde auf Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Im Filtrat 41,7 mg (Kohlenwasserstoff).

Die Al_2O_3 -Säule wurde in 3 Zonen geteilt und aus diesen das Sterin mit Benzol-Methanol eluiert:

Zone 1. Sterin 0,565 g. Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Methanol Schmelzp. 146—147°.

Zone 2. Sterin 1,070 g. Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Methanol Schmelzp. 146°.

Zone 3. Sterin 0,132 g. Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Methanol Schmelzp. 144°.

Es wurden von dem Sterin der beiden ersten Zonen je das Sterinacetat (Schmelzp. 113—114°), das Sterin-acetat-dibromid (Schmelzp. 118—119°), das Sterin-dibromid (Schmelz. 121,5 bis 122°) dargestellt. Die analogen Derivate aus Cholesterin zeigten bei den Mischschmelzbestimmungen keine Depression.

Das Sterin der *Sepia* ist also das Cholesterin.

2. *Phallusia mammilata*.

Aus 19 Exemplaren wurden 170 g Verdauungsorgane erhalten. Davon 1,53 g Fett. Ich konnte im Unverseifbaren mit Sicherheit kein Sterin sowie auch keine Gallensäure nachweisen.

3. Das Sterin der *Anemonia sulcata*, Actiniasterin.

Aus dem Fett von Seeanemonen (*Anemonia sulcata*) wurde von E. Klenk und W. Diebold¹⁾ ein neues Sterin, das Actiniasterin, erhalten. R. Sonderhoff, München, der sich mit dem Gift der Seeanemonen²⁾ beschäftigt hatte, stellte mir Versuchsmaterial und einige vorläufige Ergebnisse zur Verfügung. Da die Befunde von E. Klenk und W. Diebold nach einer Anmerkung in ihrer Mitteilung noch der Ergänzung bedurften, habe ich mich mit diesem Sterin beschäftigt.

Bei der Titration mit Pyridinsulfatbromid nach Rosemund und Kuhnhenh wird nicht die theoretisch erforderliche Menge Brom aufgenommen. Auch bei der katalytischen Hydrierung werden etwa 1,5 Doppelbindungen erfaßt und nur mit Benzoesäure werden 1,8—1,9 Atome Sauerstoff aufgenommen. Es wäre daher anzunehmen, daß es sich nicht um ein einheitliches Sterin handelt, sondern um ein Gemisch von Actiniasterin und anderen Sterinen, eventuell mit Cholesterin, das aus der Nahrung stammen könnte, da die Seeanemonen Fleischfresser sind. Ich versuchte, durch Adsorptionsanalyse die verschiedenen Sterine zu trennen.

Das aus 170 g Fett erhaltene Unverseifbare wurde aus petrolätherischer Lösung mit 400 g Al_2O_3 chromatographiert und die Al_2O_3 -Säule geteilt. Das Sterin jeder Zone wurde mit Benzol-Methanol eluiert und aus dem Sterin das Acetat hergestellt und die Doppelbindungen durch katalytische Hydrierung des Sterinacetats bestimmt.

Zone 1. Sterin 1,09 g, Schmelzp. 143—144°. Acetat: Schmelzp. 122 bis 123,5°. Katalytische Hydrierung: 1,42 Mol Wasserstoff aufgenommen. Hydroacetat: Schmelzp. 122—123°.

Zone 2. Sterin 2,80 g, Schmelzp. 141—143°. Acetat: Schmelzp. 122 bis 123°. Katalytische Hydrierung: 1,43 Mol Wasserstoff aufgenommen. Hydroacetat: Schmelzp. 122—123°.

Zone 3. Sterin 0,72 g, Schmelzp. 141—142°.

Zone 4. Sterin 1,56 g, Schmelzp. 142°.

Zone 5. Sterin 3,58 g, Schmelzp. 143°. Acetat: Schmelzp. 124—125°. Katalytische Hydrierung: 1,49 Mol Wasserstoff aufgenommen. Hydroacetat: Schmelzp. 124—126°.

Zone 6. 6,1 g erhalten. Es wurde in Petroläther gelöst und nochmals durch 100 g Al_2O_3 adsorbiert.

Zone 6 I. Sterin 0,60 g, Schmelzp. 137—139°. Acetat: Schmelzp. 127 bis 130°. Umkrystallisierung (Methanol): Schmelzp. 130—131°. Katalytische Hydrierung: 1,3 Mol Wasserstoff aufgenommen.

¹⁾ Diese Z. 236, 141 (1935).

²⁾ Liebigs Ann. 525, 138 (1936).

Zone 6 II. Gab noch Liebermann-Reaktion; im Hochvakuum destilliert. Destillat 1,24 g vom Schmelzp. 48,5—50°. Wachsalkohol (C = 79,64%, H = 14,19%). Destillationsrückstand aus Methanol umkrystallisiert: 84 mg, Schmelzp. 155—157°. Acetat umkrystallisiert: Schmelzp. 106—107°.

Zone 6 III. Keine Liebermann-Reaktion. Hochvakuumdestillation bei 0,01 mm konstant zwischen 123—126° destilliert. Salbenartige Konsistenz, 1,35 g. Wachsalkohol (C = 80,37%, H = 13,67%).

Zone 7. Hellgelbes Öl. Hochvakuumdestillation. Wachsalkohol (C = 80,87%, H = 13,04%). Mol.-Gew. berechnet aus Sauerstoffgehalt (1 Atom Sauerstoff) 262, aus Wasserstoffaufnahme (1 Doppelbindung) Mol.-Gew. 248. Vermutlich $C_{18}H_{34}O$ von Mol.-Gew. 268 (C = 80,6%, H = 13,43%).

Zone 8. Etwa 50—100 mg salbenartiger Konsistenz.

Filtrat. Im Hochvakuum destilliert. Destillat aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 56—60°. Nach der zweiten Umkrystallisierung Schmelzp. 64 bis 65°. Kohlenwasserstoff (C = 85,04%, H = 14,64%). Mol.-Gew.-Bestimmung nach K. Rast 370.

Das Sterin der Zonen 1—5 (9,75 g), das Actiniasterin, hat die Formel $C_{27}H_{44}O$, wie aus den Analysendaten des Sterins vom Schmelzp. 145,5° (C = 83,7%, H = 11,67%), des Hydroacetats und der Acetylbestimmung des Hydroacetats, die mit denen von Klenk und Diebold (a. a. O.) übereinstimmen, hervorgeht. Das Sterin der Zone 6 I enthält vielleicht ein dem Clionasterin³⁾ (Schmelzp. 137—138°, Acetat Schmelzp. 134—135°) ähnliches Sterin $C_{27}H_{46}O$.

Aber auch das Sterin der Zonen 1—5, das Actiniasterin, scheint nicht einheitlich zu sein, da durch katalytische Hydrierung der Acetate nur etwa 1,5 Doppelbindungen erfaßt werden. Auch bei der Titration des Acetats vom Sterin der Zone 5 mit Brom-Chloroformlösung wurden nur 1,68 Doppelbindungen bestimmt. Es wurde daher versucht, die verschiedenen eventuell vorhandenen Sterine durch fraktionierte Krystallisation der Acetatbromide zu trennen.

1,3 g Acetatbromid (Schmelzp. 118—119°) wurden in 3 ccm Chloroform gelöst und durch Hinzufügen von 5 ccm Essigester und 80 ccm Methanol, 0,58 g des Acetatbromids vom Schmelzp. 119—120°, gefällt. Durch geringes Eindampfen der Lösung wurden noch 0,61 g erhalten vom Schmelzp. 118 bis 119°. Diese Fraktionierung wurde nochmals wiederholt, und schließlich habe ich Fraktionen erhalten, die, wie aus den Analysendaten der Brombestimmung hervorgeht, an Tetra- bzw. Dibromid angereichert waren. Ich habe eine Fraktion eines Bromids erhalten mit 30,66% Brom. Berechnet für $C_{29}H_{46}O_2Br_4$ 42,86% und für $C_{29}H_{48}O_2Br_2$ 27,18%. Aus den Bromiden wurden durch

³⁾ Dorée, Biochemic. J. 4, 92 (1909).

2stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit Zinkstaub in Essigsäure und Methanol die Acetate und daraus durch Verseifen die Sterine erhalten.

Eine Trennung der beiden Sterine ist mir nicht gelungen, da ich nicht genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung habe und zur Zeit keins beschaffen kann. Durch meine Versuche ist es aber sicher geworden, daß das Actiniasterin von Klenk und Diebold nicht einheitlich war. Bei den Seeanemonen kommen mindestens 2 Sterine vor, eins mit zwei hydrierbaren Doppelbindungen, für das der Name Actiniasterin beibehalten werden soll, und eins mit nur einer hydrierbaren Doppelbindung. Ob Cholesterin vorkommt, kann man nicht mit Sicherheit sagen.
