

## 72. Über nichtalkaloidische Inhaltsstoffe der Mandragorawurzel

von H. Staub.

(15. IV. 42.)

Bei Vorbehandlung der für die Alkaloiddarstellung bestimmten Wurzel von *Mandragora autumnalis* Spr. mit Petroläther wurden beträchtliche Mengen eines fetten Öles erhalten. Bekanntlich können wenig oder nicht wirksame Bestandteile eines galenischen Drogenpräparates, wie Lipoide, Sterine und Saponine, die pharmakologische Wirkung der aktiven Inhaltsstoffe modifizieren, so dass es angezeigt schien, die nichtalkaloidischen Begleitstoffe unserer Wurzel zu isolieren und zu identifizieren, wobei von vornherein auf genaue quantitative Bestimmungen verzichtet wurde. In Erweiterung dieser Aufgabe wurden auch die bei der Alkaloidgewinnung abfallenden alkalischen und Chloroformlösungen sowie der Alkoholauszug der von Fett und Alkaloiden befreiten Droge in die Untersuchung miteinbezogen.

Die Prüfung des fetten Öles der *Mandragora* war auch vom rein phytochemischen Standpunkt aus wünschenswert, sind doch, trotzdem bis jetzt das Vorhandensein von Fetten in unterirdischen Speicherorganen zahlreicher Pflanzen festgestellt worden ist, diese Wurzelfette und -waxe im Verhältnis zu den fetten Ölen oberirdischer Pflanzenteile nur sehr beschränkt auf ihre Bestandteile hin erforscht worden. So finden wir bei *Czapek*<sup>1)</sup> nur 16, bei *Halden* und *Grün*<sup>2)</sup> auch nur 27 Wurzeln, Knollen oder Rhizome hinsichtlich der Zusammensetzung ihrer Fette untersucht und seit 1929 ist diese Zahl nur um Weniges vermehrt worden. Über die funktionelle Bedeutung dieser anscheinend den Samenölen recht ähnlich aufgebauten Wurzelfette im Haushalt der Pflanze haben wir keine Kenntnisse; sie spielen wohl die in ihrer Wichtigkeit gegenüber den viel grösseren Mengen an gespeicherten Kohlenhydraten zurücktretende Rolle von Reservestoffen, auch dann, wenn man — wie bei den Achsenorganen der Holzgewächse — eine vegetationsbedingte Teilumwandlung der Kohlenhydratreserve in Fett annehmen wollte.

Um solche, die Biochemie der Pflanze berührende Fragen beantworten zu können, müssten die Fette aus unter- und oberirdischen Teilen der gleichen Pflanze miteinander verglichen werden können; aber bei den hier allein interessierenden Fetten der Solanaceen lassen sich keine solchen direkt miteinander vergleichbaren Angaben finden.

<sup>1)</sup> Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen, Jena 1913, Bd. 1, S. 748.

<sup>2)</sup> W. Halden und A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1929, Bd. 2.

Einerseits liegen nur Studien über die mehr oder weniger genau charakterisierten Samenöle von *Atropa Belladonna*<sup>1)</sup>, *Hyoscyamus niger*<sup>2)</sup>, *Datura Stramonium*<sup>3)</sup>, *Datura alba*<sup>4)</sup>, *Datura Metel*<sup>5)</sup> und *Scopolia carniolica*<sup>6)</sup> vor, andererseits sind mit Ausnahme der Untersuchungen der Bestandteile der Mandragorawurzel durch *Wentzel*<sup>7)</sup>, der Wurzel von *Scopolia carniolica*<sup>6)</sup> und von *Withania somnifera*<sup>8)</sup> keine Analysen der auch in einigen *Solanum*arten<sup>9)</sup> nachgewiesenen Fette vorhanden.

Aus der beim Stehen des Petrolätherextraktes abgeschiedenen Masse isolierte *Wentzel* kleine Mengen einer in Alkohol schwer löslichen sterinartigen Substanz  $C_{14}H_{26}O_2$  vom Smp. 297° in Drusen weisser Krystalle, aus dem Dampfdestillat der Verseifung einen nicht krystallisierenden Alkohol  $C_{22}H_{40}O_2$  (Sdp.<sub>16 mm</sub> 150—170°,  $d_{15}$  0,8948), der *Fehling*'sche Lösung nicht reduzierte, weder Aldehyd- und Ketonreaktion noch Benzoyl- oder Acetyl-derivate gab und durch alkalische Permanganatlösung zur über das Silbersalz charakterisierten Myristinsäure (Smp. 54°) oxydiert wurde. Da er aus dem Destillationsrückstand über die ausgesalzene Natronseife ebenfalls Myristinsäure erhielt, nahm er einen gewissen genetischen Zusammenhang zwischen ihr und dem „aromatischen“ Alkohol an. Weiter isolierte er aus dem Ätherauszug der Droge Chrysatropasäure (Smp. 203°) und bestimmte im wässrigen Extrakt 4,3% Glykose, die er als Phenylsazon (Smp. 203°) identifizierte.

Das von uns durch zweimaliges 12-stündiges Schütteln der feingemahlener Mandragorawurzel mit Petroläther bei Zimmertemperatur und Wegdampfen des Lösungsmittels im Vakuum in einer Menge von 0,6% der Droge erhaltene grünbraune, eigentümlich riechende fette Öl zeigte bei zwei zeitlich auseinanderliegenden Drogenlieferungen die Jodzahlen (*Wijs*) 67,84 und 70,66, somit Werte, die den meisten der wenig zahlreichen darauf geprüften Wurzelöle (*Cyperus esculentus* 62,4 und 76,5, *Pinellia tuberifera* 80,9, *Polygala Senega* 81,6—82, *Aspidium filix mas* 85,4 (*Hübl*), *Phytolacca americana* 69,14, *Aristolochia Siphon* 103—105) entsprechen. Die Ausbeute an fettem Öl ist relativ niedrig gegenüber 3,4% bei *Aspidium athamanticum*, 4% bei *Aristolochia Siphon*, 4,6% bei Senegawurzel oder gar 20—28% bei Erdmandeln; doch dürfte dies mit der Extraktionsart in Zusammen-

<sup>1)</sup> *A. Ferencz*, Pharm. Post **51**, 761 (1918).

<sup>2)</sup> *J. A. Mjoen*, Arch. Pharm. **234**, 286 (1896) (ält. Liter.); *E. Bureš* und *A. Kracik*, Casop. Ceskoslov. Lekar. **8**, 183 (1928).

<sup>3)</sup> *H. Meyer* und *R. Beer*, M. **33**, 311 (1912).

<sup>4)</sup> *H. Dieterle*, Arch. Pharm. **264**, 140 (1926).

<sup>5)</sup> *Suzzi*, I semioleosi e gli olii, Milano 1906.

<sup>6)</sup> *W. R. Dunstan* und *A. E. Chaston*, Pharm. J. **1889**, 461.

<sup>7)</sup> *M. Wentzel*, Über die chem. Bestandteile der Mandragorawurzel. Diss. Berlin 1900, S. 24—29.

<sup>8)</sup> *Fr. B. Power* und *A. H. Salway*, Soc. **99**, 490 (1911); *D. N. Majumdar* und *P. C. Guha*, J. Indian Inst. Sci. [A] **16**, 29 (1933).

<sup>9)</sup> *H. Eichhorn*, Pogg. Ann. **87**, 227 (1852); *Th. Peckolt*, Ber. pharm. Ges. **19**, 180 (1909) u. and.

hang stehen, da kalter Petroläther wenig harzartige Bestandteile aufnimmt, die z. B. bei der Senegawurzel bis zu 12,5% des Öles ausmachen<sup>1)</sup>. Mit gleicher Methodik wurden denn auch in der Phytolaccawurzel nur 0,44% fettes Öl gefunden. Da wir über die Einsammelungszeit der Droge, d. h. über deren Vegetationsstadium, keine Angaben erhalten konnten, wurden mit Ausnahme von zwei abnorm rot- und orangegefärbten Ölproben, in welchen chromatographisch ergebnislos nach Farbstoffen (Carotin) gefahndet wurde, alle Petrolätherauszüge gemeinsam verarbeitet.

In der nach einigem Stehen des Öles abgeschiedenen wachsartigen Masse A konnte die von *Wentzel* beschriebene sterinartige Substanz ebenfalls isoliert und, da diese aus den Chloroformlösungen der Alkaloidarstellung und aus dem Alkoholextrakt der Wurzel in grösserer Menge erhalten werden konnte, als *Sitosterin-d-glykosid* (Sitosterolin) identifiziert werden. Sie gab gut krystallisierende Tetraacetyl- und Tetrabenzoylderivate und spaltete sich bei saurer Hydrolyse in Sitosterin und Glykose. Das Sterolin ist seit den Studien von *Power*<sup>2)</sup> über seine Identität mit den früher Ipuranol, Citrullol, Trifolianol, Calabarol, Bryonol, Grindelol, Anonol, Cucurbitol, Cluytinalol usw. genannten Naturstoffen als häufiger Begleiter pflanzlicher Fette gefunden (*Schwab*<sup>3)</sup> und auch synthetisiert worden<sup>4)</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit interessiert sein Vorkommen in den Wurzelfetten von *Withania somnifera*<sup>5)</sup>, *Brauneria angustifolia*, *Ferula Sumbul*<sup>6)</sup> und *Adlumia fungosa*<sup>7)</sup> sowie in den Knollen von *Gloriosa superba*<sup>8)</sup>.

Der in Alkohol löslichere Teil der Masse A lieferte in einer Ausbeute von 0,96% des Fettes oder 0,005% der Droge ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver Smp. 86—86,5<sup>0</sup> 9), dessen Schmelzpunkt mit jenem des Waxes aus *Santalum album*<sup>10)</sup> und jenem des z. B. aus Luzernenwachs rein isolierten Triakontanol-1<sup>11)</sup> übereinstimmt. Analyse und Mol.Gew.-Bestimmung sprechen aber für das Vorliegen von Cerotinsäure-melissylester, der im Karnauba-

<sup>1)</sup> *A. Schroeder*, Arch. Pharm. **243**, 639 (1905).

<sup>2)</sup> *Fr. B. Power* und *A. H. Salway*, Soc. **103**, 399 (1913).

<sup>3)</sup> *G. E. Schwab*, Überblick üb. d. Chemie d. Sterine u. ihre Verbreitung i. d. Natur. Diss. Zürich 1941.

<sup>4)</sup> *O. Givold*, J. Am. Pharm. Assoc. **23**, 402 (1934).

<sup>5)</sup> *Fr. B. Power* und *A. H. Salway*, Soc. **99**, 490 (1911); *D. N. Majumdar* und *P. C. Guha*, J. Indian Inst. Sci. [A] **16**, 29 (1933).

<sup>6)</sup> *Fr. W. Heyl* und *M. C. Hart*, Am. Soc. **37**, 1769 (1915), **38**, 443 (1916).

<sup>7)</sup> *L. Marion*, Canad. J. Res. **10**, 759 (1934).

<sup>8)</sup> *H. W. B. Clewer*, *St. J. Green* und *Fr. Tutin*, Soc. **107**, 835 (1915).

<sup>9)</sup> Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit sind nicht korrigiert.

<sup>10)</sup> *A. Ch. Chibnall* und Mitarb. Biochem. J. **31**, 1981 (1937).

<sup>11)</sup> *A. Ch. Chibnall*, *E. F. Williams*, *A. L. Latner* und *St. H. Piper*, Biochem. J. **27**, 1885 (1935).

wachs<sup>1)</sup>, im Reiskleie- und Reiskeimölwachs<sup>2)</sup>, im Apfelschalenswachs<sup>3)</sup> und wahrscheinlich auch im Bodensatz von Cocosnussöl<sup>4)</sup> vorkommt und dessen Schmelzpunkt mit 79—80<sup>0</sup> oder 81,5—82,5<sup>0</sup> angegeben wird.

Dass in der nur wenig vorgereinigten Masse A ein Gemisch verschiedener Substanzen vorlag, ergab sich durch die Verseifung, wobei neben kleinen Mengen Sterolin aus dem unverseiften Anteil Hentriakontan vom Smp. 68,5<sup>0</sup>, ein nach der Analyse nicht ganz reiner Alkohol vom Smp. 74,6<sup>0</sup> und ein Sterin C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O · H<sub>2</sub>O vom Smp. 128—129<sup>0</sup> isoliert werden konnten.

Für verschiedene früher beschriebene, um 75<sup>0</sup> schmelzende Alkohole wie Incarnatylalkohol aus *Trifolium incarnatum*<sup>5)</sup>, Pisangalkohol aus *Musa sapientium*<sup>6)</sup>, Raphiaalkohol aus *Raphia ruffia*<sup>7)</sup>, Karnaubawachsalkohole, Mesembrol, Medicagol usw. haben chemische und röntgenographische Arbeiten von *Chibnall*<sup>8)</sup> das Vorliegen von Gemischen und zudem die grossen Schwierigkeiten einer einwandfreien Trennung der meistens in nur kleinen Mengen vorliegenden Produkte ergeben. Der aus *Cluytia similis* isolierte Cluytylalkohol<sup>9)</sup> bestand z. B. aus 30% Hexa- und 70% Oktakosanol, und es ist deshalb verständlich, dass die Streichung obiger Namen aus der Literatur verlangt wurde. Ähnliche, wohl auch aus solchen Gemischen bestehende Fettalkohole sind neuerdings auch im Blätterwachs von *Clerodendron infortunatum*<sup>10)</sup>, im Blütenwachs des Klatschmohns (C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O)<sup>11)</sup>, als lange Nadeln im Weizenkeimöl<sup>12)</sup> und in der Buchenrinde<sup>13)</sup> nachgewiesen worden.

Niedriger als die bekannten Phytosterine schmelzende Sterine, z. B. solche mit Smp. 122—124<sup>0</sup>, finden sich in Algen<sup>14)</sup>, *Cornus florida*<sup>15)</sup> und *Arnica montanum*<sup>16)</sup>, solche mit Smp. 126—128<sup>0</sup> in *Psoralea corylifolia*<sup>17)</sup>, mit Smp. 127—129<sup>0</sup> in *Solanum nigrum*<sup>18)</sup>, mit Smp. 128,5<sup>0</sup> in *Kalmia polyfolia*<sup>19)</sup>, doch sind sie bis jetzt zu wenig bekannt.

Das von der Masse A befreite Öl, in welchem durch geringe Acetonlöslichkeit ein bei 65—65,5<sup>0</sup> schmelzendes Glycerid, wohl

<sup>1)</sup> C. Lüdecke, Seifensieder-Z. **40**, 1237 (1913).

<sup>2)</sup> U. Tange, Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. **14**, 375 (1930); R. Kimm, ib. **34**, 637 (1938).

<sup>3)</sup> A. Ch. Chibnall und Mitarb., Bioch. J. **25**, 2095 (1931).

<sup>4)</sup> S. S. Tanchico, Philipp. J. Sci. **57**, 423 (1935) (hier Smp. 93—96<sup>0</sup>).

<sup>5)</sup> H. Rogerson, Soc. **97**, 1011 (1910).

<sup>6)</sup> M. Greshoff und J. Sack, R. **20**, 65 (1901).

<sup>7)</sup> A. Haller, C. r. **144**, 594 (1907).

<sup>8)</sup> A. Ch. Chibnall, St. H. Piper, A. Pollard, E. F. Williams und P. H. Sahai, Biochem. J. **28**, 2189 (1934).

<sup>9)</sup> Fr. Tutin und H. B. W. Clewer, Soc. **101**, 2226 (1912).

<sup>10)</sup> H. N. Banerjee, J. Indian Chem. Soc. **14**, 51 (1937).

<sup>11)</sup> L. Schmid und W. Hosse, Mikrochemie **26**, 59 (1939).

<sup>12)</sup> A. Ichiba, Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. **34**, 116 (1937).

<sup>13)</sup> E. Clotojski und W. Herr, B. **75**, 239 (1942).

<sup>14)</sup> I. M. Heilbron, E. G. Parry und R. F. Phipers, Biochem. J. **29**, 1376 (1935); K. Shirahama, Bl. Agric. Chem. Soc. Jap. **14**, 33 (1938).

<sup>15)</sup> Ch. E. Sando, K. S. Markley und M. B. Matlack, J. Biol. Chem. **114**, 39 (1936).

<sup>16)</sup> H. Dieterle und K. Engelhard, Arch. Pharm. **278**, 228 (1940).

<sup>17)</sup> T. R. Seshadri und C. Venkatarao, Proc. Indian Ac. Sci. [A] **5**, 351 (1937).

<sup>18)</sup> G. P. Pendse, J. Indian Chem. Soc. **14**, 367 (1937).

<sup>19)</sup> Cl. Evans, J. Am. Pharm. Assoc. **27**, 681 (1938).

Tripalmitin (Smp. 65,1<sup>0</sup>) nachgewiesen wurde, kam ohne vorherige Trennung in freie und gebundene Fettsäuren zur Verseifung. Die in einer Menge von 26,5% als krystallinisch-öliges Produkt gewonnenen unverseifbaren Bestandteile lieferten bei der Reinigung neben etwa 31% harzartig riechenden, rötlich gefärbten Öles 43% krystallisierte Sterine und 12% einer aus einem Gemisch von Paraffinen und höheren Fettalkoholen bestehenden wachsartigen Masse B. Der Gehalt des Mandragoraöles an Sterinen beträgt rund 11,5%, an Masse B 3,2% (auf Droge berechnet 0,07 und 0,02%). Die Menge des Unverseiften ist wenig höher als beim Öl von *Pinellia tuberifera* mit 20%, beträgt aber mehr als das Doppelte des Öls der Senegawurzel mit 12,8<sup>1)</sup> oder nur 7—8%<sup>2)</sup>.

In den aus den Acetylsterinfraktionen Smp. 124—125<sup>0</sup>, Smp. 127—128<sup>0</sup> und Smp. 131—132<sup>0</sup> regenerierten Sterinen vom Smp. 137—138<sup>0</sup>, Smp. 137,5—138,5 und Smp. 139—139,5<sup>0</sup> dürfte wegen zu schwacher Linksdrehung mehr oder weniger mit seinem Dihydroderivat<sup>3)</sup> verunreinigtes  $\beta$ -Sitosterin vorliegen, das in reinem Zustand Smp. 137—137,5<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D^{24} - 36,66^{\circ}$  besitzt<sup>4)</sup>. Auch Beimengung der sich in den Krystallisationsmutterlaugen anreichernden  $\alpha$ -Sitostereine, von denen das bei 142—143<sup>0</sup> schmelzende  $\alpha_3$ -Derivat schwach rechts dreht (+5,2<sup>0</sup>)<sup>5)</sup>, wäre denkbar, doch mussten weitere Trennungsversuche bei relativ kleiner Sterinmenge als aussichtslos aufgegeben werden.

Sowohl Masse B als das grösstenteils verloren gegangene rötliche Öl wurden unter vermindertem Druck destilliert und die besonders aus ersterer erhaltenen Fraktionen nach häufigem Umlösen aus Methanol, das die Paraffine weniger gut löste, als Pentakosan, Heptakosan und Hentriakontan sowie als Dokosanol-1 und Triakontanol-1 identifiziert. Eine durch Schmelzpunkt und Analyse auf Hexakosan hinweisende Fraktion ist möglicherweise wenig verunreinigtes und dadurch im Schmelzpunkt erniedrigtes Heptakosan, da bisher in Pflanzenfetten nur unpaare Kohlenwasserstoffe in reinem Zustand gefunden werden konnten. Von der Untersuchung einiger anderer Fraktionen wurde der kleinen Menge wegen abgesehen.

Die in Fetten oberirdischer Pflanzenteile öfters nachgewiesenen Paraffine<sup>6)</sup> konnten auch in den Wurzelfetten von *Gloriosa superba*, *Arctium majus*, *Iris versicolor*, *Wightania*

<sup>1)</sup> *A. Schroeder*, Arch. Pharm. **243**, 639 (1905).

<sup>2)</sup> *J. C. E. Simpson*, Soc. **1937**, 730.

<sup>3)</sup> *R. J. Anderson*, *Fr. P. Nabenhauer* und *R. L. Shriner*, J. Biol. Chem. **71**, 389 (1927); *R. J. Anderson* und *R. L. Shriner*, Am. Soc. **48**, 2976 (1926); *R. J. Anderson*, *R. L. Shriner* und *G. O. Burr*, Am. Soc. **48**, 2987 (1926).

<sup>4)</sup> *St. W. Glover* und *H. A. Schuette*, Am. Soc. **61**, 1901 (1939).

<sup>5)</sup> *S. Bernstein* und *E. S. Wallis*, Am. Soc. **61**, 1903 (1939).

<sup>6)</sup> *Beilstein*, Hdb. d. org. Chem. I, 174—178, Erg. W. I. **1**, 69—73, Erg. W. II. I, 141—146.

somnifera, Gelsemium sempervirens<sup>1)</sup>, Buphane disticha<sup>2)</sup>, Phaseolus multiflorus<sup>3)</sup>, Viburnum prunifolium<sup>4)</sup>, der indischen Baldrianwurzel<sup>5)</sup> usw. aufgefunden werden.

Die Menge der bei der Verseifung erhaltenen Fettsäuren betrug 66 % des Öles. Unter Benützung der praktisch einfachen, aber nicht quantitativ zum Ziel führenden Trennung durch die verschiedene Ätherlöslichkeit der Bleiseifen, mit welcher z. B. neuerdings in den flüssigen Fettsäuren des Öles von Avena elatior durch Destillation bei 0,1 mm Druck 12,7 % Palmitinsäure nachgewiesen werden konnten<sup>6)</sup>, wurden 6,3 % der Säuren als gesättigte und 92 % als ungesättigte gewonnen, so dass im fetten Öl der Mandragora 4,5 % feste und etwa 61 % flüssige Fettsäuren vorhanden sind. Die festen Säuren zeigten nach Krystallisation aus Alkohol höheren Schmelzpunkt als der von *Wentzel* angegebene, nämlich Smp. 62°, und erst eine Fraktionierung über die Magnesiumsalze ermöglichte eine Trennung in wachsartige Säuren mit unter 53° liegendem Schmelzpunkt (75 %) und in krystallisierende höher schmelzende. Nochmalige Fraktionierung derselben über die Magnesiumsalze führte zur Gewinnung von in einer Menge von 5 % der festen Säuren abfallenden Cerotinsäure, und aus den tiefer schmelzenden Säuren konnten über die Bariumsalze 8 % Myristinsäure isoliert werden. Alle andern, auf diesem Wege nicht charakterisierbaren Fraktionen wurden vereinigt in die Methylester übergeführt und diese bei 10 mm Druck der Destillation unterworfen. Durch Verseifung der verschieden hoch siedenden und schmelzenden Destillate und Krystallisation konnten Arachinsäure, nicht ganz reine Behensäure und Gemische von Arachin- und Stearinsäure mit dem Schmelzpunkt der Palmitinsäure sowie solche von Stearin- und Palmitinsäure neben niedrig schmelzenden Säuren isoliert werden. Ein solches Gemisch zeigte Smp. 56,5—57° und Analysenwerte, die auf die umstrittene „Daturinsäure“<sup>7)</sup> hinweisen.

Die Frage des Vorkommens von C<sub>17</sub>-Säuren in Pflanzen muss heute mit grösster Wahrscheinlichkeit verneint werden, nachdem neuere Arbeiten ergeben haben, dass die vermeintliche Daturinsäure aus Samenölen von Datura<sup>8)</sup>, Colchicum<sup>9)</sup>, Coffea<sup>10)</sup>, Caesalpinia Bonducella<sup>11)</sup> sowie aus Mutterkorn<sup>12)</sup>, aus Lumbängöl<sup>13)</sup> und aus Wurzelöl von

<sup>1)</sup> *Ch. W. Moore*, Soc. **97**, 2225 (1910).

<sup>2)</sup> *Fr. Tutin*, Soc. **99**, 1246 (1911).

<sup>3)</sup> *Fr. Power* und *A. H. Salway*, Pharm. J. [4], **36**, 550 (1913).

<sup>4)</sup> *F. W. Heyl* und *C. Barkenbus*, Am. Soc. **42**, 1751 (1920).

<sup>5)</sup> *K. Bullock*, Pharm. J. **115**, 122 (1925), **117**, 152 (1926).

<sup>6)</sup> *Gh. Niculescu*, *E. Cionga* und *E. C. Constantinescu*, Arch. Pharm. **279**, 298 (1941).

<sup>7)</sup> *Beilstein*, Hdb. org. Chem. Erg. W. I. **2**, 169.

<sup>8)</sup> *H. Dieterle*, Arch. Pharm. **264**, 140 (1926).

<sup>9)</sup> *B. Gaal*, Ber. ungar. pharm. Ges. **6**, 149 (1930).

<sup>10)</sup> *L. v. Noel*, Pharm. Centralh. **70**, 69 (1929).

<sup>11)</sup> *M. C. Tummin Katti* und *S. V. Puntambekar*, J. Indian Chem. Soc. **7**, 221 (1930).

<sup>12)</sup> *H. Dieterle*, *H. Diester* und *Th. Thimann*, Arch. Pharm. **265**, 171 (1927).

<sup>13)</sup> *D. M. Birosele*, Philipp. J. Sci. **45**, 251 (1931).

Phytolacca americana<sup>1)</sup> als kaum trennbares Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure<sup>2)</sup> oder von Palmitin- und höher molekularen Säuren (M.G. 310—314)<sup>3)</sup> zu betrachten ist. Im Daturasamenöl selbst wurde deren Vorkommen auch negiert<sup>4)</sup>, und Clark<sup>5)</sup> gelang die Trennung der festen Fettsäuren aus Datura weder durch fraktionierte Krystallisation noch durch fraktionierte Fällung der Magnesiumsalze oder fraktionierte Methyl-esterdestillation.

Arachin- und Cerotinsäure sind als Bestandteile anderer Wurzelfette schon mehrmals nachgewiesen worden. Erstere soll im Fett der Scopoliawurzel<sup>6)</sup>, der Wurzel von Apocynum androsaemifolium<sup>7)</sup>, von Phytolacca americana<sup>1)</sup>, von Ligusticum acutilobum<sup>8)</sup>, des indischen Baldrians<sup>9)</sup> und in Wurzelknollen von Cyperus esculentus<sup>10)</sup>, Cerotinsäure in Fetten der Rhizome von Aspidium filix mas<sup>11)</sup> und Iris versicolor<sup>12)</sup> und der Wurzeln von Caulophyllum thalictroides<sup>13)</sup>, Taraxacum officinale<sup>14)</sup>, Withania somnifera<sup>15)</sup> und Aristolochia indica<sup>16)</sup> vorkommen, während Behensäure anscheinend nur im Wurzelöl von Smilax ornata<sup>17)</sup> aufgefunden worden ist.

Zur Identifizierung der ungesättigten Fettsäuren wurde ohne Rücksicht auf quantitative Aufarbeitung das zunächst gewonnene Rohöl bei 10 mm Druck destilliert, das dabei zu 65 % zwischen 223 und 230° übergehende hellgelbe, bewegliche Öl wie üblich in der Kälte bromiert und die in kaltem Petroläther unlöslichen festen Bromide aus Alkohol gereinigt. Aus 124 g Öl wurden 9 g oder etwa 7 % feste Bromide erhalten, von denen 3,6 g in Alkohol oder Eisessig schwerer löslich waren. Nach Reinigung lieferten diese etwa 2 g reine, aus Linolensäure entstehende Hexabrom-stearinsäure neben kleineren Mengen eines kleinkristallinen Körpers vom Smp. 150—151°, der identisch mit dem Äthylester dieser Säure<sup>18)</sup> ist und der bei der Reinigung aus Alkohol durch kleine Mengen Eisessig entstanden ist. Die leichter löslichen, in glänzenden Nadeln drusen kristallisierenden Bromide zeigten Smp. 57—58° und erwiesen sich als der Äthylester der bei 114° schmelzenden, aus Linolsäure ent-

- 
- 1) S. W. Goldstein und G. L. Jenkins, J. Am. Pharm. Assoc. **25**, 636 (1936).  
 2) P. E. Verkade und J. Coops jr., Bioch. Z. **206**, 468 (1929) (Datura; ält. Liter.);  
 H. A. Schuette und H. A. Vogel, Oil and Soap **16**, 16 (1939) (Alfalfa-Saatöl).  
 3) H. Wagner, Z. Unters. Lebensm. **76**, 449 (1938) (Kaffeeöl).  
 4) B. L. Manjunath und S. Siddoppa, J. Indian Chem. Soc. **12**, 400 (1935).  
 5) R. W. Clark, J. Am. Pharm. Assoc. **24**, 843 (1935).  
 6) W. R. Dunstan und A. E. Chaston, Pharm. J. **1889**, 461.  
 7) Ch. W. Moore, Soc. **95**, 734 (1909).  
 8) T. Noguchi und M. Kawanami, J. pharm. Soc. Jap. **57**, 196 (1937).  
 9) K. Bullock, Pharm. J. **115**, 122 (1925); **117**, 152 (1926).  
 10) W. F. Baughman und G. S. Jamieson, J. Agric. Res. **26**, 77 (1923).  
 11) J. Katz, Arch. Pharm. **236**, 665 (1898).  
 12) Fr. B. Power und A. H. Salway, Am. J. Pharm. **83**, 1 (1911).  
 13) Fr. B. Power und A. H. Salway, Soc. **103**, 191 (1913).  
 14) Fr. B. Power und H. Browning jr., Soc. **101**, 2411 (1912).  
 15) Fr. B. Power und A. H. Salway, Soc. **99**, 490 (1911); D. N. Majumdar und P. C. Guha, J. Indian Inst. Sci. [A] **16**, 29 (1933).  
 16) P. R. Krishnaswamy, B. L. Manjunath und S. V. Rao, J. Indian Chem. Soc. **12**, 476 (1935).  
 17) Fr. B. Power und A. H. Salway, Soc. **105**, 201 (1914).  
 18) E. Erdmann und F. Bedford, B. **42**, 1330 (1909).

stehenden Tetrabrom-stearinsäure, der bei 58—58,5<sup>0</sup> schmelzen soll<sup>1)</sup> und den auch *Thoms*<sup>2)</sup> mit einem Bromgehalt von 52 und 52,76 % aus Telfairiaöl isoliert hat.

Sein „Telfairiasäure-tetrabromid“ ist deshalb und weil inzwischen auch die Identität seiner Telfairiasäure mit Linolsäure festgestellt worden ist<sup>3)</sup> aus der Literatur zu streichen. Ein gleich hoch schmelzendes, aus Methylalkohol krystallisiertes „Tetrabromid“ aus Goldlacksamenöl<sup>4)</sup> mit 51,93 % Brom ist mit dem Methylester der aus Linolsäure entstehenden Tetrabrom-stearinsäure identifiziert worden<sup>5)</sup>, trotzdem sein Schmelzpunkt auch mit 56<sup>0</sup> angegeben wird<sup>6)</sup>. Möglicherweise handelt es sich auch bei der von *Takahashi*<sup>7)</sup> beschriebenen Tetrabromstearinsäure (Smp. 60<sup>0</sup>) aus einer dem Sojabohnenöl entstammenden „ $\gamma$ -Linolsäure“ um einen Ester, weil die Tetrabromide (Smp. 116—117<sup>0</sup>) und Methyl- sowie Äthylester (Smp. 63<sup>0</sup>) der Linolsäuren aus Sojabohnen- und Mohnöl identisch gefunden wurden<sup>4) 5)</sup>. Es wurde allerdings festgestellt, dass die Bromwasserstoff-Abspaltung aus dem Bromid (Smp. 60<sup>0</sup>) und der oxydative Abbau der daraus regenerierten Säure derart verlaufen, dass im Sojabohnenöl eine Linolsäure mit 9,10-trans-12,13-cis-Konfiguration vorliegen muss<sup>8)</sup>.

Die in einer Menge von 150 g abfallenden flüssigen Bromide, die neben jenen der Ölsäure auch die flüssigen Bromide der sogenannten  $\beta$ -Linol- und  $\beta$ -Linolensäuren enthielten, wurden wie üblich entbromt und die dabei gebildeten Äthylester (103 g) bei 10 mm Druck fraktioniert. Von den ausser dem Vorlauf übergehenden Destillaten, 7 % mit Sdp. 176—204<sup>0</sup>, 25 % Sdp. 205—207<sup>0</sup> und 33 % Sdp. 210—214<sup>0</sup> wurden nur die aus den beiden Hauptfraktionen regenerierten Säuren der Oxydation mit Permanganat nach *Hazura* unterworfen. Dabei konnten etwa 1,8 g Dioxy-stearinsäure Smp. 130—131<sup>0</sup>, etwa 4 g 8,9,11,12-Tetraoxy-stearinsäure (Sativinsäure) Smp. 172,5—173<sup>0</sup> und 11 g einer isomeren Tetraoxy-stearinsäure Smp. 154,5—155<sup>0</sup> neben wenig der als Linusinsäure bekannten 8,9,11,12,14,15-Hexaoxy-stearinsäure Smp. 201—202<sup>0</sup> (aus der hochsiedenden Esterfraktion) gewonnen werden. Die zur  $\alpha$ -Sativinsäure Smp. 172—173<sup>0</sup> isomere  $\beta$ -Sativinsäure ist schon oft aus pflanzlichen Fetten isoliert und mit verschiedenem Schmelzpunkt (152—153<sup>0</sup> bis 162—163<sup>0</sup>) charakterisiert worden<sup>9)</sup>. Beide bilden sich nebeneinander bei der Oxydation der 9,12-Linolsäure mit Permanganat<sup>10)</sup>.

<sup>1)</sup> *L. S. Palmer* und *Ph. A. Wright*, *J. Ind. Eng. Chem.* **6**, 822 (1914).

<sup>2)</sup> *H. Thoms*, *Arch. Pharm.* **238**, 54 (1900).

<sup>3)</sup> *G. D. Goodall* und *R. D. Haworth*, *Soc.* **1936**, 399; *W. C. Smit* und *J. van Loon*, *Fettchem. Umschau* **43**, 71 (1936).

<sup>4)</sup> *H. Matthes* und *W. Boltze*, *Arch. Pharm.* **250**, 225 (1912).

<sup>5)</sup> *W. C. Smit*, *R.* **49**, 539 (1930).

<sup>6)</sup> *R. D. Haworth*, *Soc.* **1929**, 1456.

<sup>7)</sup> *Takahashi*, *J. Chem. Soc. Jap.* **42**, 130 (1921).

<sup>8)</sup> *T. Murayama* und *B. Suzuki*, *Proc. Imp. Ac. Tokyo* **8**, 486 (1932).

<sup>9)</sup> *Beilstein*, *Hdb. der org. Chem. Erg. W. I.* **3**, 169.

<sup>10)</sup> *K. Hazura*, *M.* **9**, 198 (1888); *B. H. Nicolet* und *H. L. Cox*, *Am. Soc.* **44**, 144 (1922); *T. G. Green* und *T. P. Hilditch*, *Biochem. J.* **29**, 1552 (1935); *D. M. Birose*, *Am. Soc.* **59**, 689 (1937).

Wegen des eigenartigen Verhaltens der in natürlichen Ölen vorkommenden Linolsäure bei der Bromierung nahm man bis in die Gegenwart die Existenz verschiedener isomerer Säuren in denselben an und unterschied neben der natürlich, primär gewonnenen Säure die aus dem festen Tetrabromid Smp. 114° isolierte  $\alpha$ -Säure von der aus dem flüssigen Tetrabromid regenerierten, ebenfalls als natürlich vorkommend betrachteten  $\beta$ -Linolsäure, die z. B. als Bestandteil der Öle aus Kürbissamen<sup>1)</sup>, Brennnesselsamen<sup>2)</sup>, Sojabohnen<sup>3)</sup>, Xanthoxylumrinde<sup>4)</sup>, Gramineen<sup>5)</sup>, Cnidium officinale-Wurzel<sup>6)</sup>, Amooira rohithuba<sup>7)</sup> sowie des Lumbangöles<sup>8)</sup> und Lorbeerfettes<sup>9)</sup> angegeben wird, ferner von der aus Sojabohnen von *Takahashi* erhaltenen  $\gamma$ -Linolsäure und von der durch Elaidinisierung dargestellten Linelaidinsäure, setzte doch das Vorhandensein von 2 Doppelbindungen  $A_9$  und  $A_{12}$  die Existenz von vier Konfigurationen voraus<sup>10)</sup>. Es hat sich gezeigt, dass bei der Oxydation mit Permanganat die genannten isomeren Sativinsäuren Smp. 172—173° und 163,5° entstehen, deren eutektisches Gemisch 70 : 30 die von uns gefundene Tetraoxy-stearinsäure Smp. 153—155° bildete<sup>11)</sup>. Verwendet man aber Hypochlorit oder Hypobromit gemäss *Nicolet* und *Cox*<sup>12)</sup>, so erfolgt Isomerisierung und es entstehen zwei andere Sativinsäuren vom Smp. 135° und 144,5°. Oxydiert man mit Persäuren, so liefert  $\alpha$ -Linolsäure zu 40% eine auch aus der natürlichen Linolsäure entstehende<sup>13)</sup> Dioxydo-stearinsäure Smp. 79°, welche sich bei der Hydratation der Oxyd- ringe ebenfalls isomerisiert, weil zwei bei 95° und 148° schmelzende Sativinsäuren gebildet werden<sup>14)</sup>. Dieses Verhalten der Linolsäure steht in Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Ölsäureoxydation, denn im Gegensatz zur Oxydation mit Permanganat verursacht Hydratation des Oxydo-ölsäure-esters Isomerisierung zu der normal aus Elaidinsäure entstehenden Dioxy-stearinsäure Smp. 99°, während aus Oxydo-elaidinsäure die der Ölsäure entsprechende Dioxy-stearinsäure Smp. 132° gebildet wird<sup>15)</sup>. *Green* und *Hilditch*<sup>16)</sup> haben die mengenmässige Bildung der Sativinsäuren bei der Oxydation der verschiedenen benannten Linolsäuren nach *Hazura* untersucht. Solche aus Safloröl lieferte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sativinsäure (Smp. 173° und Smp. 155°!) 18 : 20%,  $\alpha$ -Linolsäure 22 : 43%,  $\beta$ -Linolsäure 3 : 2% und Linelaidinsäure 6 : 10% neben Sativinsäure Smp. 146°. Sowohl natürliche als  $\alpha$ -Linolsäure besitzen die Konfiguration der *cis*- $A_9$ -*cis*- $A_{12}$ -Octadecadiensäure<sup>17)</sup>, während nach *Hilditch* und *Jasperson*<sup>18)</sup> die  $\beta$ -Säure ein Gemisch der  $\alpha$ -Säure und der *cis*- $A_9$ -*trans*- $A_{12}$ -Form, die Linelaidinsäure die *trans*-*trans*-Form sein sollen, von welch letzterer sich die Sativinsäuren Smp. 144° und Smp. 135° ableiten. *Kass* und

1) *J. L. Riebsomer* und *G. A. Nesty*, *Am. Soc.* **56**, 1784 (1934).

2) *R. Prögler*, *Fette und Seifen* **48**, 540 (1941).

3) *A. Heiduschka* und *H. Eger*, *Chem. Umschau Fette usw.* **38**, 129 (1930).

4) *H. Dieterle* und *K. Haubold*, *Arch. Pharm.* **269**, 387 (1931).

5) *J. A. B. Smith* und *A. Ch. Chibnall*, *Biochem. J.* **26**, 218 (1932); *H. Ito*, *Res. Bl. Gifu Imp. Coll. Agric.* **31** (1934); *T. Inaba* und *K. Kitagawa*, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.* **Spl. 37**, 434 (1934).

6) *T. Noguchi*, *J. Pharm. Soc. Jap.* **54**, 171 (1934).

7) *P. R. Ayyar* und *V. A. Patwardhan*, *J. Indian Inst. Sci. [A]* **18**, 19 (1935).

8) *A. O. Cruz* und *A. P. West*, *Philipp. J. Sci.* **42**, 251 (1930).

9) *A. Heiduschka* und *J. Müller*, *Arch. Pharm.* **268**, 124 (1930).

10) *F. Bedford*, *Üb. d. ungesätt. Säuren d. Leinöls*. Diss. Halle 1906.

11) *R. W. Riemenschneider*, *D. H. Wheeler* und *Ch. E. Sando*, *J. Biol. Chem.* **127**, 391 (1939).

12) *B. H. Nicolet* und *H. L. Cox*, *Am. Soc.* **44**, 144 (1922).

13) *G. W. Pigulewski* und *I. W. Rokiljanski*, *J. allg. Chem. (russ.)* **7**, 882 (1937).

14) *J. Boëseken*, *W. C. Smit* und *Gaster*, *Kon. Ak. Wetensch. Amsterdam* **32**, 377 (1929); *W. C. Smit*, *R.* **49**, 675 (1930).

15) *Y. Inoue* und *B. Suzuki*, *Proc. Imp. Ac. Tokyo* **7**, 261 (1931).

16) *T. G. Green* und *T. P. Hilditch*, *Biochem. J.* **29**, 1552 (1935).

17) Vgl. *T. Murayama* und *B. Suzuki*, *Proc. Imp. Ac. Tokyo* **8**, 186 (1932).

18) *T. P. Hilditch* und *H. Jasperson*, *J. Soc. Chem. Ind.* **58**, 233 (1939).

*Burr*<sup>1)</sup> haben die Linolaidinsäure in einer festen Form (Smp. 28—29°) und einer von ihnen mit „ $\beta$ -Linolsäure“ bezeichneten flüssigen dargestellt und bei Bromierung und Oxydation mit Permanganat aus ersterer festes (Smp. 78°) und flüssiges Tetrabromid im Verhältnis 1 : 1 und Sativinsäuren Smp. 146° und Smp. 122°, aus letzterer nur flüssiges Tetrabromid und die Säuren Smp. 126—127° und Smp. 156—158° erhalten.

Die Entstehung verschiedener Tetrabrom- und Tetraoxy-stearinsäuren kommt somit durch Isomerisierung der einzigen, natürlich vorkommenden *cis-cis*-9,12-Linolsäure bei Bromierung<sup>2)</sup> oder Oxydation zustande und ist nicht durch das natürliche Vorkommen isomerer Linolsäuren<sup>3)</sup> bedingt, was auch *McCutcheon*<sup>4)</sup> bei Untersuchung wiederholt bromierter und regenerierter Linolsäure aus Sonnenblumensamenöl bestätigen konnte.

Somit ist die unter den Oxydationsprodukten der ungesättigten Säuren der *Mandragora* zur Hauptsache gebildete isomere Sativinsäure aus der gleichen Linolsäure wie die Sativinsäure entstanden und sie kann als eutektisches Gemisch der beiden isomeren Sativinsäuren betrachtet werden<sup>5)</sup>. Die bei der Linolensäureoxydation neben der zu 15—18% sich bildenden Linusinsäure entstehende Isolinusinsäure Smp. vom 169—170° konnte nicht gefunden werden. Vielleicht vollzieht sich bei der Oxydation eine Isomerisierung der, der Isolinusinsäure entsprechenden, hier aus den flüssigen Bromiden entstandenen  $\beta$ -Linolensäure in die ursprüngliche Form.

Eine aus den niedrig schmelzenden Produkten der Oxydation (b) erhaltene Substanz Smp. 42,5° muss nach den Analysenwerten mit Laurinsäure identifiziert werden. Ihr Auftreten würde für das Vorhandensein ungesättigter Fettsäuren vom Typus der Petroselin- oder Taririnsäure mit doppelter oder dreifacher Bindung in 6-Stellung im *Mandragorafett* zeugen, deren Existenz aber nicht nachgewiesen werden konnte. Dass unvollständige Trennung der gesättigten Fettsäuren von den ungesättigten hier weniger in Frage kommt, dafür spricht der hohe Siedepunkt der zur Oxydation benutzten Esterfraktionen, denn der Sdp.<sub>10 mm</sub> 166° zeigende Laurinsäure-äthylester wäre dann wohl in dem nicht weiter verarbeiteten Vorlauf der Esterfraktionierung zu finden.

Wurde der ölige, nach Buttersäure riechende Ätherrückstand der Oxydation (a) vor der Destillation mit Petroläther behandelt, so wurden kleine Mengen einer aus Methanol oder Aceton krystallisierenden Substanz Smp. 55—56,5° weggelöst, bei der es sich möglicherweise um eine bei der Autoxydation von Ölsäure unter Licht- und

<sup>1)</sup> *J. P. Kass* und *G. O. Burr*, *Am. Soc.* **61**, 1062 (1939).

<sup>2)</sup> *H. van der Veen*, *Chem. Umschau Fette usw.* **38**, 117 (1931); *Y. Inoue* und *B. Suzuki*, *Proc. Imp. Ac. Tokyo* **7**, 15 (1931).

<sup>3)</sup> *H. P. Kaufmann* und *M. Keller*, *Chem. Umschau Fette usw.* **38**, 203 (1931) u. and.

<sup>4)</sup> *J. W. McCutcheon*, *Canad. J. Res.* **16** [B], 158 (1938).

<sup>5)</sup> *R. W. Riemenschneider*, *D. H. Wheeler* und *Ch. E. Sando*, *J. Biol. Chem.* **127**, 391 (1939).

<sup>6)</sup> *Beilstein*, *Hdb. d. org. Chem. Erg. W. I.* **3**, 200.

Sauerstoffeinfluss neben den normalen Oxydationsprodukten aufgefundene, aus Methanol voluminös ausfallende Substanz Smp. 56°<sup>1)</sup> handelt. Destillation des Ätherrückstandes bei 10 mm Druck führte zu zwei hoch siedenden, sofort zu weissen Massen erstarrenden Destillaten. Aus der unter 280° übergehenden Fraktion resultierten nach öfterem Umlösen aus Petroläther weisse Krystalle Smp. 55,5°, deren Schmelzpunkt nach Umlösen aus Essigester-Petroläther noch auf 60—61° stieg. Die Analyse ergab 76,21% C und 12,48% H, so dass zunächst an das Vorliegen von  $\gamma$ -Stearolacton,  $C_{18}H_{34}O_2$  mit 76,53% C und 12,48% H gedacht wurde. Doch ist dessen Schmelzpunkt mit 47—48° niedriger, während jener der Stearinsäure, deren Vorhandensein aus den bei Laurinsäure angeführten Gründen unwahrscheinlich ist, höher läge. Da aus der über 280° siedenden Fraktion Petroläther eine in Nadeln Smp. 76,5—77° krystallisierende Substanz von der Zusammensetzung des Heptakosanon-14 (Myriston) (Smp. 76,3°) von einer aus Methanol krystallisierenden, aber nicht weiter untersuchten Verbindung Smp. 37—41° trennte, dürften hier, wofür auch die Diskrepanz zwischen dem hohen Siedepunkt und dem niedrigen Schmelzpunkt spricht, ketonartige Umwandlungsprodukte der bekanntlich bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren abfallenden Dicarbonsäuren vorliegen<sup>2)</sup>; beim hohen Siedepunkt würde es sich also um den Zersetzungspunkt handeln. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht weiter auf diese Verbindungen eingegangen werden; es sei nur angedeutet, dass das Auftreten des Myristons darauf hinweisen dürfte, dass auch die Substanz Smp. 60—61° durch Kohlendioxyd-Abspaltung aus zwei Molekeln Dicarbonsäure über eine primär entstandene Ketodicarbonsäure gebildet sein könnte. Das in erster Linie in Betracht fallende Cyclo-octadecadion-(1,10),  $C_{18}H_{32}O_2$  zeigt aber den viel höheren Smp. 96—97°.

Auch die verschiedenen, aus den Krystallisationsrückständen der Oxydationen noch gewonnenen krystallisierten Substanzen wurden nicht weiter verarbeitet. Ein etwas gelbstichiges krystallinisches Pulver vom Smp. 149,5—150° dürfte mit der gleich hoch schmelzenden Adipinsäure  $C_6H_{10}O_4$  identisch sein und von den drei weiteren, bei 128—129°, 133,5° und 137—140° schmelzenden Produkten deuten die beiden letzteren auf Sebacinsäure  $C_{10}H_{18}O_4$  und Korksäure  $C_8H_{14}O_4$  hin.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen sagen, dass das fette Öl der Mandragorawurzel im grossen Ganzen den Samenölen von *Datura*, *Atropa* und besonders von *Hyoscyamus* entspricht, die nach *Hilditch* und *Ichaporja*<sup>3)</sup> ebenfalls relativ wenig (8—13%),

<sup>1)</sup> *G. Ciamician* und *P. Silber*, *Atti R. Acc. Lincei Roma* [5] **23**, I, 113 (1914); *B.* **47**, 640 (1914).

<sup>2)</sup> Vgl. dazu *L. Ruzicka* und Mitarb., *Helv.* **9**, 249, 339, 389 (1926); **11**, 496 (1928).

<sup>3)</sup> *T. P. Hilditch* und *M. B. Ichaporja*, *J. Soc. Chem. Ind.* **55**, *Trans.* 184 (1936).

vorwiegend aus Palmitinsäure bestehende gesättigte Fettsäuren enthalten. Ihr Gehalt an Ölsäure wird zu 33,1, 25,5 und 11,1%, jener für Linolsäure zu 53,6, 66,8 und 82,0% angegeben. Auffallend ist nur die relativ grosse Menge an unverseifbaren Substanzen, an hochmolekularen gesättigten Fettsäuren und das Vorhandensein der Linolensäure.

Nach Entfernung des fetten Öles wurde die Droge zwecks Isolierung der Alkaloide mit ammoniakhaltigen Äther-Chloroformgemisch bei Zimmertemperatur längere Zeit auf der Maschine geschüttelt und das bei niedriger Temperatur im Vakuum konzentrierte Filtrat nach nochmaliger Reinigung mit Petroläther, wobei unlösliche käsige Massen C abfielen, dreimal aus Chloroform in verdünnte Salzsäure und wieder in Chloroform umgeschüttelt. Die nach Entfernung der Alkaloide sofort angesäuerten ammoniakalischen Lösungen wurden nach Neutralisierung vereint auf dem Wasserbade eingeeengt, der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft und der klebrige, dunkelgefärbte Alkoholrückstand mit Äther und Chloroform von harzigen Produkten befreit. Auch der dabei erhaltene Chloroformrückstand wurde mit Äther behandelt und die vereinigten Ätherlösungen verdampft. Der in Chloroform aufgenommene Rückstand wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die saure Lösung mit Äther ausgezogen. Der als bröckelige Masse erhaltene Ätherrückstand krystallisierte aus Aceton je nach Konzentration in Nadeln oder in gut ausgebildeten, durchsichtigen, derben Prismen vom Smp. 126,5—127,5°, die optisch aktiv waren und sich nach den Analysenwerten als *l*-Tropasäure erwiesen. Die Ausbeute betrug 1,85 g auf 20 kg Droge oder 0,009%.

Unseres Wissens ist dies der erste Nachweis optisch aktiver Tropasäure im Pflanzenreich. Auch die bei der Hydrolyse der Atropa-Alkaloide gebildete inaktive Form derselben ist bisher nicht aufgefunden worden. Vielleicht hängt dies damit zusammen, dass solche bei der Alkaloidaufarbeitung abfallende Lösungen sehr selten untersucht werden. Da hier die Alkaloide bis zum Verschwinden der empfindlichen Silicowolframsäure-Reaktion ausgeschüttelt wurden, Prozesse, die zudem immer ohne Wärme erfolgten und bei denen in alkalischer Lösung wegen der Racemisierungsfahr für die Alkaloide möglichst rasch gearbeitet wurde, dürfte der Einwand, dass die Tropasäure bei der Aufarbeitung der Lösungen infolge Hydrolyse aus Alkaloiden entstanden sei, dahinfallen. Auch wenn man annehmen wollte, dass noch kleine Mengen basischer Tropasäure-ester unbekannter Natur in Lösung geblieben seien, so müsste in Analogie zu den bisherigen Erfahrungen bei der Spaltung der Tropaalkaloide racemische Tropasäure auftreten und ausserdem könnten nicht die

relativ grossen Mengen der Säure entstehen. Wohl gab die wässrige Lösung nach Ausbleiben der Silicowolframsäure-Reaktion noch eine rote Fällung mit Kaliumwismutjodid, doch dürfte diese auf der von uns als Tropin identifizierten „flüchtigen Base“ von *Wentzel* basieren.

Der Befund der aktiven Tropasäure im Speicherorgan einer Hyoscyaminpflanze, in der auch freies Tropin vorhanden ist, gibt uns einen schönen Hinweis auf das Geschehen der Alkaloidentstehung und lässt uns vermuten, wie die Pflanze je nach ihrer vegetationsbedingten Ökologie sowohl die Aufbauprodukte verwendet, als sich auch die nicht mehr benötigten oder im Stoffwechsel abfallenden Alkaloide in Form ihrer Spaltlinge im Reserveorgan zur Verfügung hält.

In den sauer ausgeschüttelten Chloroformlösungen konnte die Anwesenheit der von *Wentzel* gefundenen Chrysatropasäure bestätigt werden, dagegen lieferten die rotgefärbten Chloroformlösungen von der Alkaloidgewinnung her nur harzige Massen, in denen diese Substanz durch Sublimation im Vakuum<sup>1)</sup> nicht nachgewiesen werden konnte. Eine in Petroläther übergehende Verbindung von charakteristischem Geruch, die auch in den Endfraktionen der Alkaloidpikrate vorhanden, aber verschieden von dem aus dem Unverseiften des fetten Öles in kleiner Ausbeute erhaltenen ätherischen Öl mit typischem Mandragorageruch war, bildete nach Destillation mit Wasserdampf neben einem intensiv nach Zimt riechenden halbfesten Öl Körnchen und kleine Nadeln aus Essigester, die aber verlustig gingen. Aus den käsigen Massen C konnte Sterolin in einer Menge von 2,7 g auf 20 kg Droge oder 0,013 % rein isoliert werden.

Zur Aufarbeitung von bei früheren Versuchen aus 80 kg Droge auf ähnlichem Wege erhaltenen grünbraunen schmierigen Chloroformrückständen sowie der aus Äther- und Essigesterauszügen der Konzentrate der wieder angesäuerten ammoniakalischen Lösungen gewonnenen, stark cumarin-artig riechenden Öle wurde die Verseifung benutzt, denn trotz der ausgiebigen Petroläther-Vorbehandlung der Droge enthalten auch die Äther-Chloroformauszüge noch Fettstoffe, die bei unseren späteren Drogenverarbeitungen durch nochmalige Behandlung der Alkaloidextrakte mit Petroläther entfernt wurden.

Die beim Ausäthern der unverseiften Produkte auftretende Emulsionsschicht lieferte nach Abnutschen und Behandlung des aus Methanol erhaltenen schwach gelblichen Rückstandes mit Äther eine weiss krystallisierende Substanz Smp. 101<sup>0</sup>, während im ungelösten Teil durch Benzol eine unlösliche, kleinkrystallinische Substanz Smp. 75,5—76<sup>0</sup> von einer in Lösung gehenden, aus Alkohol-Äther rein erhaltenen Verbindung Smp. 82—83<sup>0</sup> abgetrennt werden konnte. Diese beiden Substanzen, von denen erstere an den Alkohol Smp. 74,6<sup>0</sup>

<sup>1)</sup> *R. Fischer* und *H. Ehrlich*, Arch. Pharm. **274**, 265 (1936).

aus der Masse A des Petrolätherauszuges erinnert, wurden wegen zu kleiner Ausbeute nicht weiter geprüft.

Aus dem gelblichweissen, wachsartigen Unverseiften konnte das gleiche Sterin Smp. 137—138° wie aus dem Petrolätherextrakt durch Ausziehen mit warmem Petroläther schön krystallisiert dargestellt und von einem nach häufigem Umlösen aus verschiedenen Lösungsmitteln in kleinen Blättchen krystallisierenden Alkohol Smp. 100,5—101,5° getrennt werden. Sein Diacetylderivat zeigte Smp. 65,5°. Wenn auch keine vollkommene Reinheit der beiden Präparate erzielt werden konnte, ergeben doch die Analysen derselben eine Zusammensetzung  $C_nH_{2n+2}O_2$  und die Molekulargewichtsbestimmung des Alkohols weist auf die Formeln  $C_{24}H_{50}O_2$  oder  $C_{22}H_{46}O_2$  hin, also auf ein Glykol der aliphatischen Reihe. Auch der niedrige Schmelzpunkt spricht dafür.

Von den bisher nur synthetisch gewonnenen Glykolen mit endständigen Hydroxylgruppen<sup>1)</sup> zeigen Hexadecandiol-1,16 Smp. 91,5°, Heptadecandiol-1,17 Smp. 96—96,5°, Octadecandiol-1,18 Smp. 98,6—99°, Nonadecandiol-1,19 Smp. 101°, Eikosandiol-1,20 Smp. 103° oder 102,4—102,6°<sup>2)</sup>, Heneikosandiol-1,21 Smp. 105—105,5° (Diacetat Smp. gegen 60°), und das zu Eikosandiol isomere 5,8-Dibutyl-dodecandiol-5,8 besitzt Smp. 103°<sup>3)</sup>, während die aus Fettsäure-estern über Keto-alkohole durch Reduktion hergestellten symmetrischen Dialkyl-äthylenglykole, nämlich Diundecyl- mit Smp. 125—126° (Diacetat Smp. 34—34,5°), Ditridecyl- mit Smp. 124° (Diacetat Smp. 51,5—52°) und Diheptadecyl-äthylenglykol mit Smp. 123—124° (Diacetat Smp. 65—66°) höher schmelzen<sup>4)</sup>.

Der in einer Menge von etwa 8% der von Fetten und Alkaloiden befreiten Droge erhaltene braunrote Alkoholrückstand wurde mit heissem Benzol behandelt und aus dem Benzolrückstand mit Äther eine halbfeste nach Aminem riechende Masse entfernt, aus der wie üblich durch Umschüttelung aus Chloroform in verdünnte Salzsäure und über das bei 163,5—164° schmelzende Pikrat noch 1,68 g Hyoscyamin oder 3,6% der bereits extrahierten Hyoscyaminmenge isoliert werden konnten. Dies bestätigt aufs neue die schon oft gemachte Beobachtung, dass auch bei feinsten Drogenmahlung und über lange Zeit fortgesetzte Extraktion kleine Mengen von Alkaloiden aufs hartnäckigste zurückgehalten werden. Cholin oder Betain waren in den Hyoscyaminpikrat-Filtraten nach Entfernung der Pikrinsäure und üblicher Aufarbeitung des Phosphorwolframsäureniederschlages nicht nachweisbar.

Die bei den Hyoscyamin-Umschüttelungen auftretende lästige Emulsionsschicht erwies sich auch hier als durch Sterolin verursacht.

<sup>1)</sup> P. Chuit und J. Hausser, *Helv.* **12**, 850 (1929).

<sup>2)</sup> Sh. Shiina, *J. Soc. Chem. Ind. Jap. Spl.* **40**, 324 (1937).

<sup>3)</sup> A. D. Petrow und P. S. Ssanin, *J. allg. Chem.* (russ.) **9**, 2129 (1939).

<sup>4)</sup> V. L. Hansley, *Am. Soc.* **57**, 2303 (1935); *Am. Pat.* 2079403 v. 5.12.1933.

das sich ferner im ätherunlöslichen Teil des Benzolauszuges neben wenig Chrysatropasäure in kleiner Menge vorfand.

Das Chrysatropasäure, Gelseminsäure oder Scopoletin benannte 6-Methoxy-7-oxycumarin befand sich hauptsächlich in der Fällung des benzolunlöslichen Alkoholextraktes mit basischem Bleiacetat, in kleiner Menge auch im Filtrat der Bleifällung. Es wurde durch Ausäthern des Filtrats vom Bleisulfid und durch Umlösen aus Essigester und Aceton in Drusen oder Rosetten feiner Nadelchen vom Smp. 201,5<sup>0</sup> gewonnen, die auch nach Sublimation im Vakuum diesen Schmelzpunkt behielten. Die Gesamtausbeute betrug 0,79 g oder 0,004 % der Droge. Sein Acetylderivat schmolz bei 176,5—177<sup>0</sup>.

Im Filtrat der wie üblich zerlegten Bleifällung konnten weder Glykoside (Scopolin) noch Gerbstoffe nachgewiesen werden, und der in Wasser spielend lösliche Verdampfungsrückstand war in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich. Beim mehrmaligen Umfällen aus wenig Wasser in Alkohol blieben nur sehr kleine Mengen eines hellbraunen, nach Reinigung in Wasser mit Tierkohle weissen Produktes vom Zersetzungspunkt 170—172<sup>0</sup> im Filtrat, während das Ausgefällte nach nochmaliger Reinigung über das Bleisalz und mit Tierkohle eine ebenfalls weisse, bei 285—286<sup>0</sup> unter Verfärbung und Zersetzung schmelzende Verbindung lieferte. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen nicht weiter untersuchten Substanzen um Polysaccharide oder um Hemicellulosen. Glykose wurde im Filtrat der Bleifällung als Phenylsazon (Smp. 207,5<sup>0</sup>) nachgewiesen, andere Zucker liessen sich aber nach der Acetonmethode<sup>1)</sup> in den Phenylsazonen nicht auffinden.

### Experimenteller Teil.

#### Petrolätherextrakt.

Die sich nach einiger Zeit aus dem durch zweimal 12-stündiges Schütteln der feingemahlene Droge mit erneuertem Petroläther auf der Maschine und Abdampfen desselben im Vakuum bei niedriger Temperatur erhaltenen fetten Öl abscheidende gelbweisse Masse A wurde auf der Nutsche mit kaltem absolutem Alkohol von öligen Beimengen befreit und dann mit heissem Aceton behandelt. Dabei blieben kleine Mengen einer auch in heissem Alkohol schwer löslichen Substanz zurück, die nach mehrmaligem Umlösen aus verdünntem Pyridin ein um 240<sup>0</sup> sich verfärbendes, bei 280<sup>0</sup> sich zusammenziehendes und bei 288—292<sup>0</sup> unter Zersetzung schmelzendes, nur schwach braunstichiges krystallinisches Pulver bildete, das sich als identisch mit Sterolin erwies.

Aus dem Rückstand des Acetonfiltrates konnte durch häufiges Umlösen aus absolutem Alkohol, dann aus Aceton ein weisses kry-

<sup>1)</sup> R. Jaretzki und E. Risse, Arch. Pharm. **278**, 384 (1940).

stallinisches Pulver vom Smp. 86—86,5° erhalten werden, bei dem es sich wahrscheinlich um Cerotinsäure-melissylester handelt. Es wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,831 mg Subst. gaben 11,60 mg CO<sub>2</sub> und 4,25 mg H<sub>2</sub>O  
 0,193 mg Subst.; 2,786 mg Campher; Schmelzpunktserniedrigung 3,4°  
 C<sub>56</sub>H<sub>112</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 82,27 H 13,81% Mol.-Gew. 817  
 Gef. „ 82,60 „ 12,41% „ „ 798

Ein als etwas klebriges Pulver vom Smp. 74—77° vorliegendes, von andern Drogenverarbeitungen stammendes Präparat der Masse A wurde 4 Stunden unter Rückfluss mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verseift. Beim Ausschütteln des Unverseiften mit Äther bildete sich eine schmutzigweisse Zwischenschicht, die abgenutscht und mehrmals aus verdünntem Pyridin gereinigt wurde. Die weissen, mikrokristallinischen Körnchen des Sterolins verfärbten sich um 280° etwas und schmolzen bei 292° unter Zersetzung. Der gallertige, in Methanol schwer lösliche Ätherrückstand lieferte nach fünfmaligem Umlösen aus absolutem Alkohol ein weisses Pulver, von dem weitere Mengen aus den Mutterlaugen abfielen und das durch Krystallisation aus Aceton-Methanol in ein weisses, bei 68° sinterndes und um 76° schmelzendes, bei 74—73° wieder erstarrendes Pulver und in ein in langen Nadeln krystallisierendes, in Petroläther, Methanol und Alkohol leicht lösliches Sterin getrennt werden konnte. Dieses sinterte bei 125° und zeigte Smp. 126—128° und Erstarrungspunkt 125°. Aus 5 g Masse A resultierten im Unverseiften 0,6 g Sterin und 0,7 g Substanz Smp. 76°. Das Sterin, bei dem die *Liebermann-Burchard'sche* Reaktion bei Raumtemperatur langsam eintrat und über kurze Blauphase zu mindestens 12 Stunden beständigem Gelb- bis Smaragdgrün führte, gab, aus Äther-Petroläther umgelöst, zuerst ein weisses, krystallinisches, bei 127° sinterndes Pulver (1) mit Smp. 128—129° und Erstarrungspunkt 118,5°, aus den mit Methanol versetzten Filtraten weissglänzende kleine Schuppen (2), die bei 122° sinterten, bei 125—126° schmolzen und bei 117° wieder erstarrten. Zur Analyse wurden beide Fraktionen bei Raumtemperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,069 (1); 3,599 (2) mg Subst. gaben 12,06; 10,64 mg CO<sub>2</sub> und 4,47; 4,11 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O·H<sub>2</sub>O Ber. C 80,49 H 12,12%  
 Gef. „ 80,86; 80,65 „ 12,29; 12,78%

Das in Äther leicht lösliche Unverseifte Smp. 76° wurde aus Essigester-Methanol als voluminöse, flockige Fällung erhalten, die mehrmals durch Aufnehmen in heissem Methanol von einem dabei unlöslichen, geschmolzenen Teil abgetrennt wurde. Die methanolunlösliche Substanz bildete aus Essigester ein weisses, mikrokristallinisches Pulver, Smp. 68,5° und Erstarrungspunkt 67°, und war

Hentriakontan. Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

3,268 mg Subst. gaben 10,10 mg CO<sub>2</sub> und 4,27 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>31</sub>H<sub>64</sub> Ber. C 85,23 H 14,77%  
 Gef. „ 84,31 .. 14,62%

Die mehrmals aus Essigester krystallisierte, methanollösliche Verbindung bildete weisse Schuppen vom Smp. 75,5—76°, enthielt 83,37% C und 14,34% H und gab keine Sterinreaktion. Der Schmelzpunkt veränderte sich bei öfterem Umlösen aus Aceton nicht, doch dürfte angenommen werden, dass es sich um mit wenig Hentriakontan verunreinigtes Triakontanol-1 oder einen andern hochmolekularen Fettalkohol handelt. Aus den Methanol- bzw. Essigesterfiltraten wurden noch 2 Fraktionen Smp. 70—78° und Smp. 73,5—74° isoliert.

Das von Masse A abgetrennte grünbraune Öl wurde in absolutem Alkohol mit der auf Tripalmitin berechneten Menge Kaliumhydroxyd 3 Stunden auf dem Wasserbade verseift, der Alkohol im Vakuum weggetrieben und die nach Wasserzusatz erhaltene alkalische Seifenlösung 12—13mal mit viel Äther ausgeschüttelt. Dabei entstand eine braunweisse Abscheidung an der Grenzschicht, die mit der wässrigen Phase vereinigt abgelassen wurde. Der aus dem über Natriumsulfat getrockneten Äther gewonnene Rückstand des Unverseiften gab an kalten Petroläther gelbrote Produkte ab, die nochmals verseift wurden. Aus den vereinigten Seifenlösungen wurden die Fettsäuren nach Salzsäurezusatz und Sättigung mit Kochsalz ausgeäthert.

#### Trennung der unverseiften Bestandteile.

Zur Reinigung des Unverseiften wurde dieses zunächst durch kalten Petroläther von rötlich gefärbten Ölen befreit, dann in warmem Petroläther aufgenommen und von den ausfallenden Sterinen getrennt. Das Filtrat hinterliess eine wachsartige Masse B neben rötlich gefärbtem Öl, das nach der chromatographischen Prüfung keinen Farbstoff enthielt und beim Behandeln mit Methanol noch weitere Mengen Sterin und Masse B lieferte. Wegen seines starken Geruches wurde es zuletzt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und der Ätherrückstand aus dem Destillat, eine rötlichgelbe, grün fluoreszierende, im Kältegemisch glasig erstarrende Masse, im Vakuum destilliert. Das dabei übergehende hellgelbe Öl vom Sdp.<sub>10 mm</sub> 115—120° zeigte den typischen Geruch der Mandragora, konnte aber wegen zu kleiner Ausbeute nicht weiter untersucht werden.

Der aus dem mit Kochsalz gesättigten Destillationsrückstand gewonnene Ätherrückstand von roter Farbe und halbfester Konsistenz wurde in Benzol chromatographiert. Entwicklung mit Petroläther und Extraktion der Aluminiumoxydsäule mit Chloroform lieferten neben Sterinen (Smp. 131—134°) eine bei 104—110° schmelzende Substanz, weitere Mengen der Masse B und ein hellrotes, bei Zimmertemperatur erstarrendes Öl.

### Reinigung der Sterine.

57 g Rohsterine wurden in drei Portionen mit Essigsäure-anhydrid in Eisessig acetyliert und die beim Eingiessen in Wasser ausfallenden Acetate zuerst aus absolutem Alkohol gereinigt. Ausbeute 76 % der Theorie an Acetaten Smp. 125—126°. Durch zahlreiche Fraktionierungen aus Essigester-Alkohol, Äther-Methanol usw. wurden schliesslich drei Hauptfraktionen vom Smp. 124—125° (15,7 g), Smp. 127—128° (23,1 g) und Smp. 131—132° (8,1 g) erhalten, die mit 10-proz. alkoholischem Kaliumhydroxyd hydrolysiert wurden. Aus Essigester-Methanol krystallisierten die Sterine, nämlich 8 g vom Smp. 137—138° (1), 16 g vom Smp. 137,5—138,5° (2) und 7 g vom Smp. 139—139,5° (3) in blättrigen, oft zu Büscheln vereinigten grossen Nadeln. Die *Liebermann-Burchard'sche* Reaktion war bei ihnen sehr kurz rot, intensiv violett, blaugrün und beständig smaragdgrün, bei den Acetylderivaten kurz violett und blau, blaugrün und smaragdgrün. Das aus Chloroform-Methanol rein weiss krystallisierende m-Nitrobenzoylderivat schmolz bei 146—146,5°, das gelbliche 3,5-Dinitrobenzoylderivat von (2) bei 195°, während der Schmelzpunkt des reinen  $\beta$ -Sitosterin-dinitrobenzoats mit 202—203° angegeben wird<sup>1</sup>).

Beim Trocknen in der Wasserdampf-Vakuumpistole über Phosphoroxxyd verloren:

0,1869 g Subst. (1) 0,0039 g H<sub>2</sub>O; 0,1742; 0,3187 g Subst. (2) 0,0040; 0,0069 g H<sub>2</sub>O;  
0,0780; 0,1381 g Subst. (3) 0,0016; 0,0031 g H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O · ½ H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 2,13% Gef. H<sub>2</sub>O 2,09; 2,29; 2,16; 2,05; 2,24%

3,758 (1); 3,650 (3) mg Subst. gaben 11,62; 11,22 mg CO<sub>2</sub> und 4,16; 3,94 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O Ber. C 83,90 H 12,16%

Gef. „ 84,35; 83,86 „ 12,39; 12,07%

76,4 (1); 170,2 (2) mg in 20 cm<sup>3</sup> Chloroform bei 21° im 2 dm-Rohr = -0,2°; -0,44°

$[\alpha]_D^{21} = -26,18^{\circ}; -25,85^{\circ}$

### Reinigung der Masse B.

17,2 g Masse B und 37,5 g des roten Öles aus dem Petrolätherauszug sowie das sterinfreie Unverseifte aus dem Chloroformauszug (s. u.) wurden einzeln der mehrmaligen fraktionierten Destillation bei 10 mm Druck unterworfen. Die nicht berücksichtigten Vorläufe bis Sdp.<sub>10 mm</sub> 170° blieben flüssig, dunkelten bei Luftzutritt rasch und reagierten nicht mit Phenylhydrazin. Oxydation von 2 g einer zwischen 205 und 215° übergegangenen Fraktion mit Permanganat führte nicht zu fassbaren Produkten. Die höher siedenden, erstarrenden Destillate lieferten nach Umlösen aus Methanol und Essigester oder Aceton rein weisse pulverige Substanzen mit verschiedenen Schmelzpunkten.

Die Fraktionen vom Smp. 56—58° stammten aus der methanolunlöslichen Acetonmutterlauge des aus Masse B erhaltenen Destillats, Sdp.<sub>10 mm</sub> 165—185°, und aus den bei Sdp.<sub>10 mm</sub> 230°

<sup>1</sup>) E. S. Wallis und P. N. Chakravarty, J. Org. Chem. 2, 335 (1937).

übergehenden Destillaten des Öles und des Chloroformauszuges. Ein aus absolutem Alkohol als weisses Pulver, Smp. 56—57°, gewonnenes Produkt wurde wiederholt mit siedendem Methanol von einem darin unlöslichen, geschmolzenen Körper getrennt und der Rückstand wiederholt aus Aceton umkrystallisiert. Die auf diesem Wege isolierte mikrokristallinische Substanz schmolz bei 67—67,5° und war identisch mit Hentriakontan. Aus ihrer Mutterlauge wurden silberglänzende Nadelchen, Smp. 62,5—63,5°, nach weiterem Einengen glänzende Blättchen vom Smp. 57—58° isoliert. Letztere wurden mit Petroläther behandelt und der Filtratrückstand mehrmals bis zum Konstantbleiben des Schmelzpunktes aus Aceton umgelöst. Silberglänzende Blättchen, Smp. 59,5—60°, Erstarrungspunkt 58,5°.

3,974 mg Subst. gaben 12,43 mg CO<sub>2</sub> und 5,23 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{27}H_{56}$  Ber. C 85,17 H 14,83%  
 Gef. „ 85,29 „ 14,72%

Neben dieser als Heptakosan anzusprechenden Substanz fand sich im methanolunlöslichen Teil ein in Essigester leicht lösliches Produkt, das nach fünf Krystallisationen aus Aceton als weisses, körniges Pulver, Smp. 52,5—53° und Erstarrungspunkt 52,8°, erhalten und nach Trocknen im Vakuum über Phosphorpenoxyd analysiert als Pentakosan identifiziert wurde. Seine Acetonfiltrate lieferten kleine Mengen einer bei 50—50,5° schmelzenden Verbindung.

3,344 mg Subst. gaben 10,43 mg CO<sub>2</sub> und 4,36 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{25}H_{52}$  Ber. C 85,13 H 14,87%  
 Gef. „ 85,09 „ 14,59%

Die Fraktionen Smp. 74—78°, aus den Destillaten Sdp.<sub>10 mm</sub> 210—250° der Masse B stammend, wurden aus absolutem Alkohol umgelöst, bis sie weiss waren, dann daraus fraktioniert krystallisiert, die einzelnen Portionen mit absolutem Methanol von schwerlöslichen Schmelzen abgetrennt und häufig aus Aceton umgelöst.

Die beiden ersten Abscheidungen aus Alkohol vom Smp. 70—71° lieferten dabei ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, Smp. 71,5° und Erstarrungspunkt 71°, welches gemäss Analyse Triakontanol sein dürfte.

3,041 mg Subst. gaben 9,16 mg CO<sub>2</sub> und 3,86 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{62}O$  Ber. C 82,10 H 14,25%  
 Gef. „ 82,20 „ 14,21%

Aus der beim Einengen der alkoholischen Filtrate gewonnenen weiteren Abscheidung konnte ein weisses, körniges Pulver erhalten werden, dessen Schmelzpunkt durch Reinigung von 76,5—77° auf 77,5—78° (Erstarrungspunkt 76°) stieg. Seine Acetonfiltrate enthielten wenig gallertiges Material Smp. 75,5°. Die nach Trocknen im Vakuum über Phosphorpenoxyd ausgeführte Analyse weist auf einen Alkohol

$C_{22}H_{46}O$  hin. Der Schmelzpunkt synthetisch hergestellten Dokosanol-1 wird mit 73—74° angegeben.

3,089 mg Subst. gaben 9,16 mg  $CO_2$  und 3,83 mg  $H_2O$

$C_{22}H_{46}O$	Ber. C	80,89	H	14,20%
	Gef. „	80,90	„	13,89%

Schliesslich wurden noch sehr kleine Mengen eines bei 66° schmelzenden weissen Pulvers mit Erstarrungspunkt 66° erhalten, in welchem nach der Analyse Hentriakontan vorliegen dürfte.

3,764 mg Subst. gaben 11,72 mg  $CO_2$  und 4,77 mg  $H_2O$

$C_{31}H_{64}$	Ber. C	85,23	H	14,77%
	Gef. „	84,95	„	14,18%

Die alkoholische Endmutterlauge enthielt noch eine Verbindung, deren Schmelzpunkt bei Reinigung von 85—86° auf 89—90° stieg, die aber nicht weiter untersucht wurde.

Ein weisses Pulver, Smp. 56,5°, wurde beim Umlösen der in Methanol schwer löslichen Schmelzen aus Aceton isoliert, doch genügte die kleine Ausbeute nur zur Ausführung einer Analyse, die auf Hexakosan hindeutet, für das Smp. 56,4° angegeben wird<sup>1)</sup>.

3,681 mg Subst. gaben 11,49 mg  $CO_2$  und 4,81 mg  $H_2O$

$C_{26}H_{54}$	Ber. C	85,15	H	14,85%
	Gef. „	85,15	„	14,62%

Bei Reinigung anderer Fraktionen konnten neben zusätzlichen kleinen Mengen der Verbindungen Smp. 71—72° und 63,5—64,5° (Erstarrungspunkt 63°) noch eine Substanz Smp. 68—70° und ein in Methanol schwer löslicher Kohlenwasserstoff von Smp. 61,5—62,5° und Erstarrungspunkt 61° gewonnen werden, die aber im Hinblick auf ihre kleinen Mengen nicht weiter geprüft wurden. Von den zum Vergleich in Betracht fallenden Paraffinen schmelzen Octakosan bei 62°, Nonakosan bei 64°, Hentriakontan bei 68° und Dotriakontan bei 70°<sup>2)</sup>.

#### Identifizierung der gesättigten Fettsäuren.

Die in warmem Alkohol gelösten Gesamtfettsäuren wurden in 1 Liter heisse 20-proz. Bleiacetatlösung eingerührt, das beim Abkühlen erstarrende, dunkelbraune Produkt mehrmals in Wasser umgeschmolzen, wobei starker Geruch nach Cumarin auftrat, und die amorphen, gelbbraunen Bleiseifen nach Trocknen mit Filterpapier auf übliche Weise mit Hilfe ihrer verschiedenen Ätherlöslichkeit getrennt.

Durch Ausäthern der mit Salzsäure versetzten und mit Kochsalz gesättigten Suspension der in Äther nicht löslichen Bleiseifen, Waschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers und Reinigung des Rückstandes

<sup>1)</sup> A. W. Schmidt, V. Schoeller und K. Eberlein, B. **74**, 1315 (1941).

<sup>2)</sup> J. H. Hildebrand und A. Wachter, Am. Soc. **51**, 2487 (1929).

aus Alkohol-Essigester wurden weisse Flitterchen, die um 62° schmolzen, isoliert. Beim ersten Versuch, 15,7 g der so erhaltenen gesättigten Fettsäuren durch Fraktionierung ihrer alkoholischen Lösung mit acht Zusätzen wässriger Magnesiumacetatlösung zu trennen, konnten nach Zerlegung der Salze nur 4 g krystallinischer Säuren mit über 53° liegendem Schmelzpunkt von 11,7 g wachsartigen, tiefer schmelzenden abgesondert werden. Erstere wurden hierauf noch zweimal nach dieser Methode fraktioniert, was zur Abtrennung einer bei 76—77° schmelzenden Substanz führte, die aus Essigester als weisses, krystallinisches Pulver, Smp. 76,5—77°, mit 78,09% C und 12,79% H in einer Menge von 0,8 g resultierte, zur weiteren Reinigung noch im Vakuum destilliert und durch Umlösen der Destillate aus Aceton gereinigt wurde. Nach dem Schmelzpunkt 78,5° und Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Verbindung dürfte Cerotinsäure vorliegen.

3,065 mg Subst. gaben 8,83 mg CO<sub>2</sub> und 3,65 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,71 H 13,22%

Gef. „ 78,57 „ 13,32%

Die niedriger schmelzenden Fraktionen, bestehend aus 5,7 g Säuren Smp. 50—55° und 7,8 g Säuren Smp. 41—48°, wurden nunmehr aus alkoholischer Lösung mit konzentrierter wässriger Bariumacetatlösung portionenweise ausgefällt und dadurch nach Zerlegung der Salze 4,6 g Substanz, Smp. 52—54°, aus teils gallertig, teils krystallinisch ausgefallenen Bariumsalzen neben 2 g Substanz Smp. 50 bis 52° und 4 g Säuren Smp. 47—49° erhalten. Aus der ersten Fraktion resultierten nach mehrfachem Umlösen aus absolutem Alkohol 1,3 g einer bei 54° schmelzenden Säure, die bei der Destillation bei 10 mm Druck ein sofort erstarrendes, aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Smp. 53,5—54° und Erstarrungspunkt 53° krystallisierendes Destillat gab. Es handelt sich nach der Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz um Myristinsäure.

3,417 mg Subst. gaben 9,21 mg CO<sub>2</sub> und 3,92 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,62 H 12,36%

Gef. „ 73,53 „ 12,84%

Da es nicht gelang, auf diesem Wege weitere einheitliche Säuren zu isolieren, wurden die von den Fraktionierungen her verbleibenden Fettsäuren samt 3,3 g aus anderer Fettverarbeitung vereinigt in methyllkoholischer Lösung unter Zusatz konzentrierter Salzsäure während 12 Stunden verestert, nach Neutralisation mit Bariumcarbonat und Wasserzusatz zum Konzentrat ausgeäthert und der Rückstand bei 10—12 mm Druck achtmal fraktioniert. Aus 16,5 g Fettsäuren wurden total 11,5 g Methylester gewonnen, nämlich (a) 2,25 g Sdp. 148° und Smp. 24,5—25°, (b) 2,14 g Sdp. 167—170° und Smp. 27°, (c) 2,60 g Sdp. 196—200° und Smp. 30,5—31°, (d) 2,16 g Sdp. 214 bis 220° und Smp. 44,5° sowie (e) 2,31 g Sdp. 220—230° und Smp. 49,5

bis 50°. Alle Fraktionen ausser der letzten, etwas gelblichen, waren farblos. Der dunkelbraune Destillationsrest wurde mit Methanol von harzigen Zersetzungsprodukten befreit und das dabei gewonnene, braunstichig weisse Pulver bei 10 mm destilliert. Das Destillat (f) zeigte Sdp. über 230° und Smp. 57–58°. Die durch Verseifung des Destillationsrückstandes erhaltenen, aus Methanol krystallisierten Säure hat Smp. 73,5°.

Nach den Schmelzpunkten der Ester zu schliessen lagen in den ersten 3 Fraktionen Gemische von Myristin- und Palmitinsäure-estern (Smp. 18–19° und Smp. 29,5°) vor, in den übrigen Estergemische höherer Säuren; für Stearin-, Arachin- und Cerotinsäure-methylester sind Smp. 38°, Smp. 54,5° und Smp. 62° angegeben. Trotzdem also noch Estergemische vorlagen, wurden diese mit 10-proz. Natronlauge etwa 10 Stunden heiss verseift und die Säuren wie üblich als weisse Pulver isoliert, dann durch häufiges Umlösen aus Methanol, dann aus Essigester, Petroläther und Aceton gereinigt. Fraktionen (a) und (b) lieferten aus Essigester perlmutterglänzende Schuppen, aus Aceton brüchige kleine Nadeln, aus Benzol durchsichtige Blättchen, die durchwegs zwischen 61 und 62°, also wie Palmitinsäure, schmolzen und Erstarrungspunkte 58,5–59,5° zeigten. Die Mutterlaugen gaben in glänzenden Blättchen krystallisierende Präparate mit tieferem Schmelzpunkt (Smp. 53–56° und Smp. 44,5°), was auf das Vorhandensein von weiteren Mengen Myristinsäure und Laurinsäure hinweist. Fraktion (c) lieferte wenig weisse Nadeln Smp. 70–71°, zur Hauptsache aber ein bei 66,5–67° (Erstarrungspunkt 65,5°) schmelzendes Palmitin-Stearinsäuregemisch neben kleinen Mengen Säuren Smp. 51,5–53° aus den Mutterlaugen, während bei Fraktion (d) durch absoluten Alkohol und Petroläther bei 72–73° schmelzende Präparate von tiefer schmelzenden geschieden wurden. Eine Trennung des hauptsächlich vorhandenen Palmitin-Stearinsäuregemisches Smp. 67–68° gelang trotz häufiger Krystallisation aus Essigester oder Petroläther nicht. Die Endmutterlaugen enthielten noch kleine Mengen weisser Blättchen Smp. 50–51°. Von den Säuren der Esterfraktion (e) konnte eine bei 77,5° schmelzende (Erstarrungspunkt 75°), aus Petroläther krystallisierte als Arachinsäure identifiziert werden, andere krystallisierte Säuren zeigten Smp. 74–74,5° (Erstarrungspunkt 71 bis 71,5°) und 72,5° (Erstarrungspunkt 70,5°). Aus Fraktion (f) wurden ebenfalls Arachinsäure und Säuregemisch Smp. 74,5–75°, aus welchem letzterem auch der verseifte Destillationsrückstand (nach Umlösen aus Petroläther) bestand, erhalten. Die Arachinsäure wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,526 mg Subst. gaben 9,88 mg CO<sub>2</sub> und 3,93 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 76,85	H 12,90%
	Gef. „ 76,47	„ 12,48%

Die nach dem Schmelzpunkt als Stearinsäure angesehene, in kleinen Mengen aus Fraktion (d), vorwiegend aber aus Fraktion (e) erhaltenen Präparate wurden vereinigt aus Essigester fraktioniert, wobei die zuerst und die aus den sukzessive eingeengten Filtraten gewonnenen weissen, krystallinischen Pulver Smp. 72,6—73° und Erstarrungspunkt 70° hatten, aber, wie die Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Säure ergab, als verunreinigte Behensäure zu betrachten sind, deren Schmelzpunkt 84° Erniedrigung erfährt<sup>1)</sup>. Stearinsäure würde 75,98% C und 12,75% H verlangen.

3,171 mg Subst. gaben 9,06 mg CO<sub>2</sub> und 3,65 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{22}H_{44}O_2$  Ber. C 77,58 H 13,02%  
 Gef. „ 77,94 „ 12,88%

Auch die vorwiegend aus Esterfraktion (b) isolierten Säuren mit dem Schmelzpunkt der Palmitinsäure (Smp. 61—62°) wurden aus Essigester fraktioniert und die Krystallisate aus Aceton umgelöst, wobei eine Trennung in Säuren Smp. 52—53°, Smp. 53,5—54,5°, Smp. 56,5° und Smp. 64° gelang. Der Schmelzpunkt der letzteren, in blättrigen Drusen oder verästelten Nadeln krystallisierend, stieg nach häufigem Umlösen auf 69,3° (Erstarrungspunkt 67°), so dass hier anscheinend ein Gemisch von Myristin- und Stearinsäure vorlag. In den Endfiltraten der Fraktionen a—c konnte neben einem Präparat Smp. 52—53° Palmitinsäure, weisse Krystalle Smp. 61—61,5°, durch Analyse nachgewiesen werden.

4,178 mg Subst. gaben 11,51 mg CO<sub>2</sub> und 4,70 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{16}H_{32}O_2$  Ber. C 74,93 H 12,58%  
 Gef. „ 75,16 „ 12,59%

Die Säurefraktionen Smp. 56—57° schliesslich konnten durch Essigesterfraktionierung in weisse Blättchen Smp. 53,5—54° und solche mit Smp. 56,5° getrennt werden. Das für Myristinsäure gehaltene, im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Produkt erwies sich nach der Analyse als „Daturinsäure“.

3,914 mg Subst. gaben 10,83 mg CO<sub>2</sub> und 4,36 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{17}H_{34}O_2$  Ber. C 75,49 H 12,67%  
 Gef. „ 75,49 „ 12,47%

Auf weitere Trennung dieser Gemische und auf die Aufarbeitung einiger anderer Säurefraktionen mit Schmelzpunkten, die den beschriebenen nahekommen, wurde verzichtet.

### Identifizierung der ungesättigten Fettsäuren.

Aus dem gewaschenen und über Calciumchlorid getrockneten Ätherauszug der wie die unlöslichen Bleiseifen zerlegten ätherlös-

<sup>1)</sup> Eine ebenfalls als Behensäure angesehene Säure mit 77,3% C und 13,4% H und Smp. 66—67° isolierte W. Thomas (Yearbook of Pharm. 1907, 1) aus der Rinde von *Brucea sumatrana* Roxb.

lichen Bleisalze resultierten die ungesättigten Fettsäuren als rotbrauner, schmieriger Rückstand, der durch portionenweise fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Unter Verlust eines rot gefärbten Rückstandes gingen 65 % als hellgelbes Öl über, das bei weiterer Rektifizierung bei 10 mm Druck zu 90 % eine hellgelbe, bewegliche Flüssigkeit Sdp. 223—230° und zu etwa 5 % ein grünstichig rötliches, nicht untersuchtes Öl mit höherem Siedepunkt lieferte.

### Bromierung.

Wurde das in 200 cm<sup>3</sup> Äther und 100 cm<sup>3</sup> Eisessig aufgenommene Öl bei 1—2° langsam mit einer auf 30 cm<sup>3</sup> 10 cm<sup>3</sup> Brom enthaltenden Eisessiglösung versetzt, so wurden von 124 g Öl 40 cm<sup>3</sup> oder 120 g Brom entfärbt, was auf das mengenmässige Überwiegen von Linolsäure hinweist, weil sich auf Ölsäure nur 70, auf Linolsäure dagegen 140 g Brom berechnen. Nach Abdunsten des Äthers wurde die bräunlichweisse Abscheidung auf der Nutsche von der sauren Lösung getrennt, diese nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und der gewaschene Äther in der Kälte stehen gelassen. Die dabei noch ausfallenden festen Bromide wurden mit der Hauptmenge derselben vereint aus Äther vorgereinigt und der zunächst als erstarrendes Öl erhaltene Rückstand mit eiskaltem Petroläther von Resten flüssiger Bromide getrennt. Mehrmaliges Umlösen aus Essigester entfernte braune Verunreinigungen, so dass das nunmehr weiss krystallinische Bromid aus absolutem Alkohol fraktioniert werden konnte. Das darin schwerer lösliche Produkt erwies sich auch als in Eisessig schwerer löslich und wurde nach öfterem Umfällen in Chloroform-Alkohol oder Essigester-Methanol in einer Ausbeute von 3,6 g albeisses Krystallpulver erhalten, welches lufttrocken um 155° sinterte, bei 160° zäh opak wurde, aber erst bei 180° klar schmolz. Weitere Mengen dieses Bromids konnten bei häufigem Umlösen des in den Eisessigmutterlaugen aufgenommen, alkohollöslicheren Bromids aus Methanol und Auskochen mit Petroläther erhalten werden, wodurch eine kleine Menge einer als Hexabrom-stearinsäure-äthylester erkannten Substanz Smp. 151° beseitigt wurde. Nach wiederholtem Umlösen aus Essigester, Essigester-Alkohol oder Eisessig resultierten schliesslich 1,3 g eines bläulichig weissen Pulvers, das bei 170° sinterte, bei 177—180° schmolz. Für die Analyse wurde dieses noch zweimal aus Benzol gereinigt, wodurch bei langsamem Erhitzen ein scharfer Schmelzpunkt 183° (Erstarrungspunkt 171°) des in der Vakuumpistole bei 100° über Phosphorperoxyd getrockneten, rein weiss krystallisierten Pulvers erzielt wurde. Es liegt die für Linolensäure charakteristische Hexabrom-stearinsäure vor.

7,176 mg Subst. gaben 10,63 mg AgBr

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> Ber. Br 63,27 Gef. Br 63,04%

Aus dem bei 154—156° schmelzenden Rückstand (1 g) der Hexabromidkrystallisationen konnten aus Benzol weitere Mengen krystallisiertes Hexabromid Smp. 181—182° neben seinem sich in den Mutterlaugen anreichernden mikrokrystallinischen Äthylester Smp. 151 bis 152° isoliert werden.

Die alkohollöslicheren Bromide wurden wiederholt aus Petroläther umgelöst und nach Abtrennung von in Methanol schwer löslichen Schmelzen aus Essigester in schönen Nadeldrusen Smp. 63 bis 64° in einer Menge von 5,3 g erhalten. Zu weiterer Reinigung wurden sie in kaltem Äther aufgenommen und der Rückstand des Filtrats aus Methanol umgelöst. Die ersten beiden Krystallisate Smp. 60 bis 61,5° konnten in heissem Methanol von wenig löslichen Schmelzen (a) getrennt werden, die jedoch nach der Analyse und dem Verhalten beim Schmelzen nahezu identisch mit dem löslichen Anteil (b) sind. Beide bildeten aus Alkohol weisse krystallinische Pulver, die bei 40° durchsichtig, hierauf wieder fest wurden und endgültig bei 57—58° (a) oder 59,5—60° (b) schmolzen. Nach den Analysen der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanzen liegt Tetrabromstearinsäure-äthylester vor.

3,489 (b); 4,405 (a) mg Subst. gaben 4,88; 6,14 mg CO<sub>2</sub> und 1,91; 2,25 mg H<sub>2</sub>O  
7,460 (b); 7,491 (a) mg Subst. gaben 9,47; 8,44 mg AgBr

C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	Ber. C 38,22	H 5,78	Br 50,91%
	Gef. „ 38,16; 38,03	„ 6,17; 5,72	„ 54,02; 47,95%

Besonders die Tetrabromstearinsäure scheint sich leicht zu verestern, was wohl auf die Gegenwart kleiner Mengen Eisessig in den aus diesen erhaltenen, dann aus Alkohol krystallisierten Verbindungen zurückzuführen ist. Eine Verseifung der Ester wurde nicht durchgeführt. Eine weitere aus warmem Äther ausfallende, aus Äther mit Petroläther fällbare und aus Essigester krystallisierte Menge von Bromiden aus den Mutterlaugen schmolz um 151—152° (Erstarungspunkt 151°) wie der Hexabromid-äthylester, während die grössere Menge im gelblichen Äther-Petrolätherfiltrat gelöst blieb und aus Methanol gereinigt werden konnte. Das schön krystallisierte Produkt war mit Tetrabromid-äthylester identisch und schmolz bei 56 bis 57°.

#### Oxydation mit Permanganat.

Die bei der Bromierung in einer Menge von 150 g gewonnenen flüssigen Bromide wurden in 1½ Liter siedendem absolutem Alkohol mit granuliertem Zink und konzentrierter Salzsäure entbromt, das Filtrat in Kohlendioxydatmosphäre im Vakuum konzentriert, in Äther aufgenommen und gewaschen. Es liessen sich so 103 g der Äthylester als gelbrötliches Öl gewinnen. Dieses, bei 10 mm Druck fraktioniert destilliert, gab 6% eines an der Luft rasch dunkelnden Vorlaufes, 7% Fraktion Sdp. 176—204°, 25% Sdp. 205—207° und 33% Sdp. 210—214°.

Zur Identifizierung dieser Esterfraktionen wurden 42 g Sdp.<sub>10 mm</sub> 205–207° (a) und 57 g Ester Sdp.<sub>10 mm</sub> 210–214° (b) zunächst zu den quantitativ isolierten Fettsäuren verseift, diese nach *Hazura* mit 2-proz. Permanganatlösung bei Raumtemperatur oxydiert und das Oxysäuregemisch aufgearbeitet. Die beim Einleiten von Schwefeldioxyd nach Auflösen des Braunsteins vorhandenen weissen Flocken wurden auf der Nutsche gesammelt, mit Petroläther ausgekocht und der auch in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester schwer, in heissem Alkohol etwas leichter lösliche Rückstand im *Soxhlet*-Apparat oder unter Rückfluss ausgiebig mit Äther extrahiert.

Als ätherlösliche Säuren wurden aus (a) 1,1 g einer aus Methanol in Rosetten weisser, glänzender Krystalle isolierten Substanz gewonnen, die lufttrocken bei 128–129°, nach Trocknen in der Vakuumpistole über Phosphorpentoxyd bei etwa 100° bei 130–131° schmolzen, bei (b) 0,65 g Säure Smp. 124–125°. Nach Schmelzpunkt und Analyse (a) liegt die aus Ölsäure stammende 9,10-Dioxy-stearinsäure vor.

3,760 mg Subst. gaben 9,45 mg CO<sub>2</sub> und 3,91 mg H<sub>2</sub>O

$C_{18}H_{36}O_4$	Ber. C 68,30	H 11,47%
	Gef. „ 68,56	„ 11,64%

Der in Äther nicht lösliche Anteil wurde zunächst aus Alkohol gereinigt, wobei bei (a) 2 g einer Säure Smp. 170,5° neben verschiedenen, in Aceton wenig löslichen Produkten Smp. 153–157° erhalten wurden, die beim Eingiessen ihrer konzentrierten alkoholischen Lösung in viel heisses Wasser in 3,3 g glänzende Blättchen Smp. 153 bis 154°, aus dem eingengten Filtrat noch 1,7 g Nadelchen Smp. 149,5° und wenig Säure Smp. 154 zerlegt werden konnten. Bei Oxydation (b) resultierten 8 g eines weissen, pulverigen Säuregemisches Smp. 164,5°, das ebenfalls durch Eingiessen seiner alkoholischen Lösung in heisses Wasser gereinigt wurde. Neben 2 g der schwerlöslichen Säure Smp. 170° liessen sich weisse Blättchen Smp. 154,5–155° isolieren, die durch Umlösen aus Eisessig zwei Fraktionen Smp. 154,5–155° (2,3 g) und Smp. 156–157° (1,7 g) bildeten. Aus dem Rückstand des Alkoholfiltrats des ursprünglichen Säuregemisches löste Essigester eine Säure Smp. 158–159° weg und das Unlösliche (Smp. 163–164°) konnte in heissem Wasser in Krystallfitter Smp. 160,5–161° und weisse glänzende Blättchen Smp. 158,5° getrennt werden. Aus dem ebenfalls in heissem Wasser aufgenommenen grünlichbraunen Essigesterrückstand krystallisierten noch wenig weisse, kleine Krystalle Smp. 152°. Sämtliche Krystallisationsmutterlaugen dieser Säuren gaben einen öligen Rückstand (41 g), der teilweise in Petroläther löslich war (24 g), aber keine krystallisierten Verbindungen mehr lieferte und nicht weiter untersucht wurde.

Die Säuren Smp. 170–171° wurden vereint nochmals im *Soxhlet* 48 Stunden ausgeäthert und nach dreimaliger Krystallisation aus ab-

solutem Alkohol in Form kleiner weisser Nadeln vom Smp. 172,5 bis 173° in einer Ausbeute von 2,1 g isoliert. Es handelt sich um die  $\alpha$ -Sativinsäure benannte, aus Linolsäure stammende 9,10,12,13-Tetraoxy-stearinsäure.

3,310 mg Subst. gaben 7,45 mg CO<sub>2</sub> und 3,10 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 62,02	H 10,42%
	Gef. „ 61,40	„ 10,48%

Aus ihren Mutterlaugen wurde die Säure Smp. 164—164,5°, eine aus Aceton krystallisierende Säure Smp. 155—157° und wenig eines in Petroläther löslichen, erstarrenden Öles isoliert.

Die in einer Ausbeute von 11 g erhaltenen Fraktionen Smp. 150 bis 156° wurden zuerst aus verdünntem Alkohol gereinigt und das krystallinische Pulver Smp. 154—155° im Soxhlet-Apparat sukzessive 39, 20 und 5 Stunden mit Äther ausgezogen und die vereinigten Ätherrückstände durch Umlösen aus Alkohol oder Aceton in je 0,5 g Säuren Smp. 155—156° und 159—159,5° und wenig Säure Smp. 144° zerlegt. Durch häufiges Umlösen aus Alkohol lieferten erstere zwei Präparate Smp. 152—153° und 161°, die mit den Restfraktionen der  $\alpha$ -Sativinsäure durch häufige Krystallisation aus Methanol zu reinigen versucht wurden. Dabei wurde neben  $\alpha$ -Sativinsäure und dem eutektischen Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure Smp. 155—156° noch zwei Fraktionen mit Smp. 161—162° und Smp. 146—147° isoliert.

Der ätherextrahierte Rückstand, noch mit Benzol ausgekocht und aus Äthyl-, dann Methylalkohol gereinigt, bildete ein weisses, feinkrystallinisches Pulver mit Smp. 154,4—155° und Erstarrungspunkt 153°. Es handelt sich um das aus 70%  $\alpha$ - und 30%  $\beta$ -Sativinsäure bestehende Eutektikum, das nach Trocknen in der Wasserdampfvakuumpistole über Phosphorpentoxyd analysiert wurde.

3,529 mg Subst. gaben 8,04 mg CO<sub>2</sub> und 3,30 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 62,03	H 10,42%
	Gef. „ 62,15	„ 10,47%

Das saure Filtrat der beim Einleiten von Schwefeldioxyd ausgefallenen Säuren der Oxydation (b) wurde mit Natronlauge neutralisiert, im Vakuum stark eingeeengt und von den beim Ansäuern ausfallenden Flocken filtriert. Ätherextraktion des Filtrats lieferte 4,2 g eines stark nach Buttersäure riechenden Öles. Die zuerst aus heissem Wasser, dann wiederholt aus verdünntem Alkohol umgelösten Flocken konnten als weisses Pulver vom Smp. 201—202° in einer Menge von ½ g rein erhalten werden, während ungefähr gleich viel einer Säure Smp. 195—197° neben einem gelben, wachsartigen Produkt aus der Mutterlage isoliert wurden. Es handelt sich um die aus Linolensäure entstehende Linusinsäure mit der Zusammensetzung einer 9,10,12,13,15,16-Hexaoxy-stearinsäure.

3,636 mg Subst. gaben 7,47 mg CO<sub>2</sub> und 3,00 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 56,81	H 9,54%
	Gef. „ 56,05	„ 9,23%

Der zur Reinigung der wässrigen Linusinsäurelösung benutzte Äther gab beim Einengen weisse Krystallschuppen, die durch Umlösen aus Methanol, Essigester und Petroläther in zwei Fraktionen Smp. 54,5–55<sup>o</sup> und Smp. 44,5–55<sup>o</sup> trennbar waren, von denen letztere nach weiterer Reinigung aus Äther und Essigester 0,6 g farblose Krystalle Smp. 42,5<sup>o</sup> von Laurinsäure gab.

3,534 mg Subst. gaben 9,34 mg CO<sub>2</sub> und 3,66 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{12}H_{24}O_2$  Ber. C 71,94 H 12,08%  
 Gef. „ 72,10 „ 11,59%

Die sauren wässrigen Filtrate der Oxydation (a) enthielten keine Linusinsäure, weshalb im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand des Alkoholauszuges in dem zum Ausschütteln des nach Buttersäure riechenden Destillats verwendeten Äther aufgenommen wurde. Der daraus erhaltene ölige Rückstand hinterliess beim Auskochen mit Petroläther 4,2 g eines konsistenten, bräunlichen Öles und die aus der Lösung erhaltene weiche Masse krystallisierte aus Methanol oder Aceton in sehr kleiner Menge mit Smp. 55–56,5<sup>o</sup>. Deshalb wurde der gesamte Ätherrückstand bei 10 mm Druck fraktioniert destilliert. Das bei 270–275<sup>o</sup> übergehende weiss erstarrende Destillat erschien nach zehmaligem Umlösen aus Petroläther in weissen Krystallen Smp. 55,5<sup>o</sup>, deren Schmelzpunkt durch Krystallisation aus Essigester-Petroläther schliesslich auf 60–61<sup>o</sup> stieg. Die Analyse ergab 76,21 % C und 12,48 % H. Eine über 280<sup>o</sup> erhaltene gelbweisse Masse wurde mit Petroläther behandelt, nochmals destilliert (Sdp.<sub>10 mm</sub> 270–290<sup>o</sup>) und aus Methanol in Krystallen Smp. 37–41<sup>o</sup> erhalten. Aus den Petrolätherauszügen wurde neben braunem Öl eine gelbstichige, nach Reinigung aus verdünntem und absolutem Alkohol in weissen Nadelchen krystallisierende Substanz Smp. 76,5–77<sup>o</sup> isoliert, bei der es sich um das bei Destillation entstandene Myriston (Smp. 76,3) handeln dürfte.

3,753 mg Subst. gaben 11,30 mg CO<sub>2</sub> und 4,44 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{27}H_{54}O$  Ber. C 82,15 H 13,79%  
 Gef. „ 82,14 „ 13,24%

Aus verschiedenen Krystallisations-Endmutterlaugen der Oxysäuren, gelben, klebrigen Krusten, konnte mit Äther eine nach Reinigung als etwas gelbstichiges Pulver krystallisierende Säure Smp. 149,5–150<sup>o</sup> (Adipinsäure?) und aus den in Äther weniger löslichen Rückständen aus Wasser kleine Mengen einer Säure Smp. 133,5<sup>o</sup> (Sebacinsäure?), aus Alkohol neben weiteren Produkten noch zwei bei 128–129<sup>o</sup> und 137–140<sup>o</sup> schmelzende Säuren gefunden werden, deren Charakterisierung wegen der geringen Ausbeuten unterblieb.

### Chloroformauszug.

Zur Isolierung der Alkaloide, über die an anderer Stelle berichtet wird, wurde das mit Petroläther entfettete Drogenpulver 2–3 mal je 12 Stunden mit einem Ammoniak enthaltenden Äther-Chloroformgemisch auf der Schüttelmaschine bei Raumtemperatur extrahiert, die Filtrate nach leichtem Ansäuern mit Essigsäure im Vakuum bei

niedriger Temperatur eingeengt und der schmierige, grünliche Rückstand 3—4mal mit viel Petroläther bei höchstens 40° durchgeknetet, die abgessene Petrolätherlösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die saure, von der Emulsionsschicht C auf der Nutsche getrennte Lösung wieder mit Petroläther gewaschen und hierauf ausgeäthert. Der so vorbehandelte Rückstand wurde dann bei höchstens 40° mit der salzsauren Lösung digeriert, von käsigen gelblichweissen Massen C filtriert und das Filtrat nach Zusatz überschüssigen Ammoniaks bis zum Verschwinden der positiven Silicowolframsäurereaktion öfters mit wegen starker Emulsionsbildung kleinen Mengen Chloroform von den Alkaloiden befreit. Die alkalische Lösung (a) gab nachher noch eine rote Fällung mit Kaliumwismutjodid. Die rotgefärbte Alkaloidlösung wurde mit 2-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, die ebenfalls roten Auszüge (b) nach Ammoniakzusatz wieder von Alkaloiden befreit und der Vorgang wiederholt, wobei die nur noch gelbe Alkaloidsalzlösung (c) nach Alkalisierung zuerst mit Äther, dann mit Chloroform extrahiert wurde.

Die wässrigen, nach Ausschüttelung der Alkaloide wieder angesäuerten Lösungen a—c wurden neutralisiert und in Schalen zur Trockne gebracht, der Salzrest mit absolutem Alkohol ausgekocht und der klebrige dunkelbraune Alkoholrückstand mit Äther und Chloroform ausgezogen, was eine Trennung von in Wasser und Natronlauge löslichen harzigen, keine einheitlichen Substanzen enthaltenden Produkten ermöglichte. Der widrigriechende Chloroformrückstand wurde mit Äther ausgekocht, der rötlichgelbe Rückstand der Ätherauszüge in Chloroform mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die saure, rotbraune Lösung ausgeäthert. Der zunächst ölige Ätherrückstand erstarrte allmählich zu einer gelben, bröckeligen Masse, die nach Umlösen aus Aceton in Nadeln krystallisierte und nach 3—4maligem Reinigen aus Aceton beim Stehen der verdünnten Acetonlösung langsam in gut ausgebildeten, wasserklaren, derben Prismen vom Smp. 126,5—127,5° in einer Menge von 0,93 g erhalten wurde. Aus ihren Mutterlaugen entfernte Äther ein unlösliches, bräunliches Produkt und beim Versetzen des Ätherfiltrates mit Petroläther wurden Büschel weisser Nadeln erhalten, die mehrmals aus Chloroform umgelöst, in bis zu 1 cm langen, spröden Exemplaren vom Smp. 126—127° krystallisierten. Ihre Menge betrug 0,92 g. Die Analyse ergab 64,36 % C und 5,85 % H, so dass wie in der rein erhaltenen Substanz optisch aktive *l*-Tropasäure vorliegt.

3,561 mg Subst. gaben 8,52 mg CO<sub>2</sub> und 1,98 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 65,04	H 6,07%
	Gef. „ 65,27	„ 6,22%

412,2 mg Subst., 20 cm<sup>3</sup> absoluter Alkohol, bei 20°, 2 dm-Rohr — 2,89°

$[\alpha]_D^{20} = -70,11^\circ$

Weitere von der Alkaloidreinigung herrührende alkalisch wässrige Lösungen, die hellgelb und trübe waren, wurden nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Chloroform ausgeschüttelt und der gelblichweisse Rückstand öfters aus Methanol krystallisiert. Die erhaltenen Nadelbüschel bildeten aus Essigester gelbstichige prismatische Nadeln, die bei 199,5° sinterten, bei 200,5—201° schmolzen. Es liegt Chrysatropasäure (s. u.) vor.

Die aus den rotgefärbten Chloroformlösungen der Alkaloidumschüttelungen resultierende dunkelbraune, harzige Masse wurde zweimal aus ihrer Lösung in Natronlauge mit Säure ausgefällt und die gelbbraune Fällung zuerst mit Äther, dann mit Essigester extrahiert. In den kleinen Mengen der gelbrötlichen öligen und halbfesten Rückstände misslang der Nachweis von Chrysatropasäure mittels Sublimation im Vakuum, denn oberhalb 200° entstanden nur ölige Sublimate, dagegen entzog Petroläther denselben eine stark riechende Substanz, die zusammen mit einer gleich riechenden Endfraktion der Alkaloidpikrate der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Der Ätherauszug des Destillates, ein stark nach Zimt riechendes halbfestes, gelbliches Öl gab beim Umlösen aus Essigester ein Gemisch geruchloser Körnchen und kleiner Nadeln in sehr kleiner Ausbeute, das infolge Glasbruch verloren ging.

#### Identifizierung des Sterolins.

Grössere Mengen des im Petrolätherextrakt nachgewiesenen Sterolins konnten bei der Aufarbeitung des Chloroformextraktes mit Petroläther sowie aus den Massen C isoliert werden. Nach der Entfernung von fettigen und harzigen Produkten mit warmem Alkohol blieben mehr oder weniger klebrige, bräunliche Rückstände zurück, die nur in Pyridin gut, in verdünnter Natronlauge nicht, in Essigester, Chloroform, Benzol und Methanol sehr wenig, in heissem Alkohol besser löslich waren und aus letzterem als hellbraune Krystallaggregate ausfielen, die je nach Herkunft um etwa 260° unter Verfärbung zusammenfielen und bei 265°, 269,5°, 274° und 274—282° unter Zersetzung schmolzen. 0,5 g Sterolin Smp. 265° lieferte in einer Menge von 91% der Theorie das Acetylderivat Smp. 166° in schön krystallisiertem Zustande. Beim Behandeln mit heissem Chloroform ging eine kleine Menge einer rötlichgefärbten Verbindung in Lösung, die nach dreimaligem Umfällen aus Chloroform mit Äther aus Methanol krystallisierte, bei 162° sinterte und bei 189—190° zu dunkelbrauner, sich bei 200° zersetzender Schmelze zusammenfloss, bei weiteren Reinigungsversuchen aber verharzte.

Die Rohsteroline zeigten positive *Liebermann-Burchard'sche* Reaktion. Sie wurden zweimal aus viel Alkohol umgelöst, worauf die bei langsamem Abkühlen sich zuerst abscheidenden Krystallkörner den Smp. 278—280° (Zers.) zeigten. Das aus dem Filtrat erhaltene weisse Pulver gab bei einem Versuch mit 290 mg in 91% der Theorie das krystallisierende Acetylderivat Smp. 166°.

Bei der Aufarbeitung des von den Alkaloiden befreiten, grünbraunen Chloroformauszuges aus 80 kg Droge sowie der Konzentrate der dabei abfallenden wässrigen Konzentrate mit Äther und Essig-

ester wurden rotgefärbte, stark cumarinartig riechende, ölige Rückstände erhalten, die mit Kalilauge verseift wurden. Die beim Ausäthern des Unverseiften entstehende emulsoide Zwischenschicht bildete nach Abtrennung auf der Nutsche und wiederholtem Umlösen aus Alkohol, Aceton, Essigester und Methanol eine schwach gelbliche Masse, der warmer Äther eine aus Essigester oder Alkohol krystallisierende Substanz vom Smp. 101° (s. u.) entzog, während Benzol einen gelblichen Rückstand ungelöst liess, der nach Reinigung aus Essigester bei 75,5—76° schmolz, und eine aus Alkohol-Äther gereinigte Verbindung vom Smp. 82—83° weglöste. Beide Substanzen wurden nicht weiter untersucht. Im Rückstand der Mutterlaugen liessen sich beim Verestern mit Phtalsäure-anhydrid in Xylol nur Spuren von Alkoholen nachweisen.

Auch beim Ausäthern der angesäuerten Seifenlösung, die 129 g eines gelbbraunen, halbfesten Fettsäuregemisches lieferte, entstand eine massige, dunkelbraune Emulsionsschicht, aus welcher verdünnte Kalilauge eine durch Säuren fällbare, in allen organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliche, dunkelbraune Substanz entzog, die nicht untersucht wurde. Das ungelöst zurückbleibende Sterolin bildete aus Alkohol weisse Flocken vom Smp. 264—268° (Zers.). Für Analyse und Versuche wurde das in einer Menge von 20 g oder 0,025 % der Droge gewonnene Rohsterolin mehrmals aus verdünntem Pyridin gereinigt. Die weissen, körnigen Krystallaggregate wurden in der Vakuumpistole über Phosphorperoxyd bei 100° getrocknet. Sie zeigten um 260° leichte Verfärbung, sinterten bei 286° und schmolzen unter Zersetzung bei 292—293°.

3,075 mg Subst. gaben 8,05 mg CO<sub>2</sub> und 2,97 mg H<sub>2</sub>O

$C_{35}H_{60}O_6$	Ber. C 71,21	H 10,49%
	Gef. „ 71,41	„ 10,81%

554,7 mg Subst., 20 cm<sup>3</sup> Pyridin, bei 25°, 2 dm-Rohr — 2,358°

$[\alpha]_D^{20} = -42,97^\circ$

Das auf übliche Weise in Eisessig mit Essigsäure-anhydrid gewonnene Tetraacetylderivat krystallisierte aus Essigester-Methanol in glänzenden Drusen dünner Nadeln vom Smp. 167—167,5° (a), aus Aceton in farblosen Nadelchen Smp. 166—166,5° (b), aus Methanol in Blättchen vom Smp. 167—167,5°. *Liebermann-Burchard'sche* Reaktion: kurz violett und blau, anhaltend smaragdgrün. Das in guter Ausbeute und leicht in reinem, krystallisiertem Zustand darzustellende Acetylderivat eignet sich gut zum Nachweis des Sterolins in stark verunreinigten Präparaten desselben.

3,730 (a); 3,195 (b); 2,975 (b) mg Subst. gaben 9,41; 8,12; 7,58 mg CO<sub>2</sub> und 3,07; 2,71; 2,65 mg H<sub>2</sub>O

$C_{35}H_{56}O_6(OC \cdot CH_3)_4$	Ber. C 69,31	H 9,20%
	Gef. „ 68,82; 69,33; 69,51	„ 9,21; 9,50; 9,63%

1,3 g Sterolin wurden in 25 cm<sup>3</sup> Pyridin mit 4 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid 2½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die bei Wasserezusatz entstehende Fällung aus Alkohol, dann viermal aus Essigester-Alkohol umgelöst. Das in Alkohol ziemlich schwer lösliche Tetrabenzoylderivat bildete Rosetten dünner, farbloser Nadelchen, die nach Trocknen bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 198–198,5° schmolzen. Ausbeute 1,15 g. *Liebermann-Burchard'sche* Reaktion wie beim Acetylderivat.

3,339; 3,115 mg Subst. gaben 9,29; 8,76 mg CO<sub>2</sub> und 2,36; 2,24 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>(OC·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> Ber. C 76,17 H 7,71%  
Gef. „ 75,90; 76,72 „ 7,91; 8,04%

Mit einer aus der alkoholischen Lösung dargestellten, stabil bleibenden Emulsion des Sterolins in 5-proz. Gummi-*Ringer* konnte weder am nach *Straub* isolierten Froscherzen noch bei drei Fröschen mit freigelegtem Herzen nach ventraler Injektion von bis zu 3 cm<sup>3</sup> 1 : 1000 irgendwelche Beeinflussung des Organs beobachtet werden. Schon früher hat *H. H. Dale*<sup>1)</sup> die Wirkungslosigkeit des Acetylderivates („Diacetyl-citrullol“ vom Smp. 167°) bei Dosen von allerdings nur 50 mg am Hund festgestellt.

Bei der Hydrolyse des Sterolins in Amylalkohol mit 15-proz. Salzsäure während 2 Stunden, Verdünnen des eingegangenen Reaktionsgemisches mit Wasser und Krystallisation des ausgefallenen Sterins aus Methanol und Essigester-Methanol wurden Blättchen vom Smp. 136–136,5° erhalten, deren Acetylderivat den Schmelzpunkt 123° des Sitosterin-acetats hatten. Die neutralisierte, eingegangene Lösung lieferte nach Zusatz von Essigsäure und Erwärmen mit Phenylhydrazin das bei 203–204° schmelzende *d*-Phenyl-glykosazon.

4,612 mg Subst. gaben 0,629 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 725 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 15,64 Gef. N 15,05%

Daraus folgt, dass im Sterolin der Mandragorawurzel ein Sitosterin-glykosid vorliegt. Glykoside anderer Sterine konnten nicht gefunden werden.

#### Reinigung der nichtverseifbaren Bestandteile.

Das aus dem Äther erhaltene gelblichweisse, wachsartige Produkt wurde mit wenig kaltem Petroläther von riechenden Begleitstoffen befreit und mehrmals aus Methanol umgelöst. Die Krystallisate bildeten aus warmem Petroläther weisse, blättrige Nadeln vom Smp. 137–138°. Das mit dem Sitosterin des Petrolätherextraktes identische Sterin gab die charakteristische *Liebermann-Burchard'sche* Reaktion.

Der in warmem Petroläther unlösliche Anteil konnte mit Aceton von chloroformlöslichen Beimengungen getrennt werden und fiel aus Chloroform-Petroläther als weisse Körnchen enthaltende wachsige Masse aus, die nach fünfmaligem Krystallisieren aus Essigester als schwach braunstichiges, weisses Pulver Smp. 99,5–100° gewonnen

<sup>1)</sup> zit. *Fr. B. Power* und *Ch. W. Moore*, *Soc.* **97**, 99 (1910).

wurde. Weitere Reinigungsversuche aus absolutem Alkohol, Essigester, Benzol-Alkohol, Aceton-Methanol und Aceton erhöhten den Schmelzpunkt des in kleinen glänzenden Blättchen krystallisierenden Alkohols auf 101,5—102°. Er wurde im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die *Liebermann-Burchard'sche* Reaktion war negativ.

3,719 mg Subst. gaben 10,52 mg CO<sub>2</sub> und 4,38 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,76 H 13,60%

Gef. „ 77,17 „ 13,18%

0,247; 0,254 mg Subst., 2,582; 3,158 mg Campher, Schmelzpunktserniedrigung 10,0 und 10,5°; 8,0°

C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. Mol.-Gew. 370 Gef. Mol.-Gew. 365; 388: Mittel 377

0,22 g Substanz wurden durch 4½stündiges Erhitzen in 25 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid acetyliert und durch Extraktion der auf Eis gegossenen Lösung mit Essigester und mehrmaliges Umlösen des Essigesterkonzentrats aus Methanol weisse, kleine Nadelchen vom Smp. 65,5° und Erstarrungspunkt 54,5° in einer Menge von 0,2 g (74 % der Theorie) gewonnen. Die Analyse der über Phosphor-pentoxyd im Vakuum getrockneten Substanz gab Werte für ein Diacetyl-derivat.

3,928 mg Subst. gaben 10,55 mg CO<sub>2</sub> und 4,233 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>(OC·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ber. C 73,94 H 11,97%

Gef. „ 73,27 „ 12,06%

Ein Alkohol C<sub>22</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> mit Mol.-Gew. 344,5 würde 76,66 % C und 14,04 % H, sein Diacetyl-derivat 72,83 % C und 12,23 % H verlangen. Abbauprobe mit diesem interessanten, bisher anscheinend unbekanntem Glykol mussten im Rahmen dieser Arbeit und wegen der kleinen Ausbeute unterbleiben.

#### Alkoholauszug.

19 kg des mit Petroläther und Äther-Chloroform extrahierten Drogenpulvers wurden portionenweise mit etwa 45 Liter Alkohol heiss ausgezogen und lieferten beim Einengen im Vakuum 1,55 kg gelb-roten, honigartigen Rückstandes. Dieser wurde längere Zeit mit 5—6 Liter Benzol ausgekocht und der grünlichgelbe, im Vakuum erhaltene Benzolrückstand mit warmem Äther extrahiert.

Der grünbraune, halbfeste Ätherrückstand wurde aus seiner Chloroformlösung mehrmals in 5-proz. Natronlauge und nach Säure-zusatz wieder in Chloroform umgeschüttelt, bis die lästige Emulsionsbildung aufhörte. Die ursprüngliche Chloroformlösung zeigte nachher starken Basengeruch. Aus ihrer Ausschüttelung mit verdünnter Schwefelsäure wurde mit Pikrinsäure ein in der Wärme lösliches, nach wiederholtem Umlösen aus schwach salzsaurem Wasser und verdünntem Aceton in langen, gelbbraunen Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Smp. 163,5—164° (Sintern 161—162°) in einer Gesamt-

menge von 3,014 g erhalten. Daraus berechnen sich 1,68 g Hyoscyaminbase.

Der Rückstand der nach der Entfernung des Hyoscyamins gewaschenen Chloroformlösung liess beim Auskochen mit Aceton kleine Mengen grauweissen Pulvers zurück, das nach Umlösen aus Alkohol bei 240—244° sinterte und sich bei 252—256° zersetzte, somit aus unreinem Sterolin bestand. Der fettige Acetonrückstand sowie die Verdampfungsrückstände der übrigen Chloroformlösungen und der Acetonauszug des aus den sauren Ausschüttelungen nach Filtration von in Lauge löslichen, mit Säure fällbaren, dunkelbraunen Flocken im Vakuum erhaltenen Rückstandes wurden vereinigt mit Äther extrahiert, aber es gelang bisher nicht, aus dem Ätherrest mit verschiedenen Lösungsmitteln oder durch Sublimation im Vakuum identifizierbare Verbindungen zu isolieren.

Aus dem in Äther schwerer löslichen Teil des Benzolauszuges entfernte heisser Alkohol ungelöst bleibende, aus Lauge durch Säure fällbare, verharzende Produkte und hinterliess eine gelblichweisse Masse, die bis auf kleine Mengen Sterolin in Aceton löslich war. Die daraus erhaltenen graubraunen Körnchen konnten nach zehnmalem Umlösen aus Essigester und absolutem Alkohol als glänzende hellgelbe Nadeln von Smp. 200—201° erhalten werden, deren gelbe alkalische Lösung stark blau fluoreszierte. Sie wurden als Chrysatropasäure erkannt.

Der unter obigen Bedingungen in Benzol nicht gelöste, sirupöse Teil des Alkoholextraktes wurde in warmem Wasser von braunen, harzigen Verunreinigungen getrennt, das sauer reagierende Filtrat, das mit neutralem Bleiacetat keine Fällung gab, mit basischem Bleiacetat gefällt und der nicht sehr grosse braune Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen. Das im Vakuum erhaltene Konzentrat des durch Schwefelwasserstoff zerlegten Bleisalz-niederschlages, eine rot gefärbte, sauer reagierende Flüssigkeit, wurde sukzessive mit Äther, Essigester, Chloroform und Alkohol ausgezogen, wobei aus den Essigester- und Chloroformrückständen nur 0,36 g eines teilweise krystallisierenden Produktes isoliert werden konnte, dessen in kleiner Ausbeute erhaltenes Benzoylderivat in gelbbraunen Nadelchen vom Zersetzungspunkt 257° krystallisierte.

Dagegen krystallisierte der Rückstand des Ätherauszuges aus Aceton oder Essigester in Rosetten oder Drusen gelbstichiger Nadeln vom Smp. 201—202°, die in Benzol wenig löslich waren und im Vakuum von 150° Badtemperatur an in hellgelben kleinen Nadeln von Smp. 201,5° sublimierten. Sie wurden in der Wasserdampfvakuum-pistole über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,097 mg Subst. gaben 9,37 mg CO<sub>2</sub> und 1,61 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 62,48	H 4,20%
	Gef. „ 62,45	„ 4,39%

Nach Analyse und Eigenschaften handelt es sich um das auch Chrysatropasäure oder Scopoletin benannte 6-Methoxy-7-oxy-cumarin<sup>1)</sup>. Neben den so gewonnenen 0,79 g fanden sich noch 0,25 g in den Mutterlaugen, aus denen auf übliche Weise das aus Methanol in farblosen, derben Nadeln vom Smp. 176,5—177° krystallisierende Acetylderivat dargestellt wurde. Im Vakuum sublimierte dieses zwischen 120 und 150° Badtemperatur.

Im alkoholischen Auszug konnten weder Gerbstoffe noch wegen der Auffindung des Scopoletins vermutete Glykoside (Scopolin) gefunden werden, und der bräunliche, krümelige Rückstand war in Wasser sehr leicht, in Äther, Essigester oder Chloroform nicht, in Methyl- und Äthylalkohol sehr wenig löslich. Er reduzierte *Fehling'sche* Lösung nur langsam.

Das wässrige, neutralisierte Konzentrat gab einen gelbroten Rückstand, aus dem heisser Alkohol unter Zurücklassung einer weich werdenden, harzartigen Masse ein hellbraunes Pulver vom Zersetzungspunkt 178° löste, das in wässriger Lösung mit Tierkohle behandelt und mit Alkohol gefällt, eine weisse, undeutlich krystallinische Substanz von salzig-saurem Geschmack gab, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 167° sinterte und unter Zersetzung bei 170—172° schmolz. Die harzartige Masse wurde nochmals über ihr Bleisalz gereinigt, das amorphe Präparat in wässriger Lösung mit Tierkohle behandelt und mehrmals aus der konzentrierten wässrigen Lösung in Alkohol gefällt. Die nunmehr weisse Substanz zersetzte sich ohne zu schmelzen zwischen 225 und 245° zu dunkler Masse, lieferte bei Oxydation mit Salpetersäure keine Schleimsäure und war wohl nicht einheitlich, weil Eisessig einen Teil löste, der aus Wasser in Alkohol gefällt und mit absolutem Alkohol gewaschen, aus Wasser in geschmacklosen Nadelchen krystallisierte, die sich um 250° gelblich färbten und Smp. 285—286° zeigten. Das in Eisessig Unge-löste, mehrmals aus Wasser mit Alkohol gefällt, zersetzte sich zwischen 220 und 235° zu einer bei 280° nicht geschmolzenen dunkelbraunen Masse. Diese Präparate wurden nicht weiter geprüft.

Das entbleite und zur Sirupkonsistenz eingeengte Filtrat der Bleifällung wurde durch Alkoholzusatz von Salzen befreit, hierauf mit Methanol ausgekocht und der zähflüssige Methanolrückstand mit Äther behandelt, wodurch noch 23,5 mg Chrysatropasäure in gelbstichigen Nadeln vom Smp. 201,5° isoliert werden konnten. Aus dem in einer Menge von etwa 900 g verbleibenden Methanolrückstand, der in Alkohol und andern organischen Lösungsmitteln wenig, in Wasser dagegen sehr leicht löslich war, bei dem die Schleimsäureprobe ebenfalls negativ ausfiel und der *Fehling'sche* Lösung stark reduzierte, konnte *Glykose* in Form ihres Phenylsazons vom Smp. 207,5° isoliert werden. Dessen Menge betrug in reinem Zustand ungefähr 3% des getrockneten Methanolrückstandes. Der Nachweis anderer Zucker durch Löslichkeitsunterschiede ihrer Phenylsazone in 30- bis 40-proz. Aceton gelang nicht.

Die Mikroanalysen sind teils im Chemischen Institut der Universität, teils in der mikroanalytischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt worden.

Pharmakologisches Institut der Universität Zürich,  
Vorsteher Prof. Dr. H. Fischer.

<sup>1)</sup> *Beilstein*, Hdb. org. Chem. **18**, 99, Erg. W. I. **17/19**, 348.