

fait de la manière habituelle. On recristallise finalement le produit de réaction dans le benzène. Aiguilles brunes fondant à 240°.

Le composé est identique à celui, de même point de fusion, obtenu par l'action de la p-nitroso-diméthylaniline sur la 2-méthyl-5-nitro-benzophénone<sup>1)</sup>. Il faut donc attribuer à ce dernier produit de réaction, non pas la formule de la nitrone (V), mais celle du p-diméthylamino-anilide isomère.

Institut de Chimie de l'Université de  
Fribourg (Suisse).

### 37. Triterpene und Pigmente in Blüten und Früchten<sup>2)</sup>

von J. Zimmermann.

(27. I. 44.)

Aus der Fülle von ungefähr dreihundert Pflanzenfamilien, die die systematische Botanik unterscheidet, sind nur sechs Familien bekannt, deren Blüten oder Früchte Triterpene enthalten, wobei die meisten mit nur je einer Pflanze vertreten sind. Es sind bis jetzt bekannt: Aus der Familie der Compositen, fünf Blüten, welche die beiden Epimeren, Faradiol und Arnidiol enthalten<sup>3)</sup>; eine Myrtaceen-Blüte, die ungeöffnete Blütenknospe von *Eugenia caryophyllata* (Gewürznelke) mit Oleanolsäure<sup>4)</sup>; aus der Familie der Rosaceen, drei Früchte mit Ursolsäure, *Pirus malus* (Apfel)<sup>5)</sup>, *Pirus communis* (Birne)<sup>5)</sup>, *Pirus cerasus* (Kirsche)<sup>5)</sup>; eine Ericaceen-Frucht mit Ursolsäure, *Vaccinium vitis Idaea* (Preisselbeere)<sup>5)</sup>; eine Vitaceen-Frucht mit Oleanolsäure, *Vitis vinifera* (Weintraube)<sup>5)</sup>; eine Erythroxylaceen-Frucht mit Erythrodiol, *Erythroxylon novogranatense* (Coca-Frucht<sup>6)</sup>), sie ist bis jetzt die einzige bekannte Frucht, die ein Triterpen-diol enthält.

An diesem wenigen Tatsachen-Material ist eine Regelmässigkeit festzustellen, die auf eine bestimmte Beziehung zwischen der Art des Pigments und der Natur des mit ihm in der Pflanze vergesellschaftet vorkommenden Triterpens schliessen lässt.

Extrahiert man Blüten oder Früchte zum Zwecke der Isolierung von Triterpenen und arbeitet den Extrakt auf nach einem bestimmten Arbeitsgang, so erhält man, wenn man abstrahiert von Pigmenten und Verharzungs-Produkten, eine Vierzahl von gut krystallisierenden

<sup>1)</sup> Helv. **22**, 831 (1939).

<sup>2)</sup> 7. Mitteilung über Triterpen-diole; 6. Mitt. Helv. **26**, 642 (1943).

<sup>3)</sup> Helv. **24**, 393 (1941).

<sup>4)</sup> Dodge, Am. Soc. **40**, 1971 (1918).

<sup>5)</sup> Sando, Markley und Sando, Markley, Sando und Henrichs, J. Biol. Chem. **56**, 457 (1923); **110**, 133 (1935); **119**, 644 (1937); **105**, 643 (1934); **123**, 641 (1937).

<sup>6)</sup> R. **51**, 1200 (1932).

Stoffen. Nach der Reihe ihrer Abscheidung, wenn Triterpen-diole isoliert werden sollen, sind dies: Steroline (Sterin-Glucoside), Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Sterine und Triterpen-diole. — Bei Anwesenheit von Oxy-triterpensäure werden diese als schwerlösliche Alkali-Salze abgeschieden. — Während die drei erstgenannten Stoffe stets die gleichen und auch in Pflanzenextrakten zu finden sind, in denen keine Triterpene festgestellt werden konnten<sup>1)</sup>, ändern sich die funktionellen Gruppen der Triterpene, je nachdem die mit ihnen vergesellschafteten vorkommenden Pigmente Anthocyane (Flavonole ?) oder Carotinoide sind. Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen ergibt sich die Regel: Triterpen-diole sind stets mit Carotinoiden und Oxy-triterpensäuren mit Anthocyanen vergesellschaftet.

Vorläufig wird diese Regel gestützt durch einen Befund, der auf folgender Überlegung fusst. Aus den bisher untersuchten Blüten und Früchten geht hervor, dass die Art des Triterpens charakteristisch ist für die Pflanzenfamilie. So enthalten alle untersuchten Compositen-Blüten die gleichen Triterpen-diole (Arnidiol und Faradiol) und alle untersuchten Rosaceen-Früchte die gleiche Oxy-triterpensäure (Ursolsäure). Wenn nun die oben abgeleitete Beziehung zwischen Pigment und funktionellen Gruppen der Triterpene zu Recht besteht, so müssten Anthocyan führende Compositen-Blüten Oxy-triterpensäuren und Carotinoid führende Rosaceen-Früchte Triterpen-diole enthalten. Und tatsächlich konnte aus Hagebutten ein Triterpendiol isoliert werden, das sich merkwürdigerweise als Betulin erwies<sup>2)</sup>. Wegen schwieriger Material-Beschaffung konnte eine Anthocyan führende Compositen-Blüte noch nicht untersucht werden. Es muss aber betont werden, dass diese, an relativ wenigen Beispielen festgestellte Beziehung zwischen Pigmenten und funktionellen Gruppen der Triterpene der weiteren Bestätigung durch ausgedehntere Untersuchungen bedarf. Auch zur Aufklärung der Natur dieser Korrelation sind nähere Untersuchungen notwendig.

Es fehlt zwar in der Literatur nicht an Äusserungen, wonach den Pigmenten eine Rolle zugeschrieben wird bei Reduktions- und Oxydations-Vorgängen in der Pflanze<sup>3)</sup>, allerdings beruhen diese Anschauungen auf dem reversiblen Redox-System Chinon-Hydrochinon. Es scheint aber nicht ausgeschlossen zu sein, dass unter dem Einfluss bestimmter Enzyme ein Austausch der Oxydationsstufen zwischen Pigmenten und Triterpenen stattfindet. Dieses festzustellen scheint mir im Bereiche der experimentellen Möglichkeiten zu liegen.

<sup>1)</sup> Vgl. *Helv.* **26**, 645 (1943).

<sup>2)</sup> Es wäre wünschenswert zu untersuchen, ob die Ursolsäure aus Rosaceen-Früchte identisch ist mit der aus Ericaceen und ob nicht eine engere strukturelle Beziehung besteht zwischen der Ursolsäure und dem Betulin.

<sup>3)</sup> Vgl. *Palladin*, *Z. physiol. Ch.* **55**, 207 (1908); *C.* **1912**, I, 1842.

Nachfolgend sind, ausser Hagebutten, eine weitere Rosaceen-Frucht und eine Compositen-Blüte angeführt, deren Triterpene und Pigmente sich der oben festgestellten Korrelation fügen.

Betulin aus Hagebutten (Rosaceae, Pigment Carotinoid)<sup>1)</sup>. Durch Aufschlämmen in Wasser und Durchsiehen durch ein grobmaschiges Sieb wurden aus Hagebuttentrestern ungefähr 130 g trockener Schalen, die noch etwas Fruchtfleisch und Samen enthielten, gewonnen. Dieses Material nach der früher beschriebenen Methode aufgearbeitet, ergab 12 mg reines Betulin-diacetat. Smp. und Mischsmp. 216—217°. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Betulin 252—253°.

Ursolsäure aus einer Crataegus-Frucht, nordamerikanische Varietät<sup>2)</sup> (Rosaceae; Pigment Anthocyan). 180 g trockene und gemahlene Schalen wurden mit Benzol ausgekocht und heiss filtriert. Nach Abdestillieren des Benzols wurde drei Stunden mit alkoholischer Kalilauge am Rückfluss gekocht, worauf der Alkohol abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure und Äther geschüttelt und vom Unlöslichen (Steroline) abfiltriert. Aus der ätherischen Lösung wurde die Ursolsäure als schwerlösliches Kaliumsalz abgeschieden. Nach wiederholter Reinigung über das Kaliumsalz und Umkrystallisieren wurden 180 mg Ursolsäure vom Smp. 276° gewonnen. Der Mischschmelzpunkt mit Ursolsäure aus Kirschen (276°) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Faradiol und Arnidiol aus den Blüten des Alpenkreuzkrautes (Senecio alpinus, Compositae; Pigment Carotinoid). 300 g trockene, in Arosa gesammelte Früchte wurden nach der früher angegebenen Methode extrahiert und die Diole voneinander getrennt. Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte, Faradiol 236—237°, Faradiol-diacetat 163—167°. Arnidiol 257°, Arnidiol-diacetat 193°.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

**38. Action de la sulfo-urée sur les polyphénol-oxydases.**  
**Son effet sur le noircissement et la respiration des pommes de terre**  
par **Fernand Chodat et Germaine Duparc.**

(31 I 44)

**1. Introduction.**

Un expert en boulangerie nous posa en 1942 la question suivante: comment éviter le noircissement immédiat et intense de la purée de pomme de terre crue? Cette purée devait être jointe à la pâte pour confectionner du pain de guerre; or, à peine faite, la purée brunissait et augmentait la teinte déjà foncée du pain. La cuisson préalable des pommes de terre aurait pu écarter cet inconvénient; le boulanger désirait s'en abstenir pour économiser le combustible.

Par analogie avec ce que *F. E. Denny*<sup>3)</sup> préconise pour les fruits, nous proposâmes au boulanger d'employer une substance antimélanique, la sulfo-urée. Quelques essais de laboratoire nous persuadèrent

---

<sup>1)</sup> *H. H. Escher*, *Helv.* 11, 752 (1928).

<sup>2)</sup> Diese Bezeichnung verdanke ich Herrn Prof. *Koch*.

<sup>3)</sup> *F. E. Denny*. Thiourea prevents browning of plant tissues and juices. — Contribution from Boyce Thompson Institute, vol. 7, 55 (1935).