

Über die Sterine des Huflattichs (*Tussilago farfara*)

Von

Leopold Schmid

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1927)

Im Archiv der Pharmazie 4/9, 1924 wird von Zellner über die Isolierung eines Phytosterins vom Schmelzpunkt 132° aus *Tussilago* berichtet. Durch die Freundlichkeit des Herrn Professor Zellner gelangte ich in den Besitz von ungefähr 0.05 g dieses Präparats. Der Schmelzpunkt von 132° , den ich nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 134° bringen konnte, ließ schon vermuten, daß im *Tussilago*-Sterin wahrscheinlich ein Gemenge vorliegt, wie dies ja bis jetzt schon mehrfach bei Phytosterinen gezeigt wurde. So z. B. bei dem Sterin der Calabarbohnen,¹ des Kakaos,² des Kokosöls,³ des Rüböls,⁴ der Ulme,⁵ und vieler anderer. Um darüber eine Entscheidung treffen zu können, benutzte ich das zuerst von Windaus mit so schönem Erfolg zur Trennung der Sterine der Calabarbohnen verwendete Verfahren mittels der bromierten Ester. Es bewährte sich dieses schöne Trennungsv erfahren auch in dem vorliegenden Falle sehr gut, denn nach einmaliger Durchführung der Operation war das untersuchte Sterin quantitativ in zwei Sterine, beziehungsweise in deren Abkömmlinge auseinandergelagt. Das *Tussilago*-Sterin wurde also mittels Essigsäureanhydrid in das entsprechende Acetatgemisch übergeführt. Dieses so erhaltene Acetat wurde in ätherischer Lösung mit Bromeisessig versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde tatsächlich ein in Äther schwer lösliches Bromacetat erhalten, dessen Analysen auf ein Tetrabromacetat von einer Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ schließen ließen. Bei 210° schmilzt dieses Produkt unter Zersetzung. Zur Klärung der Frage, ob mein Bromacetat mit dem Tetrabromstigmasterinacetat identisch sei, wurde mit diesem ein Mischschmelzpunkt ausgeführt, der auch unter Zersetzung bei 209° lag. Es ist somit wahrscheinlich, daß es mit diesem identisch ist. Doch bei der weitgehenden Ähnlichkeit, die zwischen Stigmasterin und Brassicasterin sowohl in den Schmelzpunkten wie in den kristallographischen Eigenschaften besteht, kann

¹ Windaus, B., 39, 4378.

² Mathes, B., 41, 19.

³ Mathes, B., 41, 2000.

⁴ Windaus, B., 42, 614.

⁵ Schmid und Stöhr, B., 59, 1407.

man daher diesen Schluß nicht mit Bestimmtheit ziehen, weil feinere Unterschiede bestehen könnten, die erst in den weiteren Derivaten zum Vorschein kommen, zu deren Darstellung die vorhandene geringe Menge von wenigen Milligramm Tetrabromprodukt begreiflicherweise nicht mehr ausreichen.

Aus dem Filtrat des Tetrabromacetats wurde nun in der üblichen Weise durch Behandeln mit Natriumamalgam und dann mit Zinkstaub das Brom entfernt und schließlich durch vorsichtigen Wasserzusatz das Acetat der zweiten Komponente zum Ausfällen gebracht. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte dieses Acetat den Schmelzpunkt von 126 bis 127°. Der Mischschmelzpunkt mit Sitosterinacetat, welches aus dem Calabarbohnensterin bereitet worden war, ergab keine Depression. Um nun weiter zu sehen, ob dieses zweite Sterin aus dem Huflattich mit Sitosterin identisch sei, stellte ich noch aus dem Acetat durch Verseifen den Alkohol dar. Auch dieser zeigte den Schmelzpunkt des Sitosterins von 137° und gab beim Mischschmelzpunkt mit Sitosterin, welches aus Weizenkeimlingen stammte, keine Erniedrigung. Im folgenden wurde noch ein Benzoat dargestellt, welches einen Schmelzpunkt von 142 bis 143° zeigte und beim Mischschmelzpunkt mit dem Sitosterinbenzoat, welches auch aus dem Sterin der Weizenkeimlinge gewonnen worden war, ebenfalls keine Depression ergab.

Zur Darstellung weiterer Präparate reichte zwar die vorhandene Substanzmenge nicht mehr aus, doch glaube ich, auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials diese zweite Komponente mit größter Wahrscheinlichkeit für Sitosterin halten zu dürfen.

Beschreibung der Versuche.

Acetylierung des Gemenges.

Ungefähr 0·05 g bei Wasserbadtemperatur getrocknetes Phyto-sterin wurde mit 10 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen und 1½ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert und die Lösung zur Krystallisation stehen gelassen. Die Krystalle wurden filtriert und mit ganz wenig Alkohol nachgewaschen.

Bromierung des Acetatgemisches.

0·5 g Acetat wurden in möglichst wenig Äther gelöst und so lange tropfenweise mit einer Mischung von 5 g Brom in 100 cm^3 Eisessig versetzt, bis die Bromfärbung eben bestehen blieb. Bald war das Auftreten von kleinen Krystallen festzustellen. Zur vollständigen Ausfällung wurde das Ganze über Nacht stehen gelassen und erst am nächsten Tage filtriert. Die Krystalle wurden wiederholt aus Chloroform—Alkohol umkrystallisiert, schließlich aus Benzol. Sie schmolzen bei 209 bis 210° unter Zersetzung. In gleicher Weise

wurde aus dem Sterin der Calabarbohnen das Tetrabromstigmasterinacetat bereitet. Der Mischschmelzpunkt dieses Präparats mit meinem lag unter Zersetzung bei 209°.

3·134 mg Substanz gaben 5·592 mg CO₂ und 1·880 mg H₂O.

Ber.: 48·86⁰/₀ C, 6·41⁰/₀ H.

Gef.: 48·68⁰/₀ C, 6·71⁰/₀ H.

Acetat der zweiten Komponente.

Zur Darstellung dieses Acetats wurde zum Filtrat vom Tetrabromstigmasterinacetat wenig 4⁰/₀iges Natriumamalgam zugesetzt. Nach Entfernen des Quecksilbers und Abdunsten des Äthers wurden einige Messerspitzen Zinkstaub dazugegeben und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nachdem vom Zinkstaub abfiltriert war, wurde das Acetat durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgefällt und öfters aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 127°. Mischschmelzpunkt mit Sitosterinacetat, welches aus Calabarbohnen bereitet worden war, lag gleichfalls bei 127°.

3·268 mg Substanz gaben 9·702 mg CO₂, 3·215 mg H₂O.

Ber.: 81·31⁰/₀ C, 11·22⁰/₀ H.

Gef.: 80·99⁰/₀ C, 11·01⁰/₀ H.

Alkohol aus dem Acetat.

Dieser wurde durch 4stündiges Kochen mit 5 cm³ einer 10⁰/₀igen alkoholischen Kalilauge bereitet. Zur vollständigen Ausfällung wurde die alkoholische Lösung vorsichtig mit wenig Wasser versetzt. Nach Filtrieren und wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 136 bis 137° gefunden, wie auch der Mischschmelzpunkt mit Sitosterin aus Weizenkeimlingen bei 136° lag.

Benzoat.

Zirka 0·01 g Phytosterin wurden in einem kleinen Rundkolben am Wasserbad getrocknet und dann etwa 0·015 g Benzoesäureanhydrid hinzugegeben und 2 Stunden am Ölbad auf 170 bis 180° erhitzt. Die Schmelze erstarrte zu einem Kuchen, von dem der Großteil in Äther löslich war. Aus der ätherischen Lösung schied sich beim Erkalten auf Zusatz von Alkohol das Benzoat in Form von Krystallen ab. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigte es den Schmelzpunkt von 143 bis 144°.

3·632 mg Substanz gaben 11·030 mg CO₂, 3·204 mg H₂O.

Ber.: 83·20⁰/₀ C, 10·04⁰/₀ H.

Gef.: 82·85⁰/₀ C, 9·87⁰/₀ H.