

43. Untersuchungen über Organextrakte.

(7. Mitteilung¹).

Über die Isolierung von Chimyl-alkohol (*d*- α -Hexadecyl-glyceryl-äther) aus Schweinemilz

von V. Prelog und H. C. Beyerman.

(8. II. 45).

In einer früheren Mitteilung²) wurde über Untersuchungen der unverseifbaren Lipoide aus Schweinemilz berichtet. Neben anderen Verbindungen konnte daraus der Batyl-alkohol (*d*- α -Octadecyl-glyceryl-äther) isoliert werden. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen gelang es nun, auch das niedrigere Homologe des Batyl-alkohols, den Chimyl-alkohol (*d*- α -Hexadecyl-glyceryl-äther) in analysenreiner Form abzuscheiden.

Das Vorkommen des Chimyl-alkohols in Testes-Extrakten wurde unlängst³) in unserem Laboratorium festgestellt. Die Verbindung wurde damit zum ersten Male im Säugetierkörper aufgefunden. Als regelmässige Bestandteile vieler Fischöle sind die beiden α -Glyceryl-äther, der Batyl-alkohol und der Chimyl-alkohol schon längere Zeit bekannt. In Lipoiden der Säugetiere kommen sie jedoch nur in geringen Mengen vor und sind deshalb bis vor kurzem übersehen worden.

Bei sorgfältiger Aufarbeitung der Lipoide aus verschiedenen Säugetierorganen wurden die α -Glyceryl-äther in unserem Laboratorium regelmässig gefunden⁴), was auf ihre allgemeine Verbreitung hinweist. Die Trennung der beiden Verbindungen, die sich in ihren Eigenschaften nur wenig unterscheiden, ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, da gewöhnlich nur kleine Mengen zur Verfügung stehen. Meistens gelingt es deshalb nur, eines der Homologen in analysenreinem Zustand zu fassen, wobei die Schmelzpunkte oft noch immer um einige Grade niedriger liegen als diejenigen der reinsten synthetischen Präparate. Bei der Untersuchung der unverseifbaren Lipide der Schweinemilz ist es nun zum ersten Male gelungen, aus einem Säugetierorgan sowohl den Batyl-alkohol als auch den Chimyl-alkohol in annähernd reinem Zustand zu erhalten.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹) 6. Mitt. Helv. 27, 674 (1944).

²) V. Prelog, L. Ruzicka und P. Stein, Helv. 26, 2222 (1943).

³) V. Prelog, L. Ruzicka und F. Steinmann, Helv. 27, 674 (1944).

⁴) Aus arteriosklerotischen Aorten des Menschen: Helv. 26, 2205 (1943); aus Schweinemilz: Helv. 26, 2222 (1943) und diese Abhandlung; aus Stiertestes und Schweinetestes: Helv. 27, 674 (1944); in letzter Zeit konnten wir den Chimyl-alkohol auch aus Hypophysenvorderlappen der Rinder erhalten (unveröffentlichte Versuche); aus gelbem Knochenmark der Rinder wurde der Batyl-alkohol schon früher von H. N. Holmes und Mitarb. isoliert, Am. Soc. 63, 2607 (1941).

Experimenteller Teil¹⁾.

Die vereinigten öligen Fraktionen A 90—A 95 (3 g), deren Herstellung in der früheren Mitteilung²⁾ beschrieben worden ist, wurden in 100 cm³ Benzol gelöst an 90 g Aluminiumoxyd (Aktivität III—IV) chromatographiert. Fraktionen von je 100 cm³ Eluat wurden dabei getrennt aufgefangen.

Nr.	Eluierungsmittel	Eluat mg	
1—6	Benzol	210	ölig
7—14	Benzol-Äther 9:1 . . .	Spuren	—
15—16	Äther	270	ölig
17—20	Äther	450	teilweise kristallisiert
21—23	Äther	Spuren	—
24—25	Äther-Methanol 99:1 .	Spuren	—
26—28	Äther-Methanol 9:1 .	460	kristallisiert
29—31	Äther-Methanol 9:1 .	Spuren	—
32—40	Methanol	1300	ölig, dunkel gefärbt

Die Fraktionen 17—20 des Chromatogramms wurden sechsmal aus Aceton umkristallisiert. Die farblosen Blättchen, welche bei 63—63,5° schmolzen, wurden zur Analyse 24 Stunden bei 45—50° im Hochvakuum getrocknet.

3,660 mg Subst. gaben 9,749 mg CO₂ und 4,112 mg H₂O
 C₂₁H₄₄O₃ (Batyl-alkohol) Ber. C 73,20 H 12,87%
 C₁₉H₄₀O₃ (Chimyl-alkohol) Ber. „ 72,10 „ 12,77%
 Gef. „ 72,69 „ 12,57%

Es lag demnach wahrscheinlich ein Gemisch von Batyl- und Chimyl-alkohol vor.

Die Fraktionen 26—28 des Chromatogramms wurden zuerst mehrmals aus Petroläther und dann aus Aceton umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Blättchen schmolzen bei 60,5—61°³⁾. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 45° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D^{16} = +3^\circ \pm 1^\circ$ (c = 1,16 in Chloroform)
 3,702 mg Subst. gaben 9,812 mg CO₂ und 4,186 mg H₂O
 C₁₉H₄₀O₃ Ber. C 72,10 H 12,77%
 Gef. „ 72,33 „ 12,65%

Es liegt demnach ein praktisch reiner Chimyl-alkohol vor.

Aus einem Teil des Präparates wurde das Di-(phenyl-urethan) hergestellt. 17 mg Substanz wurden mit 5 Tropfen Phenylisocyanat eine Stunde auf 80° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde einmal aus Petroläther und dreimal aus Methanol umgelöst, wonach es bei 98—99° schmolz. Zur Analyse wurde 90 Stunden bei 60—70° im Hochvakuum getrocknet.

3,378 mg Subst. gaben 8,834 mg CO₂ und 2,710 mg H₂O
 C₃₅H₅₄O₅N₃ [Batyl-alkohol-di-(phenyl-urethan)] Ber. C 72,13 H 9,34%
 C₃₃H₅₀O₅N₂ [Chimyl-alkohol-di-(phenyl-urethan)] „ „ 71,44 „ 9,09%
 Gef. „ 71,37 „ 8,98%

Durch eine analoge Aufarbeitung der Fraktionen A 96—A 104⁴⁾ erhielten wir eine weitere Menge des Chimyl-alkohols.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. ²⁾ Helv. 26, 2231 (1943).

³⁾ E. Baer und H. O. L. Fischer, J. Biol. Chem. 140, 407 (1941), geben für den synthetischen d-α-Hexadecyl-glyceryl-äther an: Smp. 62,5—63,5°, $[\alpha]_D = +3,0^\circ$ (c = 1,16 in Chloroform); Di-(phenyl-urethan) Smp. 97,5—98°. ⁴⁾ Helv. 26, 2231 (1943).