

TRITERPENE XVI¹

ÜBER DIE TRITERPENE AUS DER RINDE VON *SAMBUCUS RACEMOSA* L.

SIEGFRIED HUNECK und GÜNTHER SNATZKE

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden in Tharandt bei Dresden und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Eingegangen 22 März 1965)

Zusammenfassung—Der nicht-verseifbare Anteil des Hexan-Extraktes der Rinde von *Sambucus racemosa* L. enthält Betulinsäure, Betulin, α -Amyrin, β -Sitosterin, Cerylalkohol und *n*-Nonacosan.

Abstract—The non-saponifiable fraction from the light petroleum extract of the bark of *Sambucus racemosa* L. contains betulinic acid, betulin, α -amyrin, β -sitosterol, ceryl alcohol and *n*-nonacosane.

DIE Rinde von *Sambucus nigra* L. enthält, nach einer Untersuchung von Lawrie *et al.*,² α -Amyron, α -Ayrin, Betulin, Oleanolsäure, β -Sitosterin und Cerylalkohol, während Huneck und Snatzke³ in der Rinde von bei Tharandt wachsenden Pflanzen Ursolsäure, Betulin, α -Amyrin, β -Sitosterin, Cerylalkohol und *n*-Heptacosan fanden.

Im Rahmen chemotaxonomischer Betrachtungen schien es interessant, auch die Rinde von *Sambucus racemosa* L. (Trauben- oder Gebirgsholunder) zu analysieren. Die im Herbst gesammelte Rinde von in der Umgebung Tharandts wachsenden Pflanzen wurde mit Hexan extrahiert. Der unverseifbare Anteil des verseiften Auszuges enthielt folgende Verbindungen: Betulinsäure, α -Amyrin, Betulin, β -Sitosterin, Cerylalkohol und einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 63–64°, bei dem es sich wahrscheinlich um *n*-Nonacosan handelt. Bis auf letztere wurden alle isolierten Verbindungen durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

S. nigra L. und *S. racemosa* L. unterscheiden sich also in ihrer Triterpenausstattung derart, daß erstere neben α -Amyron Oleanol-bzw. Ursolsäure und letztere Betulinsäure bildet. Der Äther-Extrakt der Rinde von *S. racemosa* L. enthält außer den erwähnten Verbindungen keine anderen.

EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer 221 mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit aufgenommen.

Aufarbeitung der Rinde von S. racemosa L.

720 g getrocknete und gemahlene Rinde werden 3 Tage mit Hexan extrahiert und der Extrakt eingedampft. Der hinterbleibende Rückstand wird in 500 ml Äthanol und 200 ml

¹ Triterpene, XV: S. HUNECK, zur Publikation in den *Chem. Ber.* bei der Redaktion eingereicht.

² W. LAWRIE, J. McLEAN und A. C. PATON, *Phytochem.* 3, 267 (1964).

³ S. HUNECK und G. SNATZKE, *Chem. Ber.* 98, 120 (1965).

Benzol mit 60 g Kaliumhydroxyd 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert, wobei sich an der Phasengrenze ein farbloses Produkt (A) abscheidet.

Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft; aus dem orangefarbenen öligen Rückstand scheiden sich nach der Zugabe von 50 ml Hexan und Aufbewahren über Nacht 0.4 g Kristalle aus, die abgesaugt, mit Hexan gewaschen und in 40 ml Hexan:Benzol (1:1) über 20 g Al_2O_3 (Akt. II, neutral) chromatographiert werden. 100 ml Benzol:Äther (1:1) eluieren ein Produkt, das nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid in Nadeln vom Schmp. 252–253° resultiert und mit *Betulin* identisch ist.

Die Mutterlauge wird über 100 g Al_2O_3 (Akt. I, neutral) chromatographiert:

Nr.	Eluens (ml)	Schmp. (°C)
1	1000 Hexan	62–63
2	1000 Hexan	—
3	750 Hexan:Benzol (1:1)	176–178
4	3000 Hexan:Benzol (1:1)	140–160
5	1000 Benzol	60–62
6	500 Äther	130–132

Fraktion 1 liefert nach wiederholter Kristallisation aus Aceton 0.1 g Blättchen vom Schmp. 63–64°, wahrscheinlich identisch mit *n-Nonacosan*. Fraktion 3 wird zunächst aus Essigsäureäthylester und dann aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert und liefert 0.15 g Nadeln vom Schmp. 181–182°, identisch mit α -*Amyrin*. Fraktion 5 liefert nach wiederholter Kristallisation aus Aceton 0.5 g wachsartige Masse vom Schmp. 69–72°, identisch mit *Cerylalkohol*. Fraktion 4 besteht aus mit *Cerylalkohol* verunreinigtem α -*Amyrin*. Fraktion 6 liefert nach Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid 0.4 g Blättchen vom Schmp. 136–138°, identisch mit β -*Sitosterin*.

Das oben erwähnte Produkt A wird abzentrifugiert, mit 10-proz. Natronlauge gewaschen, mit 10-proz. Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird unter Kohlen wiederholt aus Methanol umkristallisiert, wobei 0.2 g Nadeln vom Schmp. 303–305° resultieren, dem Schmelz- und Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum nach identisch mit *Betulinsäure*. IR: 880, 1637 und 3060/cm ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$), 1690/cm (COOH), 3610/cm (OH); in Chloroform. (Gef: C, 78.99; H, 10.08. $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ (456.7). Ber: C, 78.89; H, 10.59.)

Eine Probe hiervon wurde mit Diazomethan verestert und der Methylester mit Jones-Reagenz oxydiert: aus Methanol/Methylenchlorid Nadeln vom Schmp. 162–163°, dem Schmelz- und Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum nach identisch mit *Betulonsäuremethylester*. IR: 880, 1637 und 3060/cm ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$), 1698/cm (COOCH_3), 1716/cm (3-CO). (Gef: C, 79.13; H, 10.02. $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$ (468.7). Ber: C, 79.43; H, 10.32%.)

Eine weitere Probe wurde einige Minuten mit konz. Ameisensäure unter Rückfluß erhitzt, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und zweimal aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert: prismatische Blättchen vom Schmp. 352–353°, identisch mit *Oxy-allobetulinformiat*.