

DIE BENZINLÖSLICHEN BESTANDTEILE VON MAKORE (*TIEGHEMELLA HECKELII* PIERRE EX CHEV.)

G. WEISSMANN und W. SANDERMANN

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft,
Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes, Hamburg-Lohbrügge

(Received 12 July 1967, revised version received 11 October 1967)

Zusammenfassung—Aus dem Benzinextrakt von Makore kann eine Säurefraktion erhalten werden, die hauptsächlich aus Palmitin- und Ölsäure besteht. Die neutralen Anteile des Extraktes enthalten *n*-Paraffine von C₁₄ bis C₃₈. Eine Esterfraktion besteht vorwiegend aus Palmitin- und Ölsäureestern von β -Amyrin und α -Spinasterin. Daneben liegt freies α -Spinasterin vor.

Summary—The acids from the ligroin extract of Makore have been shown to be mainly palmitic and oleic acid. The neutral fraction contains *n*-alkanes from C₁₄ to C₃₈ inclusive. Palmitic and oleic esters of β -amyrin and α -spinasterol, and free α -spinasterol have also been found.

TIEGHEMELLA heckelii gehört zur Familie Sapotaceae und ist in Westafrika zwischen Sierra Leone und Kamerun heimisch. Die Inhaltsstoffe anderer Species dieser Familie sind bereits untersucht worden. Im Äthanolextrakt der Hölzer konnte ein Bassiasäure-Saponin gefunden werden, z.B. in *Mimusops djave* Engl.¹, *M. elengi* L.² *M. heckelii*^{3,4} und *M. hexandra*.¹ Cocker und Shaw⁵ untersuchten den Benzinextrakt von *Manilkara bidentata*. Neben *n*-Paraffinen wurde α -Spinasterin sowie Fettsäureester von β -Amyrin und Cyclo-laudenol gefunden. Im Acetonextrakt wurde gleichfalls Bassiasäure-Saponin festgestellt. Bei der Untersuchung der Rinde und des Samen von *M. hexandra* fanden Misra und Mitra u.a. Taraxerol, α -Spinasterin und den Zimtsäureester des β -Amyrin.⁶

Durch Extraktion mit Benzin (80–110°) wurden aus 2,8 kg Makorespänen nur 9,4 g (=0,34 Prozent) eines gelben, halbfesten Öles erhalten. Daraus wurden 0,62 g freie Säuren isoliert. Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure und nachfolgende gaschromatographische Untersuchung der Ester zeigte Palmitin- und Ölsäure als Hauptbestandteile. Die qualitative und quantitative Verteilung ist Tab. 1 zu entnehmen. Aus dem Natronlauge-Auszug des Extraktes konnte nur 60 mg Substanz erhalten werden. Die positive Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure deutet auf Phenole.

Die neutralen Bestandteile des Benzinextraktes wurden über Kieselgel (Merck, 0,05–0,2 mm) aufgetrennt. Mit Petroläther lief ein Kohlenwasserstoffgemisch. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein fester, weißer Rückstand (1,45 g). Das i.r.-Spektrum zeigt für diese Fraktion nur CH-Banden. Die gas-chromatographische Untersuchung auf einer Silikongummi-Säule (SE 52) bei 180–280° zeigt eine Mischung der *n*-Paraffine von C₁₄ bis C₃₈ an. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit reinen Testsubstanzen, die uns von der Deutschen Shell AG. und von der Esso AG. freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden.

¹ B. J. HEYWOOD and G. A. R. KON, *J. Chem. Soc.* 713 (1940).

² A. W. VAN DER HAAR, *Rec. Trav. Chim.* **48**, 1155 (1929).

³ W. SANDERMANN und A.-W. BARGHOORN, *Holzforschung* **9**, 112 (1955).

⁴ F. E. KING, J. A. BAKER und T. J. KING, *J. Chem. Soc.* 1338 (1955).

⁵ W. COCKER und S. J. SHAW, *J. Chem. Soc.* 677 (1963).

⁶ G. MISRA und C. R. MITRA, *Phytochem.* **5**, 553 (1966).

Die Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Chromatogramm war trotz Temperaturprogrammierung nicht vollständig. Es hat den Anschein, also ob neben den *n*-Paraffinen verzweigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind.

Nach Übergang zu Benzol mit steigenden Mengen Essigester konnten zwei deutlich getrennte Fraktionen aufgefangen werden, bei denen es sich nach dem i.r.-Spektrum um Ester handelt. Die Hauptfraktion (3,98 g) bildet ein hellgelbes, viskoses Öl. Die nachfolgende Fraktion liefert nach Abdampfen des Lösungsmittels ein hellbraunes Öl (0,92 g). Die Ester wurden mit 0,5*n*-KOH in Äthanol unter Rückfluß verseift (4 Std.). Die Säuren wurden abgetrennt und als Methylester gaschromatographisch untersucht. Auch hier sind Palmitin- und Ölsäure die Hauptbestandteile. Überhaupt unterscheiden sie sich in ihrer Zusammensetzung kaum von den freien Fettsäuren (s. Tab. 1).

TABELLE 1. ZUSAMMENSEZUNG DER FETTSÄUREN AUS DEM
BENZINEXTRAKT VON MAKORE.
DIE QUANTITATIVE VERTEILUNG WURDE MIT EINEM ELEKTRONISCHEN
INTEGRATOR ERMITTelt

| | freie Säuren | Säuren aus Sterinester |
|----------------------------------|--------------|------------------------|
| niedere Fettsäuren | 0,5 % | 1,0 % |
| Palmitinsäure | 27,5 | 22,0 |
| C ₁₆ -ungesättigt | 0,8 | 1,4 |
| Margarinsäure | 1,8 | 1,5 |
| C ₁₇ -ungesättigt | 0,3 | 0,8 |
| Stearinsäure | 10,8 | 4,0 |
| Ölsäure | 47,2 | 58,7 |
| unbekannte Säure | — | 0,9 |
| Linolsäure | 6,2 | 7,1 |
| <i>n</i> -Nonadecansäure | 0,2 | 0,2 |
| Linolensäure (?) | 1,1 | 0,7 |
| unbekannte Säure | — | 0,6 |
| Arachinsäure | 2,9 | 0,7 |
| C ₂₀ -ungesättigt (?) | 0,7 | 0,4 |

Die dünnenschichtchromatographische Analyse der unverseifbaren Bestandteile erfolgte im Lösungsmittelsystem Cyclohexan: Chloroform: Methanol (40:55:5).⁷ Nach Trocknung der Chromatogramme bei 110° wurde mit konzentrierter Schwefelsäure besprüht, 10 min auf 110° erhitzt und im langwelligen u.v.-Licht betrachtet. Die Hauptsubstanz mit einem *R_f*-Wert von 0,25 zeigt rotbraune Fluorescenz. Neben Spuren anderer Verbindungen konnte eine weitere Substanz mit einem *R_f*-Wert von 0,11 und hellblauer Fluorescenz nachgewiesen werden (Tab. 2).

Zur Isolierung der Hauptverbindung wurde die gesamte Alkoholfraktion acetyliert. Die Acetate wurden über Kieselgel chromatographiert und konnten so teilweise kristallin erhalten werden. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol lieferte Kristalle mit F: 230° und $[\alpha]_D^{20} + 87,9^\circ$ (Chlf.); die CH-Analyse ergab % C: 81,64; 81,51, % H: 10,95; 10,96. Für C₃₂H₅₂O₂ errechnet sich 82,06 % C und 11,02 % H. Nach diesen Ergebnissen handelt es sich bei dem Alkohol um β -Amyrin; F(Acetat): 230°, $[\alpha]_D^{20} + 91^\circ$ (Chlf.). Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Muster ergab keine Depression. Ebenso zeigte sich im Dünnenschichtchromatogramm beim freien Sterin und beim Acetat (*R_f*: 0,72; orange Fluorescenz) völlige Übereinstimmung.

⁷ P. PAAONEN, Dissertation, Univ. Helsinki (1966).

TABELLE 2. DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DER
STERINE UND ACETATE; LÖSUNGSMITTELSYSTEM CYCLOHEXAN:
CHLOROFORM: METHANOL (40:55:5)⁷

| | <i>R</i> _f -Wert | Farbe im langwelligen U.V. |
|---------------------|-----------------------------|----------------------------|
| β-Amyrin | 0,25 | Rotbraun |
| β-Amyrinacetat | 0,72 | Orange |
| α-Spinasterin | 0,11 | Hellblau |
| α-Spinasterinacetat | 0,72 | Hellblau |

Bei der zweiten Esterfraktion handelt es sich anscheinend im teilweise oxydierte Substanzen. Durch Verseifung wurde eine Säurefraktion erhalten, die nicht vollständig in Benzin löslich war. Die löslichen Säuren entsprechen bis auf geringe quantitative Unterschiede denen aus der anderen Esterfraktion. Ebenso enthalten die Alkohole als Hauptbestandteil β-Amyrin, allerdings gegenüber der ersten Fraktion stark verunreinigt.

Nachfolgende Eluierung mit Methanol lieferte 0,45 g einer Sterinfraktion. Durch Kristallisation aus Äthanol wurden Kristalle mit F: 160° erhalten. Nach einem Dünnschichtchromatogramm entspricht die Substanz der in der Esterfraktion neben β-Amyrin aufgefundenen Verbindung (*R*_f: 0,11; s. Tab. 2). Das Acetat hat F: 172–174°, $[\alpha]_D^{20} -3,4^\circ$ (Chlf.). Die CH-Analyse ergab % C: 81,86; 81,74, % H: 11,15; 11,32. Für die Verbindung $C_{31}H_{50}O_2$ ergibt sich 81,88 % C und 11,08 % H. Schmelzpunkt, Drehung und CH-Analyse deuten bei der vorliegenden Substanz auf α-Spinasterin. Der Misch-Schmelzpunkt des freien Sterins mit reinem α-Spinasterin zeigt keine Depression. Auch im Dünnschichtchromatogramm stimmte die von uns isolierte Substanz in *R*_f-Wert und Farbe im u.v.-Licht mit α-Spinasterin überein.

Danksagung—Herrn G. Misra, National Botanic Gardens, Lucknow (Indien), danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der Vergleichsmuster von β-Amyrin und α-Spinasterin.