

by comparison (UV, IR, NMR, m.m.p., co-chromatography) with a synthetic sample of morin 3,7,2',4'-tetramethyl ether.

*Acknowledgements*—To Professor Ernest Eliel, North Caroline University, for mass spectra, to Dr. Paulino Rojas, Botanical Dept., I.T.E.S.M. for plant identification to Syntex Corporation de Mexico for a research grant.

Phytochemistry, 1974, Vol. 13, pp. 1293 to 1294. Pergamon Press. Printed in England.

## DIE FREIEN STEROIDE IN *LARREA DIVARICATA*

G. HABERMEHL und B. CHRIST

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 61 Darmstadt,  
Schlossgartenstrasse 2, Deutschland

(Eingegangen 21. November 1973)

**Key Word Index**—*Larrea divaricata*; Zygophyllaceae; steroids; cholesterol; campesterol; stigmasterol; sitosterol.

AUS DEN Blättern von *Larrea divaricata* läßt sich die pharmakologisch wichtige Nordihydroguajaretsäure gewinnen.<sup>1</sup> Vor kurzem berichteten wir über Isolierung eines ebenfalls hierin enthaltenen Glycosidgemisches, sowie Auftrennung der daraus gewonnenen Aglyca und deren Strukturaufklärung.<sup>2</sup> Ein gleichfalls isoliertes, bislang noch nicht identifiziertes Steroidglycosid veranlaßte uns zur Untersuchung der nicht glycosidisch gebundenen Steroide, über die wir im folgenden berichten.

TABELLE 1. RETENTIONSZEITEN (REL. ZU CHOLESTERIN) DER STEROIDE AUS *L. divaricata* (L.) UND AUTHENT. MATERIAL (Vgl)

Peak	% aus GC	OV 225 <sup>(i)</sup>		XE 60 <sup>(ii)</sup>		OV 225 <sup>(iii)</sup>		Steroid	M <sup>+</sup>
		L	Vgl.	L	Vgl.	L	Vgl.		
a	5,9	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	Cholesterin	386
b	0,7	1,16				1,19		Nicht identifz.	
c	4,9	1,34	1,34	1,34	1,35	1,30	1,30	Campesterin	400
d	3,1	1,43	1,43	1,42	1,43	1,38	1,38	Stigmasterin	412
e	86,0	1,72	1,72	1,74	1,75	1,62	1,62	Sitosterin	414
f	0,3	2,04				1,92		Nicht identifz.	(416?)

Gaschromatographie: Analytische GC wurde auf folgenden Säulen durchgeführt: (i) 1% OV 225 auf 60/80 mesh Gaschrom Q; 2 m Glas, 5 × 1 mm; Säule 230°, Detektor (FID) 270°; N<sub>2</sub> 50 ml/min; R<sub>f</sub>-Cholesterin 12,2 min. (ii) 2% XE 60 auf 80/100 mesh Chromosorb G; 2 m Glas, 5 × 1 mm; Säule 222°, Detektor (FID) 270°; N<sub>2</sub> 50 ml/min; R<sub>f</sub>-Cholesterin-TMS 10,6 min. (iii) 1% OV 225 auf 60/70 mesh Gaschrom Q; 3 m Glas, 5 × 1 mm; Säule 240°, Detektor (FID) 270°; N<sub>2</sub> 60 ml/min; R<sub>f</sub>-Cholesterin-TMS 16,8 min.

Die Gewinnung der freien Steroide aus getrockneten Blättern erfolgte durch erschöpfende Extraktion mit Petroläther, Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und anschließende präparative Schichtchromatographie an Kieselgel. Dabei ließ sich eine farblose,

<sup>1</sup> (a) WALTER, C. W. und GISVOLD, O. (1945) *J. Am. Pharm. Ass.* **34**, 78; (b) GISVOLD, O. (1948) *J. Am. Pharm. Ass.* **37**, 194.

<sup>2</sup> HABERMEHL, G. und MÖLLER, H. (1974) *Liebigs Ann. Chem.* (im Druck).

kristalline Steroidfraktion erhalten. Die in verschiedenen Dünnschichtchromatogrammen als einheitlich erscheinende Steroidfraktion führte nach gaschromatographischer Auftrennung zu sechs Komponenten.

Eine gleichartige gaschromatographische Aufspaltung konnte bei den entsprechenden Acetat- und Trimethylsilyläthergemischen erzielt werden. Als Vergleichssubstanzen wurden neben anderen Cholesterin, Campesterin, Stigmasterin und Sitosterin, sowie deren entsprechende Derivate verwendet. Exakte Übereinstimmung der Retentionszeiten der genannten Verbindungen wurde für die peaks *a*, *c*, *d* und *e* gefunden. Die zur weiteren Identifizierung der einzelnen Komponenten erforderliche Zerlegung des Gemisches erfolgte durch präparative Gaschromatographie. Die isolierten Komponenten wurden MS untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Präparative GC wurde wie unter (i) durchgeführt. Die Komponenten ließen sich in mit Glaswolle gefüllten Kapillaren auffangen, aus denen sie mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  herausgespült und dann der MS unterworfen wurden. Verwendet wurden: Siemens Gaschromatograph L 350 mit FID, Atlas Massenspektrometer CH 4 (70 eV).

Die MS der isolierten Komponenten *a*, *c*, *d* und *e* waren mit unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Massenspektren von Cholesterin (1), Campesterin (2), Stigmasterin (3) und Sitosterin (4) in jeder Hinsicht identisch.

Die somit identifizierten freien Steroide aus Blättern von *L. divaricata* sind von dem noch unbekannten Aglycon des Steroidglycosids alle verschieden.