

thiosulfate 0,02-n. consommé cm ³	I ₂ trouvé gr.	amylose trouvé gr.
3,42	0,0087	0,055
3,41	0,0086	0,055
3,67	0,0093	0,061

On trouve donc 10 restes de glucose par molécule d'iode.

b. Précipitation en présence d'amylose en excès: les prises de solution d'amylose préparées comme indiqué plus haut ont été additionnées de 10 cm³ seulement de solution d'iode, au lieu de 50 cm³. Après précipitation par l'acide chlorhydrique, la solution était incolore et pratiquement exempte d'iode.

thiosulfate 0,02-n. consommé cm ³	I ₂ trouvé gr.	amylose trouvé gr.
1,25	0,00324	0,038
1,25	0,00324	0,039

Ici, 20 (plus exactement 19,2) restes de glucose correspondent à une molécule d'iode.

Genève, Laboratoires de chimie inorganique et organique
de l'Université.

51. Arnidiol¹⁾ aus den Blüten des Löwenzahns (*Taraxacum officinale* L)

von J. Zimmermann.

(25. III. 41.)

Aus den Blüten des Löwenzahns konnte ein Triterpen-diol isoliert werden, das als Arnidiol identifiziert wurde²⁾. Es kann somit zu den in der Literatur bereits beschriebenen Vorkommen von Triterpen-diolen in den Blüten von Compositen ein weiteres hinzugefügt werden.

Die Compositen-Blüten, in denen das Vorhandensein von Triterpen-diolen festgestellt wurde, sind: *Arnica montana*, aus denen *Klobb* zum erstenmal das Arnidiol³⁾ isoliert hat; ferner hat derselbe Autor aus *Tussilago farfara* das Faradiol⁴⁾ gewonnen. Dazu sind wahrscheinlich noch *Helianthus annuus*⁵⁾ (Sonnenblume) und *Calendula officinalis*⁶⁾ (Ringelblume) zu zählen, aus denen *Zechmeister* und Mitarbeiter das Helisterin isoliert haben. *Zechmeister* bezeichnet

¹⁾ 5. Mitteilung über Triterpen-diole; 4. Mitt. Helv. **23**, 1110 (1940).

²⁾ Bei der Isolierung des Xantophylls aus Löwenzahn-Blüten erhielten *Karrer* und *Salomon*, Helv. **13**, 1066 (1930), einen Begleitstoff vom Smp. 247—248°, der wahrscheinlich identisch ist mit dem hier beschriebenen Arnidiol.

³⁾ C. r. **138**, 764 (1904). ⁴⁾ C. r. **149**, 999 (1909).

⁵⁾ Z. physiol. Ch. **238**, 204 (1936). ⁶⁾ Z. physiol. Ch. **208**, 26 (1932).

zwar das Helisterin als zweiwertiges Sterin mit der Bruttoformel $C_{26}H_{44}O_2$; es erwies sich aber immer wieder, dass diese aus Pflanzen-Material isolierten Substanzen als Triterpen-diole zu betrachten sind. Das Beispiel des Arnidiols zeigte, wie schwer es manchmal ist, bei diesen Diolen richtige Analysen-Werte zu erhalten. Das Arnidiol wurde wie üblich über sein Diacetat gereinigt. Während dieses nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester richtige, auf ein Triterpendiol-Diacetat stimmende Analysen-Zahlen lieferte, erhielt man beim Diol, das durch Verseifen des Diacetats erhalten wurde, untereinander stimmende, aber einer Verbindung mit 30 C-Atomen nicht entsprechende Werte. So wurden folgende Werte erhalten bei 4 Analysen des reinsten Produktes, das nacheinander aus Alkohol, Alkohol-Essigester und Alkohol-Benzol umkrystallisiert wurde und eines bei 220—225°/0,02 mm sublimierten Produktes, wobei trotz der verschiedenen Reinigungsmethoden der Schmelzpunkt der Substanz sich nicht nennenswert änderte: C 80,48; 80,40; 80,52; 80,27 %. H 11,10; 11,06; 11,14; 11,45 %. Erst nach dem Umkrystallisieren des Diols aus Äther wurden richtige, auf eine Verbindung mit 30 C-Atomen stimmende Analysen-Werte erhalten.

Die nachstehend angegebene Methode zur Isolierung des Arnidiols aus Löwenzahn-Blüten eignet sich ganz allgemein zur Isolierung von Triterpen-diolen aus Pflanzen-Material (Blüten und Früchte); sie wurde mit gutem Erfolg angewendet zur Isolierung des Arnidiols aus *Arnica montana*, das zu Vergleichszwecken benötigt war, sowie zur Isolierung des Faradiols aus *Tussilago farfara*¹⁾.

Die getrockneten, fein gemahlenden Löwenzahn-Blüten wurden zweimal je 3 Stunden mit Benzol ausgekocht. Von den vereinigten Benzol-Auszügen wurde das Benzol abdestilliert und die zurückgebliebene zähe Masse 3 Stunden mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge am Rückfluss gekocht, worauf der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit viel Wasser auf dem Wasserbade unter Umschütteln erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die wässrig-alkalische Lösung vom obenauf schwimmenden Verseifungs-Produkt abgossen. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation löste man schliesslich den Rückstand in Äther und schüttelte diesen wiederholt mit Wasser aus. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit viel siedendem Alkohol aufgenommen und vom Unlöslichen (Paraffin-Kohlenwasserstoffe) durch Abgiessen getrennt. Die beim Erkalten des Alkohols ausgeflockten Paraffine wurden abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit viel Petroläther aufgenommen. Hierbei gehen die Sterine und Paraffin-Kohlenwasserstoffe in Lösung, während das Arnidiol als gelbes Pulver umgelöst bleibt. Das gelbe Pulver wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, woraus das Arnidiol in Rauten oder auch in Nadeln krystallisierte.

¹⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung.

Die Gewinnung der noch im Petroläther gelöst gebliebenen geringen Menge des Diols kann auf chromatographischem Wege geschehen. Zu diesem Zwecke wird der Petroläther abdestilliert, der Rückstand in Benzol gelöst und über Aluminiumoxyd filtriert. Beim Waschen mit Benzol beobachtet man eine nach unten wandernde, verschwommene, hellgelbe Schicht, welche oben durch eine dunkler gelbe Zone abgegrenzt ist. Wird diese Schicht ausgewaschen und das Benzol abdestilliert, so hinterbleiben nichtkrystallisierende, zähflüssige Substanzen. Beim Weiterwaschen mit Benzol, bis der Röhreninhalt eine einheitlich braun-gelbe Farbe zeigt, werden die Paraffin-Kohlenwasserstoffe entfernt und adsorbiert bleiben die Sterine und das Arnidiol neben gelbbraunen Harzen, welche Stoffe mit warmem Alkohol eluiert werden. Die Trennung des Diols von den Sterinen kann, wie bereits erwähnt, nach Abdestillieren des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes in Petroläther geschehen.

Das Roh-Arnidiol wurde nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Kochen mit Essigsäure-Anhydrid verestert. Nach üblicher Aufarbeitung und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester schmolzen die glänzenden Polyeder bei 193°.

3,738 mg Subst. gaben 10,59 mg CO₂ und 3,50 mg H₂O

C₃₄H₅₄O₄ Ber. C 77,50 H 10,33%

Gef. „ 77,31 „ 10,48%

$[\alpha]_D^{18} = +78,2^{\circ}$; $\alpha = +0,87^{\circ}$, $c = 0,556$, $l = 2$

Das durch Verseifen des Diacetates erhaltene Arnidiol wurde aus Alkohol-Essigester bis zum konstanten Schmelzpunkt und darauf aus Äther umkrystallisiert. Die grossen, glänzenden Polyeder schmolzen bei 257° im Vakuum.

3,758 mg Subst. gaben 11,186 mg CO₂ und 3,841 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,37 H 11,39%

Gef. „ 81,23 „ 11,44%

$[\alpha]_D^{18} = +81,6^{\circ}$; $\alpha = +1,0^{\circ}$, $c = 0,612$, $l = 2^1$

Arnidiol aus *Arnica montana*²⁾, das in gleicher Weise isoliert und gereinigt wurde wie das aus Löwenzahn-Blüten, zeigte einen Smp. von 256° und $[\alpha]_D^{130} = +81,2^{\circ}$; $\alpha = +0,23^{\circ}$, $c = 1,132$, $l = 0,25$ dm. Das Diacetat schmolz bei 190°; $[\alpha]_D^{130} = +79,3^{\circ}$; $\alpha = +0,20^{\circ}$, $c = 1,008$, $l = 0,25$ dm. Die Mischschmelzpunkte dieser Produkte mit den entsprechenden des Arnidiols aus Löwenzahnblüten zeigten keine Erniedrigungen.

Die Mikroanalysen wurden im mikrochemischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule ausgeführt, wofür ich Hrn. Prof. Ruzicka zu grossem Dank verpflichtet bin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Diese beiden Bestimmungen der spez. Drehungen verdanke ich Herrn P.-D. Dr. Goldberg.

²⁾ Dieterle und Engelhard, Arch. Pharm. **278**, 225 (1940), geben für Arnidiol aus *Arnica montana* den Smp. von 253°, für das Diacetat den Smp. 189° und $[\alpha]_D = +184^{\circ}$ an.