

Taraxerol und 3 α , 7 α , 22 α -Trihydroxy-stigmasten-(5) in den Blättern der Haselnuß (*Corylus avellana*)

NIKOLAUS SEILER und HELMUT MÄGERLEIN

Max-Planck-Institut für Hirnforschung, Arbeitsgruppe Neurochemie
(Leiter: Priv.-Doz. Dr. G. WERNER), Frankfurt/Main *

(Z. Naturforschg. 21 b, 78—79 [1966]; eingegangen am 8. Juli 1965)

Aus den Blättern der Haselnuß (*Corylus avellana*) konnte Taraxerol, β -Sitosterin und 3 α ,7 α ,22 α -Trihydroxy-stigmasten-(5) isoliert werden. Letzteres war bisher lediglich in den Blättern der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*) nachgewiesen worden. Triterpene mit dem Dammaranskelett waren in den Haselnußblättern nicht auffindbar.

Haselnuß (*Corylus avellana*) und Birke (*Betula pendula*) enthalten im Periderm ihrer Rinde Betulin in hoher Konzentration^{1,2}. Auf Grund ihrer nahen Verwandtschaft war auch eine größere Ähnlichkeit in der Zusammensetzung der Triterpene in den Blättern dieser Pflanzen zu vermuten.

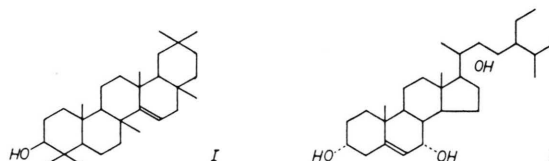
Ergebnisse

Trotz sorgfältiger Chromatographie an einer Al₂O₃-Säule gelang es nicht, in grünen, Anfang September gepflückten Blättern der Haselnuß, Triterpene mit dem Dammaranskelett nachzuweisen. Dammaranole sind außer aus Dammarharz^{3,4} bisher aus Birkenblättern^{5,6} und aus Blättern der Schwarzerle⁷ isoliert worden. Besonders in den Birkenblättern kommen sie in reichem Maße vor. Ihr Fehlen in der nahe verwandten Haselnuß ist daher recht merkwürdig.

Durch Kristallisation der Neutralteile aus Haselnußblättern erhielt man jedoch Taraxerol (I) in großer Reinheit und guter Ausbeute (7,5% des Unverseifbaren). Es war das einzige aus diesen Blättern kristallin isolierbare Triterpen. Sein Vorkommen in der Rinde zahlreicher Erlenarten⁸⁻¹⁰ und in den Blättern von *Alnus glutinosa*⁷ ist bekannt. Durch Überführung in sein Acetylderivat sowie

durch Oxydation zum Taraxeron wurde es charakterisiert.

Außer Taraxerol konnte ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 64–65° isoliert werden. Seinem IR-Spektrum nach handelt es sich um n-Nonacosan, über dessen Vorkommen in zahlreichen Pflanzen berichtet wird¹¹. Weiterhin fanden wir größere Mengen β -Sitosterin (11% des Unverseifbaren) sowie in geringer Menge 3 α ,7 α ,22 α -Trihydroxy-stigmasten-(5) (II) (0,6% des Unverseifbaren).



Stigmastentriol ist bisher lediglich aus Herbstblättern der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*) isoliert worden¹², doch stellt es möglicherweise ein allgemeiner verbreitetes Abbauprodukt des Sitosterins dar. Das aus den Haselnußblättern isolierte Produkt konnte durch direkten Vergleich (IR-Spektrum, Mischschmp., Drehwert usw.) mit dem aus den Kastanienblättern isolierten Stigmastentriol identifiziert werden. 7 α -Hydroperoxy-stigmasten-(5)-

* Ein Teil der experimentellen Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

¹ O. BRUNNER u. R. WÖHRL, Mh. Chem. **64**, 21 [1934].

² A. SOSA, Ann. chim. **14**, 5 [1940].

³ J. S. MILLS u. A. E. A. WERNER, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3132.

⁴ J. S. MILLS, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2196.

⁵ F. G. FISCHER u. N. SEILER, Liebigs Ann. Chem. **626**, 185 [1959].

⁶ F. G. FISCHER u. N. SEILER, Liebigs Ann. Chem. **644**, 146 [1961].

⁷ F. G. FISCHER u. N. SEILER, Liebigs Ann. Chem. **644**, 162 [1961].

⁸ J. ZELLNER u. L. RÜGELSPERGER, Mh. Chem. **44**, 272 [1923].

⁹ J. ZELLNER u. L. WEISS, Mh. Chem. **46**, 312 [1925].

¹⁰ E. KOLLER, A. HIESTAND, P. DIETRICH u. O. JEGER, Helv. chim. Acta **33**, 1050 [1950].

¹¹ W. KARRER, Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe, S. 18, Birkhäuser Verlag, Basel 1958.

¹² F. G. FISCHER u. H. MÄGERLEIN, Liebigs Ann. Chem. **636**, 88 [1960].

diol-(3 α ,22 α), welches zusammen mit Stigmastentriol in den Blättern der Roßkastanie aufgefunden worden war, ließ sich in den Haselnußblättern nicht nachweisen.

Methodischer Teil

Extraktion der Blätter und Verseifung des Extraktes

40 kg Anfang September gesammelte Blätter der Haselnuß (*Corylus avellana*) trocknete man drei Tage lang bei etwa 35 °C. Anschließend wurden sie auf sieben verschließbare Gefäße verteilt, mit insgesamt 20 l Äther bedeckt und zwei Tage lang bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dieser Extraktionsvorgang wurde nochmals wiederholt. Den Rückstand des Ätherauszuges (300 g) verseifte man durch 2-stdg. Kochen mit einer Lösung von 150 g KOH in 2,5 l Methanol. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und nach Zugabe von Wasser ließen sich durch Extraktion mit insgesamt 5 l Äther aus dem Verseifungsansatz 139 g (entsprechend 0,35% des Frischblattgewichtes) Neutralteile gewinnen.

Isolierung und Charakterisierung von Taraxerol

Schon während des Einengens der Lösung des Unverseifbaren schied sich ein Teil des Taraxerols kristallin ab. Zu seiner Isolierung wurden die Neutralteile in wenig heißem Essigsäureäthylester gelöst und vom Taraxerol abfiltriert. Nach nochmaligem Digerieren mit heißem Essigester war es rein. (Ausbeute: 6,5 g; Schmp. 278–281 °.)

C₃₀H₅₀O (426,7)

Ber. C 84,44 H 11,81 Gef. C 84,50 H 11,77.

$[\alpha]_D^{18} = 0^\circ$ ($c = 0,9$; Chloroform).

Taraxerolacetat:

Schmp. 300–302 °; $[\alpha]_D^{18} = +8,7^\circ$ ($c = 1,1$;
Chloroform).

Schmp. 304–305 °; $[\alpha]_D^{18} = +9,0^\circ$ ¹⁰.

Taraxeron

Darstellung durch Oxydation von Taraxerol mit CrO₃ in Eisessig bei Raumtemperatur. Schmp. 239–241 °; $[\alpha]_D^{18} = +9^\circ$ ($c = 1,9$; Chloroform); Schmp. 240 bis 241 °; $[\alpha]_D = +11^\circ$ ¹⁰.

Chromatographie des Unverseifbaren

52 g der nach Abtrennung des Taraxerols in der Mutterlauge verbliebenen Substanzen wurden in 0,3 l

Petroläther auf eine Al₂O₃-Säule (5 × 30 cm) (Al₂O₃ „nach Brockmann“) gebracht und wie in der Übersicht angegeben eluiert.

Fr. Nr.	Lösungsmittel (1)	eluierte Menge [g]
1	2,5 Petroläther	14,2
2	3,0 Petroläther + Benzol = 70 + 30	7,2
3	1,5 Petroläther + Benzol = 50 + 50	4,5
4	3,0 Benzol	12,0
5	0,5 Äther	9,2
6	1,0 Äther	3,6
7	0,8 Aceton	1,3
8	0,5 Methanol	0,1

Tab. 1. Chromatographie der Neutralteile aus 40 kg Blättern von *Corylus avellana* an einer Al₂O₃-Säule (5 · 30 cm).

Aus Fraktion 1 erhielt man durch Kristallisation aus Äthylacetat 2 g eines Kohlenwasserstoffes in glänzenden Blättchen vom Schmp. 64–65 °, vermutlich n-Nonacosan (C₂₉H₆₀, Schmp. 63,4–63,7 °¹¹). Aus den Fraktionen 2–4 kristallisierten ebenfalls aus Essigester 2,5 g nicht näher untersuchte Wachsalkohole vom Schmp. 76–78 °. Die Fraktion 5 enthielt neben 1,1 g Taraxerol 5,5 g β -Sitosterin. Die Trennung der beiden Substanzen gelang durch Kristallisation aus Essigester, in welchem Taraxerol sehr schwer löslich ist. Das β -Sitosterin wurde durch Schmp., Mischschmp., IR-Spektrum, Drehvermögen und durch Überführung in das Acetat identifiziert. Nach Aufnahmen der Fraktion 6 in heißem Äthylacetat blieben 0,3 g Taraxerol ungelöst. Petrolätherzugabe zum Filtrat fällte 300 mg einer farblosen Substanz aus, die nach zweimaligem Reinigen aus Methanol in feinen Nadelchen erhalten wurde, welche noch Kristallmethanol enthielten. Schmp. 179–181 °.

C₂₉H₅₀O₃ · CH₃OH (478,7)

Ber. C 75,27 H 11,37 Gef. C 75,01 H 10,78,

$[\alpha]_D^{18} = -64^\circ$ ($c = 0,75$).

Die Substanz gab keine Depression im Gemisch mit dem aus Kastanienblättern isolierten 3 α ,7 α ,22 α -Trihydroxy-stigmasten-(5). (Schmp. 180–181 °; $[\alpha]_D^{20} = -61,5^\circ$ ¹².) Die Farbreaktionen sowie die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind identisch. Auch die physikalischen Eigenschaften ihrer Tribenzoate stimmen völlig überein¹².

Die Fraktionen 7 und 8 enthielten keine kristallisierbaren Substanzen.