

Mitteilung aus „The Wellcome Chemical Research Laboratories“, London.

## Chemische Untersuchung der *Lippia scaberrima*, Sonder („Beukess Boss“).

Von Frederick B. Power und Frank Tutin.

(Eingegangen den 21. VI. 1907)

Die in Südafrika vorkommende und dort unter dem Namen „Beukess Boss“ bekannte Pflanze hat wegen der ihr nachgerühmten medizinischen Wirkungen unsere Aufmerksamkeit erregt, und zu der vorliegenden Untersuchung Anlaß gegeben. Diese Pflanze wächst in der Orange River-Kolonie, in der Nähe von Kroonstad. Sie wird dort wegen ihrer hervorragenden haemostatischen Wirkung zur Behandlung der Haemorrhoiden verwendet, und soll außerdem leicht tonisch und abführend wirken. Herr E. M. Holmes, F. L. S., Kurator des Museums der pharmazeutischen Gesellschaft von Großbritannien, hatte die Liebenswürdigkeit, diese Pflanze, als die zu der Familie der Verbenaceae gehörige *Lippia scaberrima*, Sonder, zu identifizieren. Eine botanische Beschreibung dieser *Lippia* findet sich in Linnaea, XXIII (1850), 87. — Afr. austr.

Ueber den Ursprung und die Bedeutung des volkstümlichen Namens „Beukess Boss“ konnten wir folgendes erfahren: „Beukess“ ist der Name einer alten holländischen Familie, die sich früher mit der Herstellung eines Dekoktes aus der Pflanze zu therapeutischen Zwecken beschäftigte. „Boss“ hingegen, ist eine korruptierte Form des Buren-Namens „Bosch“, und bedeutet Busch oder Strauch. Auf diese Weise soll sich die Bezeichnung „Beukess Boss“ oder „Beukess Busch“ allmählich eingebürgert haben.

Es haben bisher bereits einige Spezies des Genus *Lippia* Aufmerksamkeit erregt, wegen ihrer aromatischen Eigenschaften, die auf die Gegenwart von ätherischen Oelen zurückzuführen sind. Am besten bekannt darunter ist die *Lippia citriodora*, Kunth (*Verbena triphylla*, L'Heritier), die sogenannte „Citronen-verbena“, aus welcher das echte Verbenaöl hergestellt wird. (Vergl. Gildemeister und Hoffmann, „Die ätherischen Oele“, S. 774 und Beilstein's Handbuch der org. Chemie. Ergänzungsband III, S. 380.) Einige süd-amerikanische Spezies der *Lippia*, die auch aromatische, ätherische

Oele enthalten, sind erst kürzlich zur Kenntnis gebracht worden<sup>1)</sup>. Dieselben sind folgende: *L. urticoides*, *L. geminata* und *L. microcephala*.

Podwissotzki hat die Resultate seiner Untersuchung der Blätter und Stengel von *Lippia mexicana* verzeichnet<sup>2)</sup>. Durch Destillation mit Wasser erhielt er ein ätherisches Oel von süßem, an italienischen Fenchel erinnerndem Geschmacke, und eine krystallinische kampferähnliche Substanz (Schmp. 25–30°), welche er als Lippiol bezeichnete. Er gibt zwar eine Analyse dieser Substanz (C = 75,81%; H = 12,43%; O = 10,20%), doch berechtigen diese Zahlen zu keinem Schlusse. Die Untersuchung lieferte weder weitere Beweise bezüglich der Zusammensetzung dieser Substanz, noch wurde ihr chemischer Charakter bestimmt. Außer den oben erwähnten Substanzen, wurde auch die Anwesenheit einer kleinen Menge Tannin in der Pflanze festgestellt.

Maisch gibt in einem Artikel, „Ueber einige nützliche Pflanzen aus der Familie der Verbenaceae“ an<sup>3)</sup>, daß er in keinem botanischen Werke irgend etwas über eine Pflanze des Namens „*Lippia mexicana*“ habe finden können. Er glaubt daher, daß das von Podwissotzki (loc. cit.) untersuchte Material entweder die der Familie der Labiatae angehörige *Cedronella mexicana*, Benth. war, welche in die mexicanische Pharmakopöe unter dem Namen „Toronjil“ Aufnahme gefunden hat, oder daß es *Lippia citriodora*, Kunth gewesen wäre. (Vergl. auch Proc. Amer. Pharm. Assoc. 1876, 24, S. 772.) In dem „National Standard Dispensatory“ 1905, S. 1630, findet sich die Angabe, daß „die Droge *Lippia mexicana* aus den Blättern von *L. dulcis*, Trev. var. *dulcis* aus Mexico und Zentral-Amerika besteht“

### Experimenteller Teil.

Das zur Untersuchung verwendete Material wurde eigens für uns in Südafrika gesammelt. Es bestand aus den an der Luft getrockneten Stengeln und Blättern der Pflanze, die als *Lippia scaberrima*, Sonder identifiziert worden war. Sie besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, der an Lavendel und Salbei erinnert.

Prüfung auf ein Alkaloid. 25 g der fein gepulverten Pflanze wurden mit Prollius'scher Mischung mazeriert, und die darauf filtrierte Flüssigkeit abgedampft. Der dabei gewonnene Rückstand ergab nach Extraktion mit angesäuertem Wasser keine Reaktion auf Alkaloide.

Quantitative Bestimmung des Tannins. Eine Menge von 17,3 g des fein zerkleinerten Materials wurde sukzessive mit kleinen

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 14, S. 468.

2) Pharm. Zeit. f. Rußl. 1882, 21, S. 926.

3) Amer. Journ. Pharm. 1885, 57, S. 330.

Portionen kochenden Wassers extrahiert. Nach dem Erkalten wurde die ganze filtrierte Flüssigkeit auf 500 ccm verdünnt. 100 ccm von dieser letzteren Flüssigkeit wurden abgedampft, und lieferten, nach dem Trocknen des Rückstandes im Dampföfen bis zum konstanten Gewicht, 0,5402 g Extrakt. 100 ccm von der gleichen Flüssigkeit ergaben, nach Behandlung mit Hautpulver, 0,3498 g Extrakt. Die vom Hautpulver absorbierte Substanz betrug also 0,1904 g. Dieses würde einem Tanningehalt von 5,5% der lufttrockenen Pflanze entsprechen.

Extraktion mit Alkohol. 7600 g der getrockneten Pflanze wurden durch kontinuierliche Perkolation mit heißem Alkohol extrahiert. Der größte Teil des Alkohols wurde hierauf durch Destillation entfernt. Das resultierende dünne Extrakt, welches eine dunkelgrüne Farbe und einen aromatischen Geruch besaß, wurde in einem großen Kolben mit Dampf destilliert, bis keine öligen Tropfen mehr im Kühler sichtbar waren. Es verblieben hierauf im Destillationsapparate eine Menge harziger Substanzen (A) und eine dunkelgefärbte, wässrige Flüssigkeit (B). Beide wurden einzeln untersucht.

#### Untersuchung des Dampfdestillates.

Das Destillat war eine milchige Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich eine kleine Menge eines grünlich-gelben ätherischen Oeles abgesondert hatte. Das Destillat wurde mehrmals mit Aether extrahiert, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Aether entfernt. Das zurückbleibende Oel, unter gewöhnlichem Druck destilliert, ging fast ganz bei einer Temperatur von 220—230° über und wog 19 g. Dieses entspricht einem Gehalt von 0,25% der getrockneten Pflanze.

Dieses ätherische Oel hatte eine gelbbraune Farbe und einen der Pflanze ähnlichen Geruch, der deutlich kampherartig war. Es löste sich leicht in 70%igem Alkohol, und die Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine hellbraune Farbe. Es besaß die folgenden Konstanten:  $d_{15}^{15} = 0,9500$ ;  $\alpha_D + 7^{\circ} 36'$  in einer 1 dcm-Röhre.

Der wässrige Teil des Destillates, aus welchem das ätherische Oel vermittelt des Aethers entfernt worden war, enthielt eine kleine Menge eines Säuregemisches. Es ergab sich, daß letzteres vorwiegend aus Ameisen- und Buttersäuren bestand.

#### Untersuchung der Harze (A).

Die schwarze, teerartige Harzmasse in dem Destillationskolben wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, dann gründlich mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Sie wog 275 g, was 3,6%

des Gewichtes der lufttrockenen Pflanze entspricht. Dieses rohe Harz wurde mit gereinigtem Sägemehl vermengt, und nacheinander mit leichtem Petroleum, Aether, Chloroform, Aethylacetat und Alkohol extrahiert. Die daraus gewonnenen Produkte wurden einzeln untersucht.

### I. Petroleumextrakt der Harze.

Dieses Extrakt, welches den weitaus größten Teil der gesamten Harzmenge ausmachte, war ein dunkelgrüner, fester aber weicher Körper und wog 170 g. Nachdem durch einen Vorversuch festgestellt worden war, daß darin keine Substanzen basischer, saurer oder phenolartiger Natur enthalten waren, wurde das Extrakt durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd hydrolysiert. Nach Entfernung des Alkohols blieb eine dunkelgrüne Masse zurück, welche mit Wasser gemischt und hierauf wiederholt mit Aether ausgezogen wurde. Beim Schütteln mit der ersten Portion Aether wurde beobachtet, daß die Flüssigkeit eine geringe Menge einer flockigen Substanz enthielt. Letztere wurde durch Filtration entfernt und bestand größtenteils aus dem Kaliumsalze einer Fettsäure. Die daraus gewonnene Menge der Säure (Schmelzpunkt ca. 81—83°) war zu klein, um gereinigt werden zu können. Das Aetherextrakt der alkalischen Flüssigkeit wurde gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Aethers blieb eine gelbe, halbtaste Masse zurück, die 50 g wog. Beim Destillieren derselben unter 15 mm Druck wurden daraus die folgenden Fraktionen erhalten: 140—205°; 205—265°; 265—330° bei 15 mm.

Fraktionen 140—205° und 205—265° bei 15 mm. Diese waren ziemlich dicke, gelbliche Oele, aber dasjenige mit höherem Siedepunkt enthielt ein geringes Quantum eines krystallinischen festen Körpers. Letzterer wurde auf einem Filter gesammelt und aus Aethylacetat umkrystallisiert, wodurch schöne Blättchen entstanden, die bei 59° scharf schmolzen.

0,0600 lieferten 0,1865 CO<sub>2</sub> und 0,0787 H<sub>2</sub>O.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> :
C 84,8	85,3%
H 14,6	14,7 „

Diese Substanz stimmt im Schmelzpunkt und in ihrer Zusammensetzung mit dem Kohlenwasserstoff Heptacosan überein, und ist zweifellos mit letzterem identisch.

Die ölige Flüssigkeit, von welcher dieser Kohlenwasserstoff entfernt worden war, mischten wir hierauf mit der Fraktion vom niedrigeren Siedepunkt. Das Gemisch wurde dann der fraktionierten Destillation unter 20 mm Druck unterworfen, wobei vorwiegend zwei Fraktionen entstanden, von denen die eine bei 145—175°, die andere

bei 200—230° bei 20 mm siedete. Beide waren schwach gelbgefärbte, ziemlich bewegliche Oele von angenehmem Geruche. Dasjenige mit dem tieferen Siedepunkt (145—175° bei 20 mm) ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,1130 lieferten 0,3274 CO<sub>2</sub> und 0,1100 H<sub>2</sub>O.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O:
C 79,0	79,5%
H 10,8	10,8 „

Ein Teil dieser Substanz wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht, das Produkt alsdann destilliert und analysiert.

0,1054 lieferten 0,2970 CO<sub>2</sub> und 0,0968 H<sub>2</sub>O.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> :
C 76,9	75,0%
H 10,2	9,6 „

Hierauf wurde die Jodzahl des acetylierten Produktes bestimmt:

0,2349 absorbierten 0,1723 Jod. Jodzahl = 73,4.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>-O-CO-CH<sub>3</sub> mit einer doppelten Bindung würde eine Jodzahl von 122,1 haben.

Die Fraktion, welche bei 200—230° bei 20 mm siedete, ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,0854 lieferten 0,2513 CO<sub>2</sub> und 0,0916 H<sub>2</sub>O.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O:
C 80,3	80,8%
H 11,9	11,5 „

Es wurde hierauf acetyliert und das Produkt destilliert und analysiert:

0,1057 lieferten 0,3006 CO<sub>2</sub> und 0,1041 H<sub>2</sub>O.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> -O-CO-CH <sub>3</sub> :
C 77,6	76,8%
H 10,9	10,4 „

0,2045 absorbierten 0,1991 Jod. Jodzahl = 97,4.

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>-O-CO-CH<sub>3</sub> mit einer doppelten Bindung verlangt eine Jodzahl von 101,6.

Diese Resultate zeigen, daß die oben beschriebenen Destillationsprodukte keine reinen Substanzen darstellten, aber offenbar enthielten sie Alkohole, die wahrscheinlich der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O mit einer doppelten Bindung entsprechen. Die klebrigen Substanzen, welche gewöhnlich in kleinen Mengen die Phytosterole begleiten, besitzen einen ähnlichen Geruch wie die oben erwähnten Alkohole und sind wahrscheinlich von ähnlichem Charakter. Die Menge dieser Fraktionen war zu gering, um weiter gereinigt werden zu können.

Fraktion 265–330° bei 15 mm. Diese war bei weitem die größte, welche erhalten wurde. Es destillierte fast alles bei einer Temperatur überhalb 290° bei 15 mm und wurde beim Erkalten vollkommen fest. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aethylacetat wurde schließlich eine Substanz in Form von seidenartigen Blättchen erhalten, die bei 68° schmolz.

0,0757 lieferten 0,2356 CO<sub>2</sub> und 0,0986 H<sub>2</sub>O.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> :
C 84,9	85,3 %
H 14,5	14,7 „

Dieser Körper wurde daher als der Kohlenwasserstoff Hentriacontan identifiziert.

Die ersten Mutterlaugen von diesem Kohlenwasserstoff waren von dunkelbrauner Farbe, und nach mehrtägigem Stehen setzte sich eine Substanz ab in der Form von krystallinischen Platten. Diese Substanz wurde durch Filtration getrennt, und aus Aethylacetat, dem ein wenig verdünnter Alkohol zugesetzt war, umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden schöne Platten erhalten, die bei 134° schmolzen, und mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die charakteristischen Farbenreaktionen der Phytosterole gaben.

0,0970, auf 105° erhitzt, verloren 0,0048 H<sub>2</sub>O. H<sub>2</sub>O = 4,9 %.

C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>O · H<sub>2</sub>O verlangt H<sub>2</sub>O = 4,5 %.

0,0922 der wasserfreien Substanz lieferten 0,2813 CO<sub>2</sub> und 0,0978 H<sub>2</sub>O.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>37</sub> H <sub>46</sub> O:
C 83,2	83,9 %
H 11,8	11,9 „

Diese Substanz war mit dem Phytosterol identisch, welches aus dem fetten Oel der Samen von *Gynocardia odorata* R. Br. früher erhalten wurde<sup>1)</sup>, da eine Mischung beider den gleichen Schmelzpunkt (134°) zeigte, wie jede für sich besaß.

Maurenbrecher und Tollens<sup>2)</sup> geben eine Farbenreaktion an, welche zuerst von Rauchwenger und Neuberg beobachtet wurde, und eine Differenzierung zwischen Cholesterol und den Phytosterolen gestatten soll. Die Probe wird in folgender Weise ausgeführt: Eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz, zusammen mit einer Spur Rhamnose, wird in 1,5 ccm absoluten Alkohols gelöst. Hierauf wird konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig zugesetzt. Es soll dann, falls die betreffende Substanz Cholesterol ist, an der Berührungsfäche beider Flüssigkeiten eine himbeerrote Färbung entstehen, die sich

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1905, 87, S. 898.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1906, 39, S. 3581.

später durch die gesamte Flüssigkeitsmenge verbreitet. Nach Rauchwenger und Neuberg gibt das Phytosterol diese Farbenreaktion nicht. Maurenbrecher und Tollens (l. c.) beobachteten jedoch, daß die von ihnen aus der Kakaobutter isolierte Substanz die oben erwähnte Reaktion gab, obwohl dieselbe nicht allein den Schmelzpunkt ( $137^{\circ}$ ), sondern auch andere Eigenschaften eines Phytosterols besaß. Sie waren daher im Zweifel, ob die oben erwähnte Reaktion nicht einer kleinen Quantität beigemengten Cholesterols zuzuschreiben war. Um nun diese Reaktion auf ihren Wert zu prüfen, haben wir sie auf folgende Substanzen angewandt, nämlich auf reines Cholesterol (Schmp.  $144-147^{\circ}$ ) von Schuchardt, auf das Phytosterol, welches aus der zu dieser Untersuchung verwandten *Lippia*-Spezies erhalten wurde, auf das Phytosterol aus *Gynocardia*-Oel, und auf „Rhamnol“,  $C_{20}H_{34}O$  (Schmp.  $135-136^{\circ}$ ) — das Phytosterol, welches aus Kö-samsamen (*Brucea sumatrana* Roxb.)<sup>1)</sup> und *Cascara sagrada*<sup>2)</sup> isoliert worden ist. In allen Fällen trat die gleiche Farbenreaktion auf. Ferner ließ sich beobachten, daß die Probe auch dann völlig gelang, wenn keine Rhamnose zugesetzt wurde. Seither haben wir auch erfahren, daß Ottolenghi<sup>3)</sup> ähnliche Experimente ausgeführt hat, und mit dem gleichen Resultate. Diese Probe ist daher zur Unterscheidung des Cholesterols von den Phytosterolen völlig wertlos.

Die alkalische, wässrige Flüssigkeit, aus welcher die oben beschriebenen Alkohole und Kohlenwasserstoffe durch Aether entfernt worden waren, wurde konzentriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Dampf destilliert. Das Destillat enthielt eine geringe Menge einer öligen Säure, welche mit Aether extrahiert und in ihr Kallumsalz übergeführt wurde. Von letzterem wurden sechs Fraktionen Silbersalze nach einander präzipitiert. Diese wurden im Vakuum getrocknet und der Analyse unterworfen:

Fraktion I.	0,2708	lieferten	0,1396 Ag.	Ag = 51,6 %
„ II.	0,3047	„	0,1585 Ag.	Ag = 52,0 „
„ III.	0,2830	„	0,1474 Ag.	Ag = 52,1 „
„ IV.	0,2509	„	0,1306 Ag.	Ag = 52,1 „
„ V.	0,1887	„	0,0988 Ag.	Ag = 52,2 „
„ VI.	0,0947	„	0,0498 Ag.	Ag = 52,6 „
			$C_5H_9O_3$ Ag verlangt	Ag = 51,7 %
			$C_4H_7O_3$ Ag	„ Ag = 55,4 „

1) Pharm. Journ. 1903, 71, S. 186.

2) Proc. Amer. Pharm. Assoc. 1904, 52, S. 299.

3) Atti R. Accad. Lincei 1906 [V], 15, 1, 44—47 und Journ. Chem. Soc. Abstr. 1906, 90, 11, S. 311.

Die durch Aether vom Dampfdestillate entfernte Säure bestand daher vorwiegend aus einer Valeriansäure. Die Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit, aus welcher diese Säure entfernt worden war, zeigte die Anwesenheit kleiner Mengen von Ameisen- und Buttersäuren an.

#### Isolierung eines neuen, krystallinischen Alkohols.

##### Lippianol, $C_{25}H_{35}O_8-OH$ .

Die Flüssigkeit, welche nach Entfernung der oben beschriebenen flüchtigen Säuren durch Dampfdestillation im Kolben zurückblieb, wurde mit Aether geschüttelt. Dabei blieb eine kleine Menge einer dunkelgrünen Substanz ungelöst, welche auf einem Filter gesammelt und auf porösem Ton getrocknet wurde. Hierauf wurde dieselbe in Aethylacetat gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt und filtriert, wobei sich eine Substanz in Form von farblosen Nadeln abschied. Die Untersuchung derselben ist unten beschrieben, da später eine weitere Menge erhalten wurde.

Die ätherische Flüssigkeit, von welcher die oben erwähnten festen Bestandteile entfernt worden waren, wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, eine dunkelgrüne, klebrige Masse, wurde hierauf mit mehreren Portionen warmen, leichten Petroleums behandelt, um die darin enthaltenen Fettsäuren zu entfernen. Darnach blieb ein grünes, harzartiges Produkt zurück, welches mit einer kleinen Menge warmen Aethers gemischt und dann stehen gelassen wurde. Nach einigen Tagen hatte sich eine körnige, feste Substanz abgesetzt, die von dem grünen, nicht krystallisierbaren Sirup getrennt wurde. Nach dem Lösen in Alkohol, der Reinigung mit Tierkohle, und mehrfachem Umkrystallisieren, erhielten wir dieselbe in der Form schöner, weißer Nadeln, welche, wie sich herausstellte, mit den oben erwähnten identisch waren. Diese Substanz war keine Säure, da wässrige Alkalien nicht darauf einwirkten. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstand ein Acetylderivat, welches jedoch nur in der Form eines nicht krystallisierbaren Sirups erhalten werden konnte. Es ist daher klar, daß diese krystallinische Substanz in die Reihe der Alkohole gehört, und da sie mit keinem anderen bis jetzt bekannten Körper identisch ist, kann sie mit Recht mit dem Namen Lippianol<sup>1)</sup> bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Der Name Lippianol wurde deshalb gewählt, weil der Name Lippiol, wie bereits erwähnt, schon von Podwissotzki (loc. cit.) für eine krystallinische Substanz von unbestimmtem Charakter und unbestimmter Zusammensetzung, welche durch Destillation aus der sogenannten *Lippia mexicana* gewonnen wurde, gebraucht worden war.

Lippianol ist in Alkohol wenig und in Aethylacetat nur sehr wenig löslich. Es krystallisiert aber aus diesen beiden Lösungsmitteln in Form farbloser Nadeln, welche bei einer Temperatur von 300—308° unter Zersetzung schmelzen.

1. 0,0861 lieferten 0,2361 CO<sub>2</sub> und 0,0712 H<sub>2</sub>O.

2. 0,0873 " 0,2391 " " 0,0724 "

Gefunden:		Berechnet für	
1.	2.	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> :	C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> :
C 74,8	74,7	75,0	74,6%
H 9,2	9,2	9,0	9,5 "

Aus diesen Analysen ergibt sich, daß Lippianol die empirische Formel C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> besitzt. Es ist optisch aktiv. Eine Bestimmung seines spezifischen Drehvermögens ergab folgendes Resultat:

0,1123, in 25 ccm absoluten Alkohols gelöst, gab α<sub>D</sub> + 0°35' in einer 2 dcm-Röhre, woher [α]<sub>D</sub> + 64,9°.

Wie bereits bemerkt, wird Lippianol von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Wenn es jedoch mit einer starken Lösung von Kaliumhydroxyd, die etwas Alkohol enthält, gekocht wird, geht es mit dem Alkali eine Verbindung ein, welche sich auch nach Entfernung des Alkohols nicht ausscheidet. Setzt man dieser Flüssigkeit Säure zu, so fällt das Lippianol unverändert aus. Obgleich dasselbe aus demjenigen Teile der Harze gewonnen wurde, welches mit leichtem Petroleum extrahiert worden war, ist Lippianol in diesem Lösungsmittel völlig unlöslich und konnte daher in der Pflanze nicht in freiem Zustande vorhanden gewesen sein. Der Umstand, daß es nicht in Begleitung der oben erwähnten anderen Alkohole erhalten wurde, erklärt sich durch seine eben beschriebene Eigenschaft, mit alkoholischer Pottasche eine wasserlösliche Verbindung einzugehen. Die Menge des erhaltenen Lippianols (3,5 g) entspricht etwa 0,05% des Gewichtes der lufttrockenen Pflanze.

Methyl-Lippianol, C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>—OCH<sub>3</sub>. Da das Acetylderivat des Lippianols ungeeignet war, um die Zahl der darin enthaltenen Hydroxylgruppen zu bestimmen, und da ferner eine Prüfung mittelst der Zeisel'schen Methode die Abwesenheit von Methoxylgruppen zeigte, wurde ca. 1 g Lippianol durch Behandlung mit Natriummethoxyd und Methyljodid vollkommen methyliert. Hierauf wurde die Anzahl der Hydroxylgruppen in der ursprünglichen Substanz festgestellt, und zwar mittelst einer Bestimmung des Prozentgehaltes von Methoxyl in dem methylierten Derivat.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Methyl-Lippianol in farblosen Nadeln, welche bei einer Temperatur von ca. 260° unter Zersetzung schmelzen. Eine Bestimmung der Methoxylgruppen mittelst

der Perkin'schen Modifikation der Methode von Zeisel<sup>1)</sup> ergab folgendes Resultat:

0,3034 lieferten 0,1725 Ag J.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2-OCH_3$ :
$CH_3O$ 7,5	7,5 %.

Lippianol ist daher ein monohydrischer Alkohol.

### Untersuchung der nichtflüchtigen Säuren.

Das leichte Petroleum, welches die nichtflüchtigen Fettsäuren enthielt, und, wie oben beschrieben, von dem lippianolhaltigen Produkte getrennt worden war, wurde gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, der 50 g wog, wurde unter einem Druck von 15 mm destilliert und ging zwischen 235 und 265° über. Beim Erkalten trat Krystallisation ein. Das Produkt wurde in wenig warmem Aethylacetat gelöst, und die krystallinische Säure, die sich nach dem Erkalten ausschied, wurde auf einem Filter gesammelt. Zuerst schmolzen die Krystalle bei 53°, aber nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aethylacetat erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 74° und blieb dann konstant.

0,1015 lieferten 0,2844  $CO_2$  und 0,1176  $H_2O$ .

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$ .
C 76,4	76,9 %
H 12,9	12,8 „

Hieraus ergibt sich, daß diese Substanz Arachinsäure war.

Die Mutterlaugen von dieser Arachinsäure wurden konzentriert, wobei eine weitere Quantität von Krystallen gewonnen wurde. Diese wurden wiederholt aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert, aber der Schmelzpunkt konnte nicht über 54° erhöht werden. Die Substanz schien ein Gemisch zu sein und die Analyse ergab, daß sie aus Palmitin- und Stearinsäuren bestand.

Das ursprüngliche Filtrat von diesen festen Säuren enthielt eine beträchtliche Menge eines Oeles, welches, wie sich herausstellte, ein Gemisch war, das zum größten Teil aus ungesättigten Säuren bestand. Es wurde deshalb in die betreffenden Bleisalze verwandelt, letztere mit Aether behandelt, und die Lösung filtriert. Die so erhaltene ätherische Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt, die Mischung filtriert und die abgetrennte ätherische Flüssigkeit gewaschen, getrocknet und abgedampft. Auf diese Weise wurden die ungesättigten Säuren als ein hellgelbes Oel erhalten, welches bei Destillation unter 15 mm Druck zwischen 225 und 245° überging.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1903, 83, S. 1367.

0,0969 lieferten 0,2742  $\text{CO}_2$  und 0,1001  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ :
C 77,2	77,1%
H 11,5	11,4%

0,3270 absorbierten 0,5215 Jod. Jodzahl = 159,5.

Eine Säure der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , mit zwei doppelten Bindungen, verlangt eine Jodzahl von 181,4.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die ungesättigten Säuren größtenteils aus Linolsäure oder einer mit letzterer isomeren Säure bestanden.

## II. Aetherextrakt der Harze.

Der in Aether lösliche Teil der Harze war dunkelgrün gefärbt und wog 54,5 g. Er enthielt eine kleine Menge einer Substanz, welche in Aether nur sehr wenig löslich war. Diese Substanz wurde in warmem Aethylacetat gelöst und schied sich nach dem Erkalten in der Form eines weißen, amorphen Pulvers aus, daß bei einer Temperatur von 210–213° unter Zersetzung schmolz.

Der in Aether leicht lösliche Teil des Extraktes war bei weitem der größte. Die ätherische Lösung desselben wurde mit einer Lösung von Natriumkarbonat geschüttelt, worauf die Natriumverbindung eines sauren Harzes ausfiel, und zwar in Form einer dunkelgrünen, schleimigen, in Wasser wenig löslichen Masse. Diese Natriumverbindung gab bei Behandlung mit Schwefelsäure eine Menge (40 g) eines Harzes, welche nach Lösung in Aethylacetat und Reinigung mit Tierkohle als nicht krystallisierbarer, hellgefärbter Lack erhalten wurde. Die ätherische Flüssigkeit, welche mit der Natriumkarbonatlösung extrahiert worden war, wurde nun mit einer 10%igen Lösung von Natriumhydroxyd behandelt, ergab jedoch dabei nur eine kleine Menge einer teerartigen Natriumverbindung, aus welcher kein krystallinischer Körper erhältlich war. Der Teil des Aetherextraktes der Harze, welcher keine sauren Eigenschaften besaß, verblieb noch in der ätherischen Lösung, und diese wurde daher gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der dunkelgrüne, harzige Rückstand wurde einige Tage stehen gelassen, worauf, sich eine sehr kleine Quantität einer körnigen Substanz ausschied, welche aus ihrer Lösung in Aethylacetat als ein gelblicher, tein krystallinischer Körper erhalten wurde. Da derselbe die Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffes besaß, wurde er eine halbe Stunde lang am Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, um die in ihm enthaltenen harzigen Verunreinigungen zu zerstören. Nach dieser Behandlung war die Substanz farblos geworden, und daher augenscheinlich von größerer Reinheit. Sie schmolz bei 80° und war zweifellos ein Kohlenwasserstoff von hohem Molekulargewichte, dem wahrscheinlich die ungefähre Formel  $\text{C}_{89}\text{H}_{80}$  zukommt.

## III. Chloroformextrakt der Harze.

Dieses war eine dunkelgrüne, weiche Masse und wog 24 g. Es wurde nochmals in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Natriumkarbonat extrahiert. Nach Ansäuerung der auf diese Weise erhaltenen alkalischen Lösung schlug sich ein braunes Pulver nieder, welches gesammelt und auf porösem Ton getrocknet wurde. Dieses Pulver wurde hierauf in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gereinigt, und alsdann in schönen, gelben Nadeln erhalten, die bei einer Temperatur von ungefähr  $268^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen. Die Gesamtmenge betrug etwas weniger als 0,1 g. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0518 lieferten 0,1110  $\text{CO}_2$  und 0,0265  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ :
C 58,4	58,7%
H 5,7	5,8 „

Nach dem Schütteln mit Natriumkarbonatlösung wurde die Chloroformflüssigkeit mit Kaliumhydroxydlösung behandelt. Dieses verursachte das Ausscheiden einer teerartigen Kaliumverbindung, aus welcher jedoch kein krystallinischer Körper gewonnen werden konnte.

## IV. Aethylacetatextrakt der Harze.

Die Menge dieses Extraktes war sehr klein, ergab aber eine äußerst geringe Quantität eines krystallinischen Stoffes, der bei  $123^{\circ}$  schmolz.

## V. Alkoholextrakt des Harzes.

Dieses war ein schwarzes Harz, und wog 25 g. Keine krystallinische Substanz konnte daraus gewonnen werden.

## Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit (B).

Die dunkelgefärbte, wässrige Flüssigkeit, welche, wie früher beschrieben, von dem aus Harzen bestehenden Kuchen abgossen worden war, wurde zehnmal mit Aether extrahiert. Die dadurch entstandene gelbe, ätherische Flüssigkeit wurde hierauf mit einer Lösung von Natriumkarbonat geschüttelt, und die alkalische Lösung dann mit Schwefelsäure angesäuert, worauf ein gelber, fester Niederschlag entstand. Letzterer wurde auf einem Filter gesammelt, und aus Alkohol krystallisiert, wobei er in gelben, glänzenden, seidenartigen Nadeln erhalten wurde. Diese Substanz schmolz unter Zersetzung bei ungefähr  $267^{\circ}$ , und die Analyse ergab folgendes Resultat:

1. 0,0756 lieferten 0,1570  $\text{CO}_2$  und 0,0344  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. 0,0803 „ 0,1655 „ „ 0,0362 „

	1.	2.
C	56,6	56,4%
H	5,0	5,0 „

Die prozentische Zusammensetzung dieser Substanz stimmt innerhalb der experimentellen Fehlergrenze mit der mehrerer möglicher empirischen Formeln überein. Da nun aber von der in Frage stehenden Substanz weniger als 0,3 g zur Verfügung standen, so war es unmöglich zu entscheiden, welche von diesen Formeln ihr zuzuschreiben wäre. Diese Substanz enthält keinen Stickstoff, und ist, soweit festgestellt werden konnte, mit keiner bis jetzt beschriebenen Substanz identisch. Die ätherische Flüssigkeit, aus welcher die erwähnte Substanz durch Schütteln mit einer Natriumkarbonatlösung erhalten worden war, enthielt nur noch eine geringe Menge eines grünen harzartigen Körpers.

Nach dem Extrahieren der wässrigen Flüssigkeit mit Aether wurde dieselbe mit einem geringen Ueberschuß von basischem Bleiacetat behandelt, worauf ein reichlicher gelber Niederschlag entstand, der auf einem Filter gesammelt wurde. Ein Teil dieses Niederschlages wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, aber beim Konzentrieren des Filtrates wurde nur eine schwarze, teerartige Masse gewonnen, aus welcher kein krystallinischer Körper isoliert werden konnte.

Das Filtrat von dem basischen Bleiacetatniederschlag wurde vermittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei befreit, und nach dem Filtrieren unter vermindertem Druck konzentriert. Der dadurch entstandene dunkelbraune Sirup reduzierte Fehling'sche Lösung und ergab, mit Phenylhydrazinacetat behandelt, eine kleine Menge eines Osazones, welches bei 210° schmolz. Nachdem die sirupartige Flüssigkeit einige Zeit gestanden hatte, schieden sich Krystalle in beträchtlicher Menge aus, die jedoch, wie sich ergab, nur aus Kalium- und Calciumsulfaten bestanden. Beim Erwärmen des Sirups mit Kaliumhydroxyd entwickelte sich Ammoniak, aber mit Alkaloidreagentien gab er keine Reaktion. Der Sirup wurde daher mit gereinigtem Sägemehl vermengt, das Gemisch im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit Aethylacetat extrahiert. Dadurch wurde eine Menge eines nichtkrystallisierbaren Sirups entfernt, der Fehling'sche Lösung erst nach Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure reduzierte, ein Verhalten, welches die mögliche Anwesenheit eines Glykosides anzeigte. Eine Quantität des durch Aethylacetat entfernten Sirups wurde daher mit dem gleichen Volumen Wassers verdünnt, und nach Zugabe von 10% iger Schwefelsäure gelinde erwärmt. Als die Temperatur etwa 50° erreichte, schlug sich eine dunkelgefärbte, flockige Substanz nieder, die rasch zu einem dunklen Harze zusammenfloß. Hierauf wurde die Mischung bis zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt, und mit Dampf destilliert, wobei ein etwas trübes Destillat entstand, woraus sich mittelst Aethers einige Tropfen einer stark aromatisch riechenden

Flüssigkeit entfernen ließen. Der Destillationskolben enthielt dann ein hartes schwarzes Harz, welches in allen üblichen Lösungsmitteln und in Alkalien löslich war, zusammen mit einer braunen, zuckerhaltigen, wässerigen Flüssigkeit. Letztere gab, nach Entfernung der Schwefelsäure, ein Osazon, das bei  $211^{\circ}$  schmolz. Es war daher klar, daß das Aethylacetatextrakt der wässerigen Flüssigkeit ein Glykosid enthielt, welches durch Schwefelsäure leicht hydrolysiert wurde. Das einzige definitiv bestimmbare Produkt der Hydrolyse war jedoch ein Zucker, der scheinbar vorwiegend aus optisch inaktiver Glykose bestand.

### Zusammenfassung.

Diese Untersuchung hat gezeigt, daß *Lippia scaberrima*, Sonder, neben Harzen und anderen amorphen Produkten die folgenden Substanzen enthält:

1. Ungefähr 0,25% eines aromatischen, ätherischen Oeles.
2. Heptacosan,  $C_{27}H_{56}$ .
3. Hentriacontan,  $C_{31}H_{64}$ .
4. Eine sehr kleine Menge eines bei  $80^{\circ}$  schmelzenden Paraffins.
5. Ein Phytosterol,  $C_{27}H_{46}O$  (Schmp.  $134^{\circ}$ ).
6. Ungesättigte Alkohole, die wahrscheinlich die allgemeine Formel  $C_nH_{2n-4}O$  besitzen und eine doppelte Bindung enthalten.
7. Ameisen- und Buttersäuren in freiem Zustande.
8. Ester verschiedener Säuren, darunter die der Ameisen-, Butter-, Valerian-, Arachin- und Linolsäure.
9. Eine neue farblose, krystallinische Substanz, Lippianol,  $C_{25}H_{38}O_4$ , welche die Eigenschaften eines monohydrischen Alkohols besitzt, und in einer Menge von ungefähr 0,05% erhalten wurde.
10. Zwei gelbe krystallinische Substanzen in äußerst geringen Mengen, die beide bei ungefähr  $267^{\circ}$  schmelzen, und auch eine Spur einer krystallinischen Substanz mit dem Schmp.  $123^{\circ}$ .
11. Eine glykosidartige Substanz, welche nicht isoliert werden konnte, und außer Glykose nur unbestimmte hydrolytische Produkte lieferte.
12. Glykose (hauptsächlich die inaktive Form).

Zum Schlusse benutzen die Autoren diese Gelegenheit, Herrn H. W. B. Clewer für seine bei dieser Untersuchung geleistete Hilfe ihren Dank auszusprechen.