

Über zwei sterinähnliche Körper aus *Asclepias syriaca*, I

Von

Leopold Schmid und Richard Stöhr

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1926)

Vor einiger Zeit ist von G. Klein und K. Pirschle¹ über die Isolierung eines sterinartigen Produktes aus *Asclepias syriaca* berichtet worden. Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professors Klein, dem wir an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen, kamen wir in den Besitz einer größeren Menge dieses Pflanzenmaterials, welches am Karst gesammelt worden war. 5 kg eingetrocknete Blätter, die nach dem von Klein angegebenen Verfahren durch Extraktion mit Petroläther aufgearbeitet wurden, gaben 25 g reinen Produktes, was einer Ausbeute von $\frac{1}{2}\%$ entspricht. Der Schmelzpunkt der Substanz, die im Vakuum über P_2O_5 getrocknet worden war, lag bei 176.5° , nachdem bei 164° Sintern und Erweichen der Substanz vorausgegangen war. Um zu sehen, ob sie sich in verschieden hoch schmelzende Fraktionen zerlegen lasse, wurde sie mit geringen, zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Mengen Lösungsmittel behandelt. Der Schmelzpunkt dieser so erhaltenen Fraktionen war aber immer der gleiche. Die Verbrennung ergab Werte, wie sie den Sterinen von der Formel $C_{27}H_{46}O$ entsprechen. Aus der Verbrennung waren jedoch keine weiteren Schlüsse zu ziehen, da ein mehr oder weniger einer CH_2 -Gruppe sich aus den Analysen nicht erkennen läßt. Ohne den weiter unten zu schildernden Versuchsergebnissen vorgreifen zu wollen, sei hier bemerkt, daß dieser Wert dadurch bedingt ist, daß ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern in einem solchen Mengenverhältnis vorliegt, welches dieses Analysenergebnis zur Folge hat. Die Farbreaktion von Salkowski-Hesse sowie die Cholesterinprobe nach Liebermann-Burchard fielen nach einigem Stehen positiv aus. Die Bildung eines Kondensationsproduktes mit Digitonin, welches für die Sterine charakteristisch ist, war nicht nachzuweisen. Damit war die Anwesenheit von Sitosterin oder Stigmasterin auch als Begleitstoff ausgeschlossen. Der Sauerstoff liegt als alkoholisches Hydroxyl vor, was durch Veresterung mit dem Acetylrest bewiesen werden konnte. Durch Hydrierung mit Palladium konnte in der Kälte und noch besser in der Wärme Aufnahme von Wasserstoff festgestellt werden. Da der Schmelzpunkt des Hydroproduktes nur um ganz wenig höher lag als der vom Ausgangskörper, wurde noch das Hydroacetylderivat dargestellt, da die Verschiedenheit des Hydroproduktes vom Ausgangsmaterial

¹ Biochem. Ztschr., 143, 457.

in der größeren Schmelzpunktdifferenz bei den Acetaten deutlicher zum Ausdruck kam. Versuche, die wir anstellten, um mit Hilfe von PCl_5 das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, verliefen beim Ausgangsmaterial und auch beim Hydroprodukt vollständig negativ. Dies von den Sterinen abweichende Verhalten gegenüber PCl_5 war nach den Erfahrungen, die man bei Cholesterin und Sitosterin gemacht hatte, vollständig unbegründet. Diese Beobachtung sowie der negative Ausfall der Digitoninreaktion ließen die Vermutung auftauchen, daß der vorliegende Körper ähnlicher den Amyrinen, als den Sterinen aufgebaut sei. In diesem Falle wäre die Einheitlichkeit unseres Materials in Frage gestellt, da die Amyrine ja auch vergesellschaftet vorkommen. Nachdem unser Ausgangsmaterial Träger einer alkoholischen OH-Gruppe ist und sich als ungesättigt erwiesen hatte, lag der Gedanke nahe, die Reaktion nach Windaus¹ zu versuchen. Es zeigte sich in der Tat, daß bei der Bromierung des acetylierten Ausgangsmaterials deutlicher Verbrauch des Broms eintritt. Bald nach dem Zusatz des Broms begann eine krystallinische Ausscheidung. Während der äußere Verlauf große Ähnlichkeit mit der Reaktion von Windaus hatte, war der Reaktionsmechanismus hier insofern ein anderer, als die Bromierung nicht zu einem Dibrom- oder Tetrabromadditionsprodukt geführt hatte, sondern im Reaktionsprodukt zwei Acetate mit je einem Br-Atom vorlagen. Denn auch aus der Lösung konnte ein Bromkörper isoliert werden, der in seinen Eigenschaften vollständig von dem ersteren verschieden war. Er war mit ihm auch nicht isomer, was die Möglichkeit einer Bildung aus dem gleichen Grundkörper zumindest sehr unwahrscheinlich macht. Auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eisessigäther waren beide leicht voneinander zu trennen. Der Einfachheit halber wollen wir den in Äthereisessig schwer löslichen Körper sowie seine Derivate im folgenden mit I und den leicht löslichen und seine Abkömmlinge mit II bezeichnen. Auf Grund zahlreicher Analysen glauben wir für das Bromacetat der Komponente I die Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{BrO}_2$ aufstellen zu müssen, dem ein Grundkörper $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}$ entspricht. Für das Bromacetat der Komponente II ergibt sich eine Formel von $\text{C}_{47}\text{H}_{75}\text{BrO}_2$, dem ein Alkohol von $\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{O}_2$ zugrunde liegt. Der hohe Kohlenstoffgehalt im Bromacetat der Komponente II ließ vermuten, daß die Bromierung keine vollständige sei. Verschiedene, auf längere Bromeinwirkung angelegte Versuche ergaben jedoch immer das gleiche Resultat. Auch durch Sublimation im Hochvakuum ließ sich das Produkt nicht in Fraktionen zerlegen. Die für beide Komponenten aufgestellten Formeln sind aus den Bromacetaten abgeleitet. Die Grundlage der Bromkörper zur Aufstellung einer Bruttoformel hat wohl den Vorteil, daß ein mehr oder weniger einer CH_2 -Gruppe in der Analyse deutlicher zum Ausdruck kommt. Da aber infolge der Unmöglichkeit einer Entbromung die bromfreien Alkohole in der

¹ B., 39, 4378.

ursprünglichen Form nicht hergestellt werden konnten, durch deren Vermischung man einen Vergleich mit dem Ausgangsmaterial hätte durchführen können, so sind die Formeln unter jenem Vorbehalt aufgestellt, daß die Bromierung quantitativ verlaufen ist und daß schließlich während der Bromierung keine tiefere Veränderung stattgefunden hat. Die Herausnahme des Broms konnte weder durch Zn-Staub noch durch Natriumamalgam herbeigeführt werden. Auch katalytisch erfolgte keine Entbromung. Wir verwendeten daher in der Folge die Monobromkörper. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wurden die Bromacetate in die Alkohole übergeführt. Daß in dem Bromalkohol der Komponente II, in welchem nach der Analyse zwei Hydroxyle sein sollten, diese tatsächlich vorhanden sind, wurde durch Mikrobestimmungen nach B. Flaschenträger erwiesen. Bemerkenswert erscheint uns, daß von den zwei Hydroxylgruppen nur eines leicht zur Esterbildung neigt, was durch Darstellung eines Monoacetates und Propionates zum Ausdruck kam. Von weiteren Versuchen über das Verhalten der beiden Körper bei der Oxydation hoffen wir bald berichten zu können.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Ausgangsmaterials.

Bezüglich der Gewinnung des Ausgangsmaterials verweisen wir auf die Vorschrift von Klein. Das Produkt ist leicht löslich in Äther, Aceton, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Im Vakuum bei 180° sublimierbar. Nach Salkowski wurde die Substanz mit etwas Chloroform und Schwefelsäure versetzt. Die Chloroformschicht färbte sich rot, jedoch die normal bei dieser Reaktion auftretende Fluoreszenz konnte nicht beobachtet werden. Fp. 176° , dem einige Grade vorher Sintern vorangeht.

4.840 mg Substanz gaben 14.924 mg CO_2 , 5.065 mg H_2O .

Gef.: 84.120% C, 11.71% H;

ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$: 83.860% C, 12.000% H.

Acetylierung des Gemenges.

1 g Ausgangsprodukt wird mit 100 cm^3 frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt und eine halbe Stunde auf kochendem Wasserbad erwärmt. Von der während dieser Zeit gelb gewordenen Lösung wird das Essigsäureanhydrid bis auf 40 cm^3 abdestilliert, heiß filtriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Aus Äther Fp. 206° .

Bromierung der Acetate.

20 g des nach obiger Angabe bereiteten Acetates werden in 300 cm^3 absolutem Äther gelöst und mit einer Bromeisessigmischung, die 50 g Brom in 1 l Eisessig enthielt, versetzt. Nach halbstündigem Stehen beginnt Krystallisation, die nach 2 Stunden beendet ist. Zur vollständigen Abscheidung der höheren Komponente wird ungefähr

ein Drittel des verwendeten Äthers abdestilliert, wobei eine zweite Krystallisation erfolgt. Aus Chloroform und Äther Fp. 265° ohne Zersetzung. Ausbeute 13 g.

Molgewichtsbestimmung nach Rast:

Ber. für $C_{33}H_{53}BrO_2$: 561·5;

gef.: 578.

3·492 mg Substanz gaben 9·022 mg CO_2 , 2·960 mg H_2O .

0·1250 g » » 0·0433 g AgBr.

Ber. für $C_{33}H_{53}BrO_2$: C 70·550/0, H 9·51 0/0, Br 14·230/0;

gef.: C 70·48 , H 9·486 , Br 14·28 .

Aus der Bromeisessiglösung wurde nach Abdestillieren des Äthers durch Wasserzusatz das Bromacetat der Komponente II gefällt. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 201° , der auch nach Hochvakuumsublimation ungeändert blieb. Das Produkt ist leicht löslich in Äther, Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ausbeute 7 g.

4·470 mg Substanz gaben 12·035 mg CO_2 , 3·921 mg H_2O .

0·1115 g » » 0·0280 g AgBr.

Ber. für $C_{47}H_{73}BrO_3$: C 73·490/0, H 9·8470/0, Br 10·410/0;

gef.: C 73·45 , H 9·816 , Br 10·42 .

Bromalkohol der Komponente II.

6·5 g vorigen Acetates werden mit 250 cm^3 10prozentiger alkoholischer Kalilauge am Rückfluß gekocht. Durch Wasserzusatz wird das Produkt zur Abscheidung gebracht und zeigt nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 170° , dem kurz vorher Sintern vorangeht.

5·570 mg Substanz gaben 15·132 mg CO_2 , 5·202 mg H_2O .

0·1742 g » » 0·0438 g AgBr.

Ber. für $C_{45}H_{75}BrO_2$: C 74·230/0, H 10·390/0, Br 10·980/0;

gef.: C 74·11 , H 10·45 , Br 10·70.

20·837 mg Substanz gaben bei 749 mm Druck und 22° 1·56 cm^3 CH_4 .

23·045 mg » » » 749 mm » » 21° 1·74 cm^3 CH_4 .

Ber.: 4·6850/0 OH; gef.: 5·104, 5·160/0 OH.

Brompropionat der Komponente II.

0·5 g des Bromalkohols werden mit überschüssigem Propionsäureanhydrid eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Propionsäureanhydrides fällt das Propionat aus und zeigt aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 214° .

5·463 mg Substanz gaben 14·666 mg CO_2 , 4·901 mg H_2O .

Ber. für $C_{48}H_{79}BrO_3$: C 73·520/0, H 10·160/0;

gef.: C 73·24 , H 10·04 .