

## 264. A. Windaus und M. Deppe: Notiz über das Rhamnol.

[Aus d. Allgem. chem. Univers.-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Juli 1933.)

Während den meisten Phytosterinen, wie z. B. den Sitosterinen und dem Stigmasterin, zurzeit Formeln mit 29 Kohlenstoffatomen zugeschrieben werden, sollen einige in pflanzlichen Rinden vorkommende sterin-ähnliche Alkohole (Quebrachol, Rhamnol, Cinchol und Cupreol) nach den Angaben der Literatur nur 20 Kohlenstoffatome in ihrem Molekül enthalten<sup>1)</sup>; sie müßten sich also von den gewöhnlichen Sterinen durch einen weitgehenden Abbau der Seitenkette unterscheiden. Solche Stoffe haben nun in den letzten Jahren ein erhöhtes Interesse dadurch gewonnen, daß das Pregnandiol<sup>2)</sup> und das Follikel-Hormon sich als in der Seitenkette mehr oder minder weit abgebaute Sterinderivate entpuppt haben. Das Rhamnol könnte also in seinem Aufbau den weiblichen Sexual-Hormonen nahe verwandt sein.

Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir einige Versuche mit dem Rhamnol vorgenommen und dabei festgestellt, daß die ihm erteilte Formel  $C_{20}H_{32}O$  sicher falsch ist; wahrscheinlich gehört das Rhamnol in die Gruppe der Sitosterine und besitzt wie diese 29 Kohlenstoffatome; dasselbe gilt vermutlich auch für die nahe verwandten Alkohole Cupreol, Cinchol und Quebrachol. Es ist also augenscheinlich unrichtig, daß in diesen Sterinen aus pflanzlichen Rinden eine besondere Gruppe von Phytosterinen mit abgebauter Seitenkette vorliegt.

Das von uns in Untersuchung genommene Rhamnol stammte aus Cortex Rhamni purshiani und war uns von der Firma E. Merck als Rohprodukt zur Verfügung gestellt worden, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Zur Reinigung wurde es zunächst in das 3,5-Dinitro-benzoat verwandelt: 1 g Rhamnol, 10 ccm Pyridin und 1 g *m*-Dinitro-benzoylchlorid wurden 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt; das in der üblichen Weise isolierte Rohprodukt wurde zunächst mit Aceton, in dem die Hauptmenge des Materials sehr schwer löslich war, digeriert und der schwer lösliche Anteil mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Man erhielt so mattgelbe Blättchen, die noch mehrfach aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert wurden und dann bei 202–204<sup>0</sup> schmolzen.

18.5 mg Sbst., 2 ccm Chloroform,  $l = 1 \text{ dm}$ :  $\alpha_D^{20} = -0.10^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -10.8^0$ .

4.530 mg Sbst.: 11.775 mg  $CO_2$ , 3.410 mg  $H_2O$ . — 5.350 mg Sbst.: 0.218 ccm N (24<sup>0</sup>, 750 mm).

$C_{29}H_{48} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . Ber. C 71.01, H 8.62, N 4.60.

$C_{20}H_{31} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . „ „ 67.18, „ 7.11, „ 5.81.

Gef. „ 71.06, „ 8.42, „ 4.62.

Aus 9 g rohem Rhamnol wurden 6.54 g Dinitro-benzoat von konst. Schmelzpunkt und konst. Drehung erhalten. In den Mutterlaugen fand sich ein in Essigester und in Petroläther leicht löslicher Anteil, der bei 62–63<sup>0</sup> schmolz und wahrscheinlich ein Paraffin darstellt<sup>3)</sup>.

Rhamnol: 0.47 g des Dinitro-benzoesäure-esters wurden mit 20 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge 1 Stde. erhitzt; der nach der üblichen

<sup>1)</sup> A. 211, 272 [1882], 228, 291 [1885]; B. 18, 1807 [1885]; Journ. chem. Soc. London 97, 1 [1910]. <sup>2)</sup> B. 64, 2529 [1931]. <sup>3)</sup> Die Analyse ergab C 85.35, H 14.47.

Aufarbeitung gewonnene freie Alkohol wurde wiederholt aus Essigester-Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 134<sup>0</sup>.

14.2 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, l = 1 dm,  $\alpha_D = -0.25^0$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -35.2^0$ .

Schmelzpunkt und Drehung stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen überein. Beim Trocknen bei 100<sup>0</sup> im Vakuum gibt das Rhamnol sein Krystallwasser sehr schwer ab und liefert daher zu niedrige Kohlenstoffzahlen, die etwa auf die Formel  $C_{29}H_{50}O + \frac{1}{2} H_2O$  bzw. auf  $C_{20}H_{32}O$  ( $C_{20}H_{34}O$ ) passen. Die Analyse der Ester des Rhamnols, die ohne Krystallwasser krystallisieren, beweist aber mit voller Sicherheit, daß eine Formel mit  $C_{29}$  nicht in Betracht kommt.

Um zu prüfen, ob dem Rhamnol ein doppelt ungesättigtes Phytosterin vom Typus des Stigmasterins beigemischt sei, wurde das Rhamnol-acetat mit Brom-Eisessig nach der Methode von Windaus und Hauth<sup>4)</sup> untersucht. Hierbei wurde in sehr geringer Menge (0.4 %) ein hoch schmelzendes Tetrabromid abgetrennt, das 39.4 % Brom enthielt.

Aus der Hauptmenge des Materials, dem Rhamnol-acetat-dibromid, wurde mittels Zinkstaubs das Rhamnol-acetat zurückgewonnen; es schmolz bei 118—119<sup>0</sup> und zeigte für  $[\alpha]_D^{18}$  den Wert  $-38.2^0$ .

20.4 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, l = 1 dm:  $\alpha_D = -0.39^0$ .

4.569 mg Sbst.: 13.650 mg CO<sub>2</sub>, 4.680 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{31}H_{52}O_2$ . Ber. C 81.51, H 11.49.

$C_{22}H_{34}O_2$ . Ber. C 79.93, H 10.37. Gef. C 81.45, H 11.46.

Das über das Dibromid gereinigte Rhamnol-acetat wurde verseift und das gebildete Rhamnol aufs neue dinitrobenzoyliert. Das Dinitrobenzoat schmolz bei 202—203<sup>0</sup>.

25.8 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, l = 1 dm:  $\alpha = -0.14^0$ ,  $[\alpha]_D^{19} = -10.8^0$ .

4.475 mg Sbst.: 11.670 mg CO<sub>2</sub>, 3.530 mg H<sub>2</sub>O. — 4.680 mg Sbst.: 0.202 ccm N (26<sup>0</sup>, 754 mm).

$C_{29}H_{49}.O.CO.C_6H_3(NO_2)_2$ . Ber. C 71.61, H 8.62, N 4.60.

Gef. „ 71.12, „ 8.83, „ 4.89.

## 265. Yasuhiko Asahina und Tyo-taro Tukamoto: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXI. Mitteil.: Bestandteile einiger Usnea-Arten unter besonderer Berücksichtigung der Verbindungen der Salazinsäure-Gruppe (I).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 29. Juli 1933.)

Die Verbindungen der Salazinsäure-Gruppe wurden bisher in zu den Usnea-Arten gehörenden Flechten noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Aber nach der positiven Kali-Reaktion dürfte man einige Usnea-Arten auch unter die Salazinsäure-Erzeuger einrechnen. Tatsächlich weisen unter den bisher beschriebenen Bestandteilen der Usnea-Arten Usnarsäure, Usnarinsäure, Articulatsäure und Ramalinsäure in Bezug auf bitteren Geschmack, höheren Schmelzpunkt und Kali-Reaktion gemeinsame Eigenschaften auf, die für eine nähere Verwandtschaft mit Salazin-

<sup>4)</sup> B. 39, 4378 [1906].