

## SHORT COMMUNICATION

### TRITERPENE—XVII.<sup>1</sup>

#### ÜBER DIE UNVERSEIFBAREN NEUTRALANTEILE AUS *CHAMAENERION ANGUSTIFOLIUM* (L.) SCOP. UND *EPILOBIUM OBSCURUM* SCHREB.

SIEGFRIED HUNECK

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden in Tharandt bei Dresden

(Received 15 January 1967)

**Zusammenfassung**—Der unverseifbare Anteil aus *Epilobium obscurum* enthält *n*-Nonacosan, Cerylalkohol und  $\beta$ -Sitosterin, der von *Chamaenerion angustifolium* die gleichen Produkte und außerdem noch Ursolsäure.

**Abstract**—The non-saponifiable neutral fraction of *Epilobium obscurum* contains *n*-nonacosane, ceryl alcohol and  $\beta$ -sitosterol; the same compounds together with ursolic acid were found in *Chamaenerion angustifolium*.

PÜRINGER<sup>2</sup> fand in dem zur Familie der Onagraceen gehörenden Stauden-Feuerkraut [*Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop., Syn. *Epilobium angustifolium* (L.)] neben einem Wachsalkohol ein nicht kristallines Harz vom Schmp. 256–260° (Z.) und  $[\alpha]_D + 72^\circ$ . Da es naheliegend war, daß letzteres Produkt mit einem Triterpen identisch ist, wurde die Pflanze zur Blütezeit in der Umgebung von Tharandt gesammelt und erneut untersucht.

Der Hexanextrakt liefert nach der Verseifung und Chromatographie *n*-Nonacosan, Cerylalkohol und  $\beta$ -Sitosterin, während der Ätherauszug nur Ursolsäure enthält, die als Methylester isoliert wird.

Da *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop. erst neuerdings von der Gattung *Epilobium* L. abgetrennt wurde,<sup>3</sup> schien es interessant, vergleichend eine *Epilobium*-Species zu untersuchen. Hierzu wurde *Epilobium obscurum* Schreb. (Dunkelgrünes Weidenröschen) gewählt. Die analoge Aufarbeitung der ebenfalls zur Blütezeit in der Umgebung von Tharandt gesammelten Pflanze lieferte nur *n*-Nonacosan, Cerylalkohol und  $\beta$ -Sitosterin.

Die phytochemische Untersuchung weiterer Onagraceen ist im Gange.

### EXPERIMENTELLES

#### Aufarbeitung von *Ch. angustifolium*

2350 g bei Raumtemperatur getrocknetes und gemahlenes Pflanzenmaterial werden zunächst 24 Stdn. mit Hexan und dann 30 Stdn. mit Äther extrahiert.

Der Hexanextrakt wird eingedampft und in 500 ml Äthanol und 200 ml Benzol mit 60 g KOH während 2 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß verseift. Das neutrale Verseifungsprodukt wird ausgeäthert, die ätherische

<sup>1</sup> Triterpene—XVI: S. HUNECK und G. SNATZKE, *Phytochem.* 4, 777 (1965).

<sup>2</sup> K. PÜRINGER, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien IIb*, 132, 241 (1923).

<sup>3</sup> W. ROTHMALER, *Exkursionsflora von Deutschland*, Bd. II, Gefäßpflanzen. Volk und Wissen Volkseigener, Berlin (1958).

Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende orangerote Öl (15 g) wird in 200 ml Hexan gelöst und über 300 g Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) chromatographiert:

Nr.	Eluens (ml)	Schmp. (°)
1	3000 Hexan	60–61
2	2000 Benzol	Öl
3	6000 Benzol/Äther (1:1)	75–76
4	4000 Äther	130–132

Fraktion 1 liefert nach wiederholter Kristallisation aus Aceton 0.1 g wachsartige Blättchen vom Schmp. 62–63°, offenbar identisch mit *n-Nonacosan*.

Fraktion 3 gibt nach mehrfacher Kristallisation aus Aceton und Essigester 1.5 g *Cerylalkohol* in Blättchen vom Schmp. 76–77°.

Fraktion 4 liefert nach dreimaliger Kristallisation aus Essigester 1.5 g  $\beta$ -*Sitosterin* in Blättchen vom Schmp. 134–135°.

Der Ätherextrakt wird eingedampft und in 500 ml Äthanol und 100 ml Benzol mit 60 g KOH während 2 Stdn. unter Rückfluß verseift. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches auf dem Wasserbad wird der Rückstand mit Wasser und Äther versetzt, wobei sich in der Zwischenphase ein schwerlösliches Produkt abscheidet, das abgetrennt und mit Äther und 10-proz. NaOH gewaschen wird. Dieses Produkt wird mit 10-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Äther geschüttelt und die ätherische Phase nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eingedampft. Der Rückstand wird 3 Stdn. mit ätherischer  $\text{CH}_2\text{N}_2$  behandelt und das nach üblicher Aufarbeitung zurückbleibende Öl in 20 ml Hexan über 4 g Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) chromatographiert. 100 ml Benzol/Äther (1:1) eluieren ein Produkt, das nach wiederholter Kristallisation aus Hexan in Nadeln vom Schmp. 164–165° resultiert und im Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit *Ursolsäuremethylester* identisch ist.

Oxydation des Methylesters mit Jones-Reagenz liefert Ursonsäuremethylester vom Schmp. 194–195° und Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin Acetylursolsäuremethylester vom Schmp. 280–281°.

#### Aufarbeitung von E. obscurum

1130 g getrocknetes und gemahlenes Material werden wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Das Unverseifbare aus dem Hexanextrakt wird über 200 g Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) chromatographiert:

Nr.	Eluens (ml)	Schmp. (°)
1	800 Hexan	50–52
2	3000 Benzol/Äther (1:1)	76–77
3	1000 Äther	Öl
4	2000 Äther	132–134

Fraktion 1 liefert nach Kristallisation aus Aceton 70 mg *n-Nonacosan* in Blättchen vom Schmp. 60–61°, Fraktion 2 nach Kristallisation aus Aceton 50 mg *Cerylalkohol* in Blättchen vom Schmp. 77–78° und Fraktion 4 nach wiederholter Kristallisation aus Essigester 550 mg  $\beta$ -*Sitosterin* in Blättchen vom Schmp. 134–136°.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen haben (A. T. GLEN, W. LAWRIE, J. MCLEAN und M. ELGARBY YOUNES, *J. Chem. Soc. (C)* 510, (1967), aus englischem Drogenmaterial von *Chamaenerion angustifolium* neben Ursolsäure noch Oleanolsäure, Maslinsäure und 2 $\alpha$ -Hydroxyursolsäure gefunden. Möglicherweise existieren auch von *Ch. angustifolium* Chemovarietäten.