

2. *Acrylnitril* gibt bei Gegenwart von TPP bei Anregung mit AIBN keine Trübung durch Abscheidung von Polymeren. Es findet auch hier eine Reaktion zwischen dem Monomeren und TPP ohne Gegenwart eines Polymerisationsstarters statt, die allerdings bei 50° etwa 40mal langsamer verläuft als beim Styrol. Hier ist es daher durch Verwendung eines sehr wirksamen Starters möglich, den durch die Polymerisation bedingten Umsatz des TPP zu messen. Wir haben zu diesem Zweck *o*-Chlorbenzoylperoxyd verwendet. $5 \cdot 10^{-3}$ Mole *o*-Chlorbenzoylperoxyd und $0,5 \cdot 10^{-3}$ Mole Di-TPP pro Mol Acrylnitril lassen bei 50° nach 25 Min. die durch das TPP-Radikal bedingte Rotfärbung verschwinden; ohne Starter bleibt die Farbe etwa 6 Stdn. bestehen. Solange die Lösung noch gefärbt ist, bleibt sie völlig klar, erst nach der Entfärbung tritt die durch das Peroxyd hervorgerufene Polymerisation, erkennbar an der entstehenden Trübung, ein. Unter diesen Umständen kann man das TPP zur Bestimmung der Startgeschwindigkeit der Polymerisation verwenden, wofür es wegen der Ausschaltung von Mischpolymerisations- und Übertragungseffekten besser als die Chinone geeignet sein wird. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Versuch zur Isolierung einiger Substanzen aus der Wurzel von *Peucedanum alsaticum* L.

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Dadák

Aus dem Chemischen Institut der Medizinischen Fakultät der Palacký-Universität in Olmütz, Tschechoslowakei

(Eingegangen am 3. Oktober 1957)

Beim Versuch, eine instabile antibiotische Substanz aus *Peucedanum alsaticum* L. zu isolieren, wurden aus der Wurzel dieser Pflanze Phytosterin und D-Mannit gewonnen. Mit Hilfe der Papierchromatographie wurde der Nachweis von Saccharose, Glucose und Fructose erbracht.

Die Gattung *Peucedanum* (*Daucaceae*) ist in Mitteleuropa durch zahlreiche Arten vertreten. *Wehmer*¹ und *Klein*² geben an, bei den einzelnen Repräsentanten dieser Gattung Terpene, höhere Alkohole, Carbonsäuren, Alkaloide, Cumarine und Flavone gefunden zu haben. Aus einigen Arten der Gattung *Peucedanum* wurden von *Späth* und Mit-

¹ C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, S. 559. Jena. 1911.

² G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse. Wien. 1932. Spezielle Analyse I. und II. Teil. Organische Stoffe I. und II. Teil.

arbeitern³ Substanzen aus der Gruppe der Cumarine und Chromone isoliert. In Steppengebieten kommt verhältnismäßig häufig eine wild wachsende Art der Pflanze *Peucedanum alsaticum* L. vor. Mit dieser Pflanze, die auf den Pouzdřaner Hügeln bei Brünn gesammelt wurde, befaßten sich *Rosypal* und *Martinec*⁴, die feststellten, daß vor allem in den Wurzeln des *Peucedanum alsaticum* L. biologische Wirkstoffe enthalten sind. Der aus der Wurzel gewonnene Alkoholextrakt weist die größte antibiotische Wirkung gegenüber den pathogenen Mikroorganismen der Stämme *Bacillus*, *Micrococcus*, *Streptococcus*, *Shigella* und *Pasteurella* auf.

Wir versuchten, die Wirkstoffe aus der Wurzel von *Peucedanum alsaticum* L. zu isolieren. Es wurde jedoch festgestellt, daß dies instabile Stoffe sind, die besonders im alkalischen Medium inaktiviert werden. Bei der mit den üblichen Lösungsmittelsystemen (Butanol-Essigsäure-Wasser) durchgeführten Papierchromatographie bewegen sie sich mit der Front vorwärts. Nach Hydrierung und nach Methylierung mit Diazomethan geht ihre Wirksamkeit völlig verloren. Es ist uns bisher nicht gelungen, diese Wirkstoffe in reinem Zustand zu isolieren und dieses Problem bleibt Gegenstand weiterer Untersuchungen. Isoliert wurden jedoch Phytosterin und D-Mannit. Mit Hilfe der Papierchromatographie konnten Zucker, deren R_f -Wert mit jenem der Saccharose, Glucose und Fructose identisch ist, festgestellt werden.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

300 g bei Labortemperatur getrocknete, fein gemahlene Wurzeln von *Peucedanum alsaticum* L., die im Herbst 1955 auf den Pouzdřaner Hügeln gesammelt wurden, wurden mit Äthylalkohol bei Labortemperatur extrahiert. Aus dem Petrolätheranteil wurde ein Phytosterolgemisch vom Schmp. 130 bis 133°, $[\alpha]_D^{23} = -37,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,536$, $l = 1$ dm, CHCl_3) isoliert. Die *Salkowski*- und *Liebermann-Burchard*-Reaktion sind positiv. Nach Ausschütteln mit Äther und Chloroform wurde der wäßr. Rückstand im Vak. eingedickt (Ausbeute 5,5 g). Mit Hilfe der aufsteigenden Papierchromatographie wurde das Vorhandensein von Zuckern mit dem R_f -Wert der Saccharose, Glucose und Fructose festgestellt. Nach Hinzufügen von Methanol kristallisierte bald eine Substanz vom Schmp. 164 bis 165°, $[\alpha]_D^{21} = -2,1 \pm 2^\circ$ ($c = 1,78$, $l = 2$ dm, H_2O). Nach zweimaliger Rekristallisation aus Methanol lag sie in einer Menge von 285 mg vor. Diese Substanz reduzierte *Fehlingsche* Lösung nicht, bei der aufsteigenden Papierchromatographie (Butanol-Essigsäure-Wasser = 4 : 1 : 1) wies die Substanz einen mit Sorbit, D-Mannit und Dulcitol identischen R_f -Wert auf.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 39,56, H 7,74. Gef. C 39,41, H 7,72.

³ *E. Späth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, A, 83 (1937).

⁴ *S. Rosypal* und *T. Martinec*, Spisy přírodovědecké fakulty Masarykovy university, Brno 1952/1, 1.

Auf Grund der gewonnenen Werte wurde angenommen, daß es sich um D-Mannit handle. Bekräftigt wurde unsere Ansicht durch den Mischschmelzpunkt der isolierten Substanz mit D-Mannit, der keine Depression aufwies, und weiters durch die Bereitung des Hexaacetylderivates.

Zu 175 mg in absolutem Pyridin gelöstem D-Mannit wurden 1,8 ml Acetanhydrid hinzugefügt. Das Gemisch wurde 3 Tage lang bei Labortemperatur stehengelassen, um in Reaktion zu treten. Nach zweimaliger Rekristallisation des gewonnenen Produktes aus Äthylacetat wurden 274 mg D-Mannithexaacetat vom Schmp. 120 bis 121°, $[\alpha]_D^{21} = 24,4 \pm 2^\circ$ ($c = 2,99$, $l = 2$ dm, CHCl_3) gewonnen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$. Ber. C 49,77, H 6,03, COCH_3 59,46.

Gef. C 49,94, H 6,06, COCH_3 59,61.

In der Literatur⁵ werden dieselben Werte für D-Mannithexaacetat angeführt.

Herrn Prof. Dr. *Frant. Šantavý*, Olmütz, danke ich für die wertvollen Ratschläge und für die der Leitung dieser Arbeit gewidmete Zeit.

⁵ *R. M. Hann* und *C. S. Hudson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 925 (1942); *Chem. Abstr.* **36**, 3156⁶ (1942).