

364. Karl Hugo Bauer und Lothar Seber: Über die unverseifbaren Bestandteile des Kakaokeimöles.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 16. September 1938.)

Die Keimlinge aus den Samen von *Theobroma cacao* Linné enthalten in geringer Menge (3—4%) ein dickflüssiges, tiefgelbes bis orangegelbes Öl, das einen sehr hohen Gehalt an Unverseifbarem besitzt (Mittel von 7 versch. Proben 12%). Nachdem wir eine größere Menge des rein recht schwer zugänglichen Keimöles gewonnen hatten, über dessen Fettsäuren wir an anderer Stelle berichtet haben, konnten wir auch das Unverseifbare näher untersuchen.

Über die Zusammensetzung des Unverseifbaren des Kakaokeimöles ist bis jetzt noch nichts bekannt geworden. Der eine von uns fand gemeinsam mit K. H. Wagner²⁾ im Keimöl einen Vitamin-A-Gehalt von 825—1400 internationalen Einheiten. Diese Menge entspricht etwa dem Gehalt einer Durchschnittsbutter.

Das aus dem verseiften Keimöl mit Petroläther extrahierte Unverseifbare bildet eine gelbe Masse von sehr aromatischem Geruch, die die normalen Sterinreaktionen sehr deutlich gibt. Nach längerem Stehenlassen, besonders schnell unter der Einwirkung ultravioletten Lichtes, färbt sie sich deutlich dunkler.

Das Unverseifbare besitzt eine relativ hohe Jodzahl (90.3 u. 95.6, Kaufmann bei zwei versch. Proben), enthält also stark ungesättigte Verbindungen. So ist trotz des erheblichen Vitamin-A-Gehaltes des Keimöles, dessen chemischer Nachweis durch die Reaktion von Carr und Price nicht möglich, da die Reaktion durch die vorhandenen ungesättigten Substanzen gestört wird.

Das Unverseifbare wurde durch Digerieren mit eiskaltem Petroläther in einen festen Anteil (etwa 50% des Unvers.), der nach unseren Untersuchungen aus Phytosterinen besteht, und in einen flüssigen Anteil zerlegt, der ein braungelbes, viscoses Öl bildet.

Der flüssige Anteil des Unverseifbaren (22.5 g), aus dem durch KrySTALLISATION nichts mehr zu gewinnen war, wurde in 500 ccm Petroläther (Sdp. 40—60°) gelöst und an standardisiertem Aluminiumoxyd (Säule 25×4) chromatographiert. Durch Nachwaschen mit 1500 ccm desselben Lösungsmittels wurde das Chromatogramm entwickelt, das aus zahlreichen, scharf voneinander abgesetzten, verschiedenfarbigen Zonen bestand (gelb, orange, bräunlich, grüngrau). Das ablaufende Filtrat blieb lange Zeit farblos und färbte sich erst gegen Ende des Versuches gelb (Wechsel der Vorlage).

Aus dem oberen Viertel der Säule, das eine breite, gelbe Zone bildete, wurden durch Elution mit methanolhaltigem Äther normale Phytosterine (2.2 g) gewonnen. Die gelbfärbte Substanz war irreversibel adsorbiert.

Die aus den unteren Teilen der Säule durch Elution mit methanolhaltigem Äther erhaltenen Krystallisate waren von amorphen, braunen Substanzen begleitet, die durch mehrmalige Wiederholung der Adsorption zum größten Teil entfernt werden konnten. Durch Umkrystallisieren aus Methanol wurde

¹⁾ K. H. Bauer u. L. Seber, *Fette u. Seifen* **45**, 293 [1938].

²⁾ K. H. Wagner u. L. Seber, *Tierernährung* **10**, 261 [1938].

ein darin schwerer löslicher Körper von sehr unscharfem Schmelzpunkt abgeschieden, der offensichtlich ein Gemisch darstellte und mit Digitonin keine Fällung gab. Die Mutterlauge der Krystallisation erstarrte nach dem Einengen zu einer steifen, durchscheinenden Gallerte, die nach mehrstündigem Stehenlassen in Form langer verzweigter Büschel zu krystallisieren begann. Die auskrystallisierte Substanz gab mit Digitonin eine Fällung und wurde über ihr Digitonid weiter gereinigt. Sie erwies sich als einwertiger Alkohol mit mindestens einer Doppelbindung. Nach der Elementarzusammensetzung der Verbindung und ihres Acetates besitzt sie die Formel $C_{30}H_{50}O$. Aus Methanol glänzende Blättchen. Schmp. 113—114°. Ausb. 20 mg.

4.048 mg Subst. : 12.520 mg CO_2 , 4.330 mg H_2O .

$C_{30}H_{50}O$. Ber. C 84.42, H 11.82. Gef. C 84.33, H 11.97.

Acetat aus Äthanol schöne, seidengänzende Blättchen. Schmp. 113—115°. Ausb. 50 mg.

4.029 mg Subst. : 12.070 mg CO_2 , 3.980 mg H_2O .

$C_{32}H_{52}O$. Ber. C 81.98, H 11.20. Gef. C 81.68, H 11.05.

Die Verbindung weist in ihren Eigenschaften mit dem von P. Karrer und H. Salomon³⁾ im unverseifbaren Anteil des Weizenkeimöles aufgefundenen α -Tritisterin große Ähnlichkeit auf. Wir nennen sie deshalb α -Theosterin (von Theobroma cacao). Nach unseren Untersuchungen scheint das α -Theosterin mit dem α -Tritisterin aber nicht identisch zu sein, da es (ebenso wie das Acetat) einen von diesem verschiedenen Schmelzpunkt besitzt und bei der Farbreaktion eine von der des α -Tritisterins abweichende Färbung gibt.

Das α -Theosterin scheidet sich auch in gereinigter Form, wie das α -Tritisterin aus Aceton-Methanol, zunächst in Form einer steifen, farblosen Gallerte ab, die nach einiger Zeit in Form langer, verzweigter Büschel zu krystallisieren beginnt. Mit Digitonin gibt es eine Fällung, die in ihren Eigenschaften den Tritisterindigitoniden von Karrer und Salomon ebenfalls sehr ähnlich ist. Schmp. des Digitonides 222—224° (Zers.). Gleichmäßige Körnchen ohne krystalline Struktur.

Das α -Theosterin gibt die für die Phytosterine im allgemeinen charakteristische Liebermannsche Reaktion nicht. Wie das α -Tritisterin zeigt es dabei eine rasch von Gelb in Blutrot und dann mehr in Bräunlich übergehende Färbung.

Auch die Farbreaktion von Salkowski fällt mit dem α -Theosterin abweichend aus. Während bei den bekannten Phytosterinen dabei eine intensive Rotfärbung der Chloroformschicht beobachtet wird, tritt bei dem α -Theosterin eine Gelbfärbung und dann (5 Min.) eine tiefrote Verfärbung der Schwefelsäureschicht ein, während die darüber befindliche Chloroformschicht nur gelblich gefärbt wird. Es handelt sich hier also um eine Art der „umgekehrten“ Salkowskischen Reaktion, wie sie auch das Ergosterin gibt. Das α -Tritisterin gibt nach Salkowski allerdings eine von der des α -Theosterins abweichende Farbreaktion.

Aus dem farblosen Filtrat der chromatographischen Adsorption, das schon im Tageslichte deutlich blau fluorescierte, gewannen wir durch Entfernen des Lösungsmittels ein gelblich gefärbtes Öl, das durch nochmalige

³⁾ Helv. chim. Acta **20**, 424 [1937].

Adsorption an standardisiertem Aluminiumoxyd fast farblos erhalten werden konnte und aus einem Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe bestand. Ausb. 1.4 g. Nach einigem Stehenlassen schieden sich aus dem Öl in geringer Menge feste Kohlenwasserstoffe ab. Diese ließen sich aus der ätherischen Lösung bei -10° durch Zugabe von Methanol abtrennen. Ausb. 0.082 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bzw. Aceton-Benzol besaßen sie den Schmelzpunkt des *n*-Nonakosans. Schmp. $63.5-63.7^{\circ}$. Weiche, weiße Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Äther. Keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan, keine Bromaufnahme in Chloroform.

4.206 mg Subst.: 13.140 mg CO_2 , 5.400 mg H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}$. Ber. C 85.20, H 14.80. Gef. C 85.21, H 14.36.

Aus dem bei der Abscheidung der festen Kohlenwasserstoffe erhaltenen Filtrat wurden die flüssigen Kohlenwasserstoffe als fast farbloses, bereits im Tageslicht deutlich blau fluoreszierendes Öl gewonnen, das mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung gab. Ausb. 1.2 g. Jodzahl nach Kaufmann 34.3. Brechung (20°) 1.4912. Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse ist die Formel $(\text{C}_7\text{H}_{12})_n$ anzunehmen, das Molekulargewicht (265) entspricht ungefähr der Formel $(\text{C}_7\text{H}_{12})_3$.

3.950 mg Subst.: 12.660 mg CO_2 , 4.380 mg H_2O .

$(\text{C}_7\text{H}_{12})_n$. Ber. C 87.41, H 12.59. Gef. C 87.42, H 12.41.

Wahrscheinlich liegt hier ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe vor. Die Zusammensetzung und der hohe Siedepunkt (über $335^{\circ}/760$ mm) lassen auf ein Gemenge höhermolekularer Terpenkohlenwasserstoffe schließen. Im Zusammenhang damit ist eine Untersuchung von A. R. Moss⁴⁾ zu erwähnen, der aus dem Unverseifbaren des Bananenöls durch Adsorption an Aluminiumoxyd gleichfalls flüssige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe isolierte.

Die festen Anteile des Unverseifbaren (21.5 g) wurden mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise acetyliert und die Acetate in ätherischer Lösung nach der Vorschrift von A. Windaus und A. Hauth⁵⁾ bromiert. Der Niederschlag von Stigmasterinacetat-tetrabromid trat jedoch nicht im Verlauf einiger Stunden, sondern erst nach 2-tägigem Stehenlassen des Bromierungsgemisches bei 0° auf. Ausb. 0.7 g. Entgegen verschiedenen Angaben des Schrifttums erwies sich Alkohol-Chloroform zum Umkrystallisieren des Bromids als ungeeignet, da eine erhebliche Zersetzung dabei auftrat. Wir verwendeten deshalb Äther zum Umkrystallisieren des Stigmasterinacetat-tetrabromides. Farblose, glänzende vier- und sechseckige Blättchen. Schmp. $202-203^{\circ}$ (korr., Zers.).

4.256 mg Subst.: 7.520 mg CO_2 , 2.390 mg H_2O . — 7.025 mg Subst.: 6.895 mg AgBr.

$\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. C 48.06, H 6.51, Br 41.29. Gef. C 48.18, H 6.28, Br 41.78.

Das Stigmasterinacetat-tetrabromid wurde mit Eisessig und Zinkstaub entbromt und das erhaltene Stigmasterinacetat aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 141° . Seidenglänzende Blättchen.

Eine geringe Menge des Stigmasterinacetats wurde mit alkohol. Kalilauge verseift und das freie Stigmasterin aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. $169-170^{\circ}$. Glänzende Blättchen. Mischschmelzpunkt mit käuflichem Stigmasterin keine Depression.

⁴⁾ Analyst **62**, 32 [1937] (C. **1937** II, 1475).

⁵⁾ B. **39**, 4378 [1906].

Aus dem Filtrat des Stigmasterinacetat-tetrabromids wurde das Sitosterinacetat-dibromid durch Zusatz von 50-proz. Alkohol ausgeschieden und zur Reinigung mehrmals aus Äther ausgefroren. Ausb. 3 g. Schmp. 123° (Zers.). Rundliche, fast weiße Körnchen ohne erkennbare Krystallform.

Das Sitosterinacetat-dibromid wurde mit Eisessig und Zinkstaub entbromt und das erhaltene Sitosterinacetat mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 1 g. Schmp. 122—124°. Glänzende Blättchen.

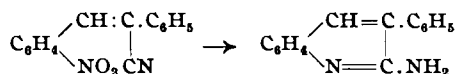
Eine geringe Menge des Sitosterinacetates wurde mit alkohol. Kalilauge verseift und das freie Sitosterin mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 135.8—136.8°. Glänzende Blättchen.

Der niedrige Schmelzpunkt des Sitosterinacetates läßt gemäß H. Sandqvist und W. Hök⁶⁾ den Schluß zu, daß in dem Sitosteringemisch hauptsächlich α - und β -Sitosterin vorliegen.

365. Karl Hugo Bauer: Über die katalytische Reduktion von *o*-Nitro-zimtsäure-nitrilen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 16. September 1938.)

R. Pschorr¹⁾ hat gefunden, daß das *o*-Nitro- α -phenyl-zimtsäure-nitril bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure nicht das erwartete *o*-Amino- α -phenyl-zimtsäure-nitril, sondern unter Ringschluß das α -Amino- β -phenyl-chinolin liefert.



Gelegentlich einer anderen Untersuchung habe ich versucht, das *o*-Nitro- α -phenyl-zimtsäure-nitril nicht mit Zinn und Salzsäure, sondern mit Eisen und Eisessig zu reduzieren, bin aber zu demselben Ergebnis gelangt. Als ich jedoch diese Verbindung katalytisch mit Palladium als Katalysator reduzierte, erhielt ich eine Verbindung, die nach der Analyse ein Sauerstoffatom mehr enthält als das α -Amino- β -phenyl-chinolin. Es lag daher der Gedanke nahe, daß die Reduktion der NO₂-Gruppe nur bis zur NHOH-Gruppe geführt hat. Versuche, die NHOH-Gruppe nachzuweisen, schlugen fehl; da ich aber gefunden habe, daß bei der weiteren Reduktion des erhaltenen Produktes mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinn und Salzsäure das α -Amino- β -phenyl-chinolin entsteht, ist auch die Formel eines *N*-Oxy- α -amino- β -phenyl-chinolins in Betracht zu ziehen.

Diese Verbindung kann dadurch entstanden sein, daß die bei der katalytischen Reduktion entstandene Hydroxylaminogruppe sich mit der CN-Gruppe in folgender Weise umlagert:

⁶⁾ Svensk kem. Tidskr. **42**, 106 [1930]; s. auch H. Sandqvist u. E. Bengtsson, B. **64**, 2167 [1931].

¹⁾ B. **32**, 3399 [1899].