

311. Über Inhaltsstoffe einiger Equisetum-Arten

von P. Karrer C. H. Eugster und D. K. Patel¹⁾.

(20. X. 49.)

Aus *Equisetum palustre* sind bisher Palustrin²⁾, Dimethylsulfon³⁾ und Thymin³⁾ isoliert worden. Bei der Untersuchung der Pflanze auf andere Inhaltsstoffe haben wir aus ihr jetzt noch Nicotin, sowie eine unbekannt Base, deren Hydrochlorid bei 245° schmilzt, und eine noch unaufgeklärte Säure (Kp. _{0,005 mm} 150—155°) gewonnen.

Eine andere *Equisetum*-Art, *E. arvense*, enthielt ebenfalls Palustrin, Nicotin und das schon von *Manske*⁴⁾ in dieser *Equisetum*-Art festgestellt worden war, ferner Dimethylsulfon.

In *Equisetum hiemale* fanden wir bisher kein Palustrin, dagegen Dimethylsulfon (das nunmehr bereits in 3 *Equisetum*-arten nachgewiesen ist), Ferulasäure und (sehr wenig) Kaffeesäure, ferner geringe Mengen Nicotin und eine krystallisierte Säure vom Smp. 266—267° (unkorr.) von der Bruttoformel (C₄H₅O₄)_x. Ihre Konstitution konnte infolge zu geringer Menge noch nicht aufgeklärt werden.

Equisetum maximum, von dem bisher nur die fruchtbaren Stengel in kleiner Menge verarbeitet werden konnten, enthielt wahrscheinlich ebenfalls Dimethylsulfon.

In unserer ersten Mitteilung⁵⁾ über Palustrin aus *Equisetum palustre* hatten wir darauf hingewiesen, dass über die Ursache des Alkaloidgehaltes der Pflanze zwei Meinungen geäußert worden sind. Nach der einen (*Lohmann*⁶⁾) stammt das Alkaloid aus der Pflanze selbst, nach der andern (*Fröhner*⁷⁾) aus einem auf ihr wachsenden Pilz. Ein solcher, auf *E. palustre* wachsender Pilz wurde im Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule (Prof. Dr. *E. Gäumann*) von Frl. Dr. *J. Katz* gezüchtet. Das Material (einige Kilogramm) haben wir auf Vorhandensein von Basen untersucht, ebenfalls das Kulturfiltrat. Es liessen sich jedoch keine Alkaloide darin nachweisen. Daher dürfte die Auffassung zutreffen, dass Palustrin (und Nicotin) von der Pflanze selbst gebildet werden.

Herrn Prof. *G. Gäumann* danken wir für die Durchführung der Pilzkulturen bestens. Ebenso danken wir für Mittel, die uns aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung gestellt worden sind.

¹⁾ *D. K. P.* dankt der *J. N. Tata Endowment* (Bombay) für ein Studien-Stipendium.

²⁾ *Glet, Gutschmidt* und *Glet*, *Z. Physiol. Ch.* **244**, 229 (1936); *P. Karrer* und *C. H. Eugster*, *Helv.* **31**, 1062 (1948).

³⁾ *P. Karrer* und *C. H. Eugster*, *Helv.* **32**, 957 (1949).

⁴⁾ *Can. J. Res.* **20 B**, 87 (1942).

⁵⁾ *Helv.* **31**, 1032 (1948).

⁶⁾ *Fortsehr. Vet. Hyg.* **1**, 33, 76 (1903).

⁷⁾ Zitiert bei *Robert Koch*, *Lehrb. d. Intoxikationen* **1906**, 1013.

Experimentelles.

1. Equisetum palustre.

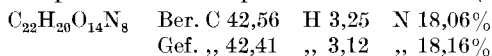
Der früher¹⁾ erwähnte Benzolextrakt aus 66 kg Pflanzenmehl wurde teils nach alkalischer Verseifung, teils ohne Verseifung aufgearbeitet.

a) 100 g Extrakt haben wir mit 15-proz. methanolischer Kalilauge durch Kochen am Rückflusskühler verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, hierauf sauer gemacht und erneut mit Äther extrahiert.

Der Ätherauszug der basischen Flüssigkeit enthielt u. a. Xanthophyll und Palustrin. Im Ätherextrakt der sauren Lösung fanden sich Säuren. Sie liessen sich in 3 Fraktionen trennen: petrolätherlösliche, ätherlösliche und ätherschwerlösliche. Der Rückstand der Petrolätherlösung ergab bei der Destillation im Kugelrohr bei 150—155°/0,005 mm ein Öl, das zu einer wachsähnlichen Masse erstarrte. Es handelt sich um eine ungesättigte Säure, die mit Brom (in Äther) ein Bromid vom Smp. 180° lieferte. Sie wurde noch nicht weiter untersucht.

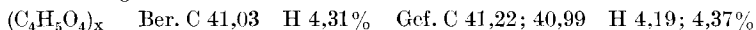
b) Der Rückstand des Benzolauszugs wurde in viel Petroläther gelöst, die Lösung mehrmals mit 50-proz. Alkohol ausgeschüttelt. Die angesäuerten und filtrierten Alkoholauszüge dampfte man stark ein und extrahierte hernach mit Äther im Apparat 4 Tage lang. Aus dem Ätherextrakt liess sich Dimethylsulfon gewinnen²⁾.

Hierauf wurde die ausgeätherte wässrige Schicht mit NaOH alkalisch gemacht und erneut mit Äther ausgezogen. Den Rückstand dieses Ätherextraktes kochte man 3mal mit Petroläther aus, verdampfte den Petrolätherextrakt und nahm den Rückstand in wenig Äther auf. Aus diesem krystallisierte Palustrin aus (250 mg). Die Mutterlaugen destillierten wir, zuerst unter 13 mm, hierauf 0,05 mm im Kugelrohr. Bei 120°/0,05 mm ging eine geringe Menge eines hellgelben Öls über, das mit Epichlorhydrin die für Nicotin charakteristische Reaktion²⁾ zeigte. In ätherischer Lösung wurde das Pikrat dargestellt, das in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Nicotinpicrat übereinstimmte (214—214,5°).



Equisetum hiemale.

a) Benzolextrakt. Der Benzolextrakt von 17,5 kg trockenem Pflanzenmaterial wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 5 l Petroläther aufgenommen, diese Lösung dreimal mit je 400 cm³ 50-proz. Alkohol ausgeschüttelt. Die alkoholischen Auszüge hat man im Vakuum zur Trockene verdampft, den Rückstand in 500 cm³ Wasser gelöst und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert (96 Stunden). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels des Ätherextraktes wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert (Kugelrohr). Aus der zwischen 80—110° (0,05 mm) übergelenden Fraktion krystallisierte eine kleine Menge Dimethylsulfon aus. Smp. 109,5°. Mischschmelzpunkt 109,5°. Aus der zwischen 110—160° (0,05 mm) destillierenden Fraktion konnten nach einer zweiten, fraktionierten Destillation 12 mg einer krystallisierten Substanz vom Smp. 266—267° abgetrennt werden. Sie sublimierte im Vakuum von 0,05 mm bei 110—121°.



Die Verbindung enthält weder Stickstoff noch Schwefel, reagiert sauer auf Congo und ist in Wasser leicht löslich.

b) Alkoholextrakt. Nach der Extraktion mit Benzol wurde das Pflanzenmaterial mit Alkohol erschöpfend extrahiert, dieser Extrakt zur Trockene eingedampft und der Rückstand mehrmals mit 1-proz. Salzsäure ausgezogen. Der klare, gelbbraune Extrakt (5 l) wurde im Vakuum auf 750 cm³ eingengt, einmal mit Petroläther ausgeschüttelt und hierauf im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert (120 Stunden) (Fraktion B). Die wässrige Schicht machte man alkalisch (p_H = 9) und extrahierte sie nacheinander mit Äther (Fraktion M) und Chloroform (Fraktion N); hierauf wurde die wässrige Schicht

¹⁾ Helv. **32**, 958 (1949).

²⁾ Metzger, Z. analyt. Ch. **37**, 357 (1898).

auf $p_{\text{H}} = 12$ gebracht und erneut mit Chloroform ausgezogen (Fraktion P). Aus den Fraktionen N und P liessen sich keine Basen isolieren, aus M eine kleine Menge Nicotin (als Pikrat).

Den Extrakt B brachten wir zur Trockene und behandelten den Rückstand mit 1 l kochendem Wasser. Der Niederschlag (D) wurde abgetrennt und die Lösung mehrmals ausäthert (Fraktion E). Aus dem Ätherextrakt gewann man nach der Krystallisation aus Äther, dann Alkohol und schliesslich aus Wasser reine Ferulasäure.

Den Rückstand D haben wir mit Chloroform ausgekocht, den Rückstand des Chloroformextraktes mit wässriger Soda aufgenommen, die Lösung mit Chloroform extrahiert, hierauf die alkalische wässrige Schicht angesäuert und erneut mit Chloroform ausgezogen. Aus dieser letzten Chloroformlösung liessen sich weitere Mengen Ferulasäure isolieren (insgesamt ca. 2 g). Smp. 170–171°, Mischsmp. 170–171°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Ber. C 61,86	H 5,29	OCH_3 15,98%
	Gef. „ 61,63	„ 5,33	„ 16,47%

Mol.-Gew. (in Campher) 208, elektrometr. ermittelt 201. Ber. 194.

Im Absorptionsspektrum war unser Präparat mit synthetischer Ferulasäure identisch. Absorpt. Maxima (in Alkohol): 218 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,11$), 322 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,24$).

Da die Mutterlaugen der Krystallisationen der Ferulasäure Farbreaktionen der Kaffeesäure zeigten¹⁾, haben wir sie zur Trockene eingedampft, den Rückstand acetyliert und die Acetylierungsprodukte der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die Menge der Kaffeesäure im Verhältnis zur vorhandenen Ferulasäure war aber so gering, dass sie sich nicht in reinem Zustande, d. h. frei von der letzteren, isolieren liess.

Ferulasäure ist früher, oft zusammen mit Kaffeesäure und Vanillin, gefunden worden im Überwallungsharz der Schwarzkiefer²⁾ (*Pinus Laricio* Poir.), in *Opopanax Chironium*³⁾, *Asa foetida*⁴⁾, *Ajuga Iva*⁵⁾ (Schreb.), *Sarcocaulon rigidum* Schinz⁶⁾, *Catalpa Ovata* (G. Don.)⁷⁾, *Lycopersicum esculentum* Mill.⁸⁾.

Zusammenfassung.

Vier *Equisetum*-Arten, *E. palustre*, *E. arvense*, *E. hiemale* und *E. maximum* wurden auf weitere Inhaltsstoffe untersucht.

In *E. palustre* liessen sich neben den schon bekannten Verbindungen Palustrin, Dimethylsulfon und Thymin auch Nicotin sowie eine neue Base und eine neue Säure nachweisen, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. *E. arvense* enthält ausser dem schon darin nachgewiesenen Nicotin, Palustrin und Dimethylsulfon. In *E. hiemale* wurden gefunden: Palustrin, Nicotin, Dimethylsulfon, Ferulasäure, sehr wenig Kaffeesäure und eine Verbindung unbekannter Konstitution. In *E. maximum* wurde vorläufig Dimethylsulfon festgestellt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ *W. Hoepfner*, Chem. Ztg. **56**, 991 (1932).

²⁾ *Bamberger*, M. **12**, 452 (1891).

³⁾ *Tschirch* und *Knill*, Arch. Pharm. **237**, 256 (1899).

⁴⁾ *Tschirch* und *Polasek*, Arch. Pharm. **235**, 125 (1897).

⁵⁾ *Ponti*, Gazz. Chim. Ital. **39** II, 351 (1909).

⁶⁾ *Karrer* und *Schwarz*, Vierteljahrsschr. naturforsch. Ges. Zürich **77**, 78 (1932).

⁷⁾ *Minoru* und *Watanabe*, J. Pharm. Soc. Japan **59**, 261 (1939).

⁸⁾ *Akermann* und *Veldstra*, Rec. **66**, 411 (1947).