

Schmp. 148–149°; Ausb. 193 mg (45 %). $C_{13}H_8OS$ (212.27) Ber.: C 73.6 H 3.80 S 15.1; Gef.: C 73.8 H 3.86 S 15.4.

IR (KBr): 1630 (C=O), 1570, 1550, 1505 cm^{-1} (aromat. C-C). MS (100 eV): m/e (%) = 212 (62, M^+), 184 (100), 152 (17), 139 (28).

Literatur

- 1 Dissertation *N. Kolb*, Heidelberg 1977.
- 2 R. Neidlein und N. Kolb, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 312, 338 (1979).
- 3 P. Cagniant und Mme. P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1952, 629.
- 4 *Organikum*, 9. Aufl., S. 528, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.

[Ph 10]

Arch. Pharm. (Weinheim) 312, 409–416 (1979)

Ester des Dantrons mit der Ricinolsäure, ihren Derivaten und ähnlichen Säuren

Harry Auterhoff* und Anton Eberle¹⁾

Pharmazeutisches Institut der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle, 74 Tübingen.
Eingegangen am 1. Juni 1978

Um eventuell Substanzen zu erhalten, die zwei Wirkungsprinzipien in einem Molekül vereinigen, wurde Dantron mit Säuren verestert, die selbst Bestandteile von Laxantien sind. So wurden Ricinolsäure und Ricinolsäurederivate als Säurekomponenten eingesetzt und mit Dicyclohexylcarbodiimid für die Umsetzung aktiviert. Weiter wurden Dioctylsulfobernsteinsäure und als Modell Octan-1-sulfonsäure in die Sulfochloride umgewandelt und mit Dantron zu den Estern umgesetzt.

Die pharmakologische Prüfung der Substanzen ist noch nicht abgeschlossen.

Esters of Dantron with Ricinoleic Acid, its Derivatives and Similar Acids

With the intent to synthesize substances having two laxative principles in the same molecule, esters of dantrone with ricinoleic acid and its derivatives were prepared. For the esterification reaction N,N' -dicyclohexylcarbodiimide was used as the activating agent. Alternatively, dantron was reacted with the sulfochlorides of dioctylsulfosuccinic acid and octane-1-sulfonic acid. The laxative action of these substances is presently under investigation.

Ester des Dantrons mit der Essig- bzw. Isovaleriansäure, insbesondere aber der Palmitinsäure, erwiesen sich in Versuchen an Mäusen, bei denen die Beschleunigung der Darmpassage gemessen wurde, als stärker laxierend als Dantron selbst²⁾. Es wurde daher der Darstellung der Ester größere Beachtung geschenkt, Dicyclohexylcarbodiimid zur Aktivierung der Carbonsäure eingeführt und Versuche mit kleinen Hydroxycarbonsäuren und Schutzgruppen durchgeführt³⁾. Wir versuchten nun, Dantron mit der Ricinolsäure umzusetzen, um so eventuell zwei Wirkungsprinzipien in einem Molekül zu vereinigen.

Die Arbeit mit der *Ricinolsäure* erwies sich als schwierig. Die aus Ricinusöl gewonnenen oder aus dem Handel bezogenen Ricinolsäuren waren nach gaschromatographischer Prüfung stets uneinheitlich und höchstens 85prozentig. Als Verunreinigungen treten besonders Öl-, Linol- und Stearinsäure auf, außerdem unterliegt die Ricinolsäure der Autoxidation. Die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Reinigungsverfahren (Fraktionierung verschiedener Salze, Destillation von Estern)¹⁾ brachten nicht den gewünschten Erfolg. So mußte die Veresterung des Dantrons mit technischer Ricinolsäure durchgeführt und eine chromatographische Trennung der Ester angeschlossen werden. Bei allen Operationen finden Zersetzungen der Ricinolsäure statt, die wegen der Doppelbindung und der hierzu β -ständigen Hydroxylgruppe sehr labil ist. Die cis-Doppelbindung sollte bei den Versuchen erhalten bleiben, denn von der trans-Verbindung, der Ricinelaidinsäure, ist berichtet worden, daß sie die pharmakologische Wirkung der Ricinolsäure nicht hat⁴⁾. Die optische Aktivität der Ricinolsäure — die natürliche Säure hat die R-Konfiguration — wurde bei unseren Versuchen nicht berücksichtigt.

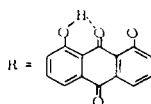
Die Ausbeute an Dantronmonoricinolat nach direkter Umsetzung von Dantron mit technischer Ricinolsäure in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid und umfangreichen Reinigungsschritten betrug nur etwa 9 % d. Th. Da die Einführung des Triphenylmethoxyrestes als Schutzgruppe⁵⁾ mißlang, wurden bewußt chemisch stabilere Derivate der Ricinolsäure hergestellt, und es wurde Dantron mit diesen verestert. Doch auch der Dantronester mit der Acetylricinolsäure konnte nur mit geringer Ausbeute gewonnen werden.

Mit guten Ausbeuten gelang aber die Darstellung der Ester des Dantrons mit der Ricinelaidinsäure und der Ricinolschwefelsäure. Die Reaktionsprodukte mit weiteren Säuren sind in Tab. 1 dargestellt.

Die Ester des Dantrons mit *Alkylsulfonsäuren* konnten nicht mit der Carbodiimidmethode gewonnen werden, da Sulfonsäuren mit Carbodiimiden zu Säureanhydriden reagieren⁶⁾. Es wurden daher mit Phosphorpentachlorid die Sulfochloride hergestellt und mit Dantron umgesetzt. Beim Ester des Dantrons mit der Dioctylsulfobernsteinsäure sind auch zwei Wirkungsprinzipien in einem Molekül vereinigt.

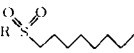
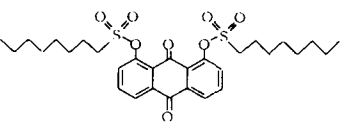
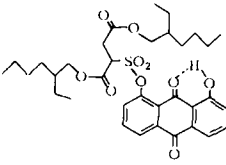
Die pharmakologische Prüfung der synthetisierten Substanzen ist nicht abgeschlossen⁷⁾. Zunächst wurde nach *Forth, Rummel und Baldauf*⁸⁾ am abgebandenen Darmsegment der Ratte in vivo geprüft. Im Gegensatz zu den Versuchen, bei denen die Substanzen Mäusen mit Hilfe der Magensonde peroral verabfolgt wurden²⁾, erwiesen sich die Dantronester bei Injektion in das abgebandene Colonsegment als nicht wirksamer als

Tab. 1: Synthetisierte Dantronester



Dantronderivat	Strukturformel	Ausbeute % d. Th.	Schmp. °
Dantronricinolat		9	74
Dantronacetylricinolat		8	40
Dantronsulforicinolat, Kalium-Salz		63	111
Dantronricinelaidinat		70	97
Dantron-12-hydroxy- stearat		24	112
Dantronoleat		41	66
Dantronlinolat		46	52

Tab. 1: Synthetisierte Dantronester (Forts.)

Dantronderivat	Strukturformel	Ausbeute % d. Th.	Schmp. ^o
Dantron-octan-1-sulfonat		34	86
Dantron-di-octan-1-sulfonat		11	145
Dantron-1,2-bis-(2-ethyl-hexyl-oxy-carbonyl)ethansulfonat		32	38

Dantron selbst. Man kann anscheinend mit der Darmschlingenmethode nur Substanzen testen, die als solche ohne metabolische Veränderungen ihre Wirkung entfalten. Für die pharmakologische Prüfung der hier behandelten Substanzklasse ist die Methode der Applikation der Substanzen mit der Magensonde offensichtlich geeigneter.

Wir danken dem Fonds Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Gaschromatographische Untersuchung der Ricinolsäure

2 g Ricinolsäure wurden mit 5 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex Merck versetzt und die Mischung 2 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Dann goß man in Eiswasser und schüttelte die Methylester mit Ether aus. Die Etherphase wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet. Die etherische Lösung wurde zur GC verwendet.

Stahlsäule, 1,8 m, ä. D. 1/8 in.; Säulenfüllung: 5 % SE 30 auf Chromosorb W-AW-DMCS. 60–80 mesh; Säulenofentemp. 200–250°, Temperaturprogramm 6°/min.; Injektor- und Detektortemp.: 300°; Trägergas: Stickstoff, 17 ml/min.; Injektionsmenge: 1 µl. Retentionszeiten: Diethylether 0,2, Stearinsäuremethylester 3,2, Ölsäuremethylester + Linolsäuremethylester 4,7, Ricinolsäuremethylester 6,6, Dihydroxystearinsäuremethylester 8,6 min.

„Ricinolsäure Fluka“: Ricinolsäure 84,7 %, Öl- und Linolsäure 13,4 %, Stearinsäure 1,3 %, Dihydroxystearinsäure 0,6 %.

Dantronricinolat

8,95 g (0,03 mol) Ricinolsäure und 4,8 g (0,02 mol) Dantron wurden in einer Mischung von Dichlormethan/Pyridin (2+1) gelöst. Nach Zusatz von 8,2 g (0,04 mol) DCCI (Dicyclohexylcarbodiimid) wurde das Gemisch 24 Std. bei Raumtemp. stengelassen. Überschüssiges DCCI zerstörte man mit einigen Tropfen 98proz. Ameisensäure und filtrierte den Niederschlag ab. Unverestertes Dantron wurde durch Ausschütteln mit eiskalter 2proz. KOH entfernt. Dichlormethan und Pyridin wurden i. Vak. abgezogen und der Rückstand zur Abtrennung polymerer Produkte aus Ethanol 75 % umgefällt. Die Endreinigung wurde über eine Kieselgel (0,2–0,5 mm)-Säule durchgeführt und die gewünschte Substanz mit Ether-Petrolether (1+1) eluiert.

Ausb. 890 mg (8,6 % der Theorie). Schmp. 74°. IR (KBr): 1760, 1670, 1635 (C=O), 3360 cm⁻¹ (OH). C₃₂H₄₀O₆ (520,7) Ber.: C 73,8 H 7,74; Gef.: C 74,0 H 7,82.

Acetylricinolsäure

8,94 g (0,03 mol) Ricinolsäure wurden in 50 ml absol. Ether gelöst und 10 ml Acetylchlorid zugegeben. Das Gemisch ließ man 24 Std. bei Raumtemp. stehen, versetzte dann mit Wasser und wusch bis zur neutralen Reaktion. Die Etherphase wurde getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Da das Reaktionsprodukt weder durch Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln noch durch Destillation gereinigt werden konnte, wurde die rohe Verbindung weiterverarbeitet.

Ausb. ca. 7,5 g. Jodzahl: Ber.: 74,5 Gef.: 78,1. IR: 1710, 1720 cm⁻¹ (C=O).

Dantronacetylricinolat

1,02 g (3 mmol) rohe Acetylricinolsäure wurden mit 0,5 g (2 mmol) Dantron in einer Mischung von Methylchlorid-Pyridin (2+1) gelöst und eine Lösung von 0,92 g (4,5 mmol) DCCI in Methylchlorid zugegeben. Das Gemisch hielt man 6 Std. bei 40°. Nach Zusatz von wenig Ameisensäure wurde das ausgefallene Harnstoffderivat abgetrennt und Pyridin mit HCl entfernt. Anschließend wurde mit eiskalter 2proz. KOH ausgeschüttelt, die Lösung alkalifrei gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der ölige Rückstand wurde auf einer Säule gereinigt (50 cm Kieselgel 0,2–0,5 mm), Elutionsmittel Ether-Petrolether (1+1).

Das Eluat engte man nach Zusatz von einigen Kristallen BHT (2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol) ein, versetzte den öligen Rückstand mit Methanol und goß die Lösung von öligen Bestandteilen ab. Bei –20° kristallisierte das gelbe Endprodukt aus. Ausb. 90 mg (8 % d. Th.), Schmp. 40°. IR (KBr): 1745, 1670, 1640 cm⁻¹ (C=O).

C₃₄H₄₂O₇ (562,7) Ber.: C 72,6 H 7,52; Gef.: C 72,7 H 7,45.

Monokaliumsalz der Ricinolschwefelsäure

20 g (0,057 mol) Ricinolsäure (85 %) wurden in ca. 60 ml absol. Ether gelöst. Bei einer Temp. von –10° ließ man 6,6 g (0,057 mol) Chlorsulfonsäure unter Rühren langsam eintropfen, wobei der Hahn der dazu verwendeten Bürette in die Ricinolsäurelösung eintauchte. Nach Beendigung des Eintropfens wurde noch 1 Std. bei Raumtemp. gerührt und der Reaktionsansatz 24 Std. stehen gelassen. Ether und HCl wurden i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Kaliumacetat gegen Methylorange neutralisiert.

Durch Aussalzen mit KCl erhielt man ein öliges Produkt, das von der wässrigen Phase getrennt wurde. Der ölige Rückstand wurde in absol. Ethanol aufgenommen und filtrierte. Nach Zusatz von Benzol zog man das Lösungsmittel ab und nahm den Rückstand in Ether auf. Der Niederschlag wurde aus absol. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 6,8 g (29 % d. Th.). Schmp. 125°. Kalium-Gehalt (flammenphotometrisch): 98,7 % d. Th.

IR (KBr): 1700 (C=O), 1400, 1240, 1185 (SO₂), 1050, 915 cm⁻¹ (S-O-C).

Dantronester des Monokaliumsalzes der Ricinolschwefelsäure

1,0 g (2,4 mmol) Ricinolschwefelsaures Kalium und 0,48 g (2 mmol) Dantron wurden in 30 ml Methylenchlorid-Pyridin (2+1) gelöst und eine Lösung von 0,62 g (3 mmol) DCCI in Methylenchlorid zugegeben. Man erwärmte den Reaktionsansatz 3 Std. auf dem Wasserbad bei 45° und dampfte die Lösung anschließend bis fast zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und mit Petrolether versetzt. Den Niederschlag wusch man einige Male mit Petrolether nach. Das Produkt wurde in wenig Aceton gelöst und über eine kurze Kieselgelsäule (Kieselgel HR, 0,05–0,2 mm) gereinigt. Elutionsmittel: wasserfreies Aceton. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether oder Isopropylalkohol/Aceton erhielt man den Ester als Gemisch von Natrium- und Kaliumsalz in wechselndem Verhältnis. Ausb. 806 mg (63 % d. Th.), Schmp. 111° (Isopropylalkohol/Aceton), Kaliumgehalt (flammenphotometrisch): 40–60 %, Natriumgehalt (flammenphotometrisch): 20–40 % d. Th.

IR (KBr): 1755, 1660, 1630 (C=O), 1050, 900 cm^{-1} (S-O-C).

Ricinelaidsäure

20 g Ricinolsäure techn. wurden mit 20 ml einer 15proz. Lösung von Natriumnitrit in 50proz. Salpetersäure versetzt. Die Mischung ließ man über Nacht stehen. Die feste gelbe Masse wurde mehrmals aus Petrolether (Sdp. 30–50°) umkristallisiert. Ausb. 360 mg (1,8 % d. Th.), Schmp. 50°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (298,5) Ber.: C 72,4 H 11,48; Gef.: C 72,4 H 11,07.

Dantronricinelaiddinat

1 g (3 mmol) Ricinelaidsäure wurden mit 0,5 g (2 mmol) Dantron und 0,92 g (4,5 mmol) DCCI in einer Lösung von 50 ml Methylenchlorid/Pyridin (2+1) 60 Std. bei Raumtemp. stengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Acetylrucinolsäuredantronester. Als Eluierungsmittel bei der SC erwies sich eine Mischung von Ether/Petrolether (1+1) als geeignet. Vor dem Eindampfen des Eluats wurden einige Kristalle BHT zugesetzt. Ausb. 730 mg (70 % d. Th.), Schmp. 97°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (520,7) Ber.: C 73,8 H 7,74; Gef.: C 73,9 H 7,60.

Dantron-12-hydroxystearat

3 g (10 mmol) 12-Hydroxystearinsäure und 1,61 g (6 mmol) Dantron wurden in 50 ml Methylenchlorid/Pyridin (2+1) gelöst und 3,45 g (16 mmol) DCCI zugesetzt. Nach 24 Std. bei Raumtemp. wurde der Ansatz aufgearbeitet. Das Endprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Methanol weitgehend gereinigt. Die Trennung von den restlichen Verunreinigungen erfolgte auf einer Kieselgelsäule, Elutionsmittel Ether. Ausb. 750 mg (24 % d. Th.), Schmp. 112°. IR (KBr): 1755, 1665, 1630 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_6$ (522,7) Ber.: C 73,5 H 8,10; Gef.: C 74,0 H 7,81.

Dantron-oleat

1,13 g (4 mmol) Ölsäure wurden mit 0,60 g (2,5 mmol) Dantron und 1,03 g (5 mmol) DCCI in Methylenchlorid/Pyridin-Lösung versetzt und aufgearbeitet. Die Umfällung des Reaktionsprodukts erfolgte aus Methanol.

Gereinigt wurde über eine Kieselgelsäule, Elutionsmittel Ether/Petrolether (1+1); Ausb. 516 mg (41 % d. Th.), Schmp. 66°. IR (KBr): 1760, 1670, 1635 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_5$ (504,7) Ber.: C 76,2 H 7,99; Gef.: C 76,2 H 8,04.

Dantron-linolat

1,12 g (4 mmol) Linolsäure wurden – wie beim Ölsäureester beschrieben – mit 0,60 g Dantron und 1,03 g DCCI behandelt und das Gemisch wie oben aufgearbeitet. Ausbeute: 582 mg (46 % d. Th.), Schmp. 52°. IR (KBr): 1760, 1670, 1635 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_5$ (502,7) Ber.: C 76,5 H 7,62; Gef.: C 76,8 H 7,48.

1,2-Bis(2-ethyl-hexyl-oxycarbonyl)ethansulfochlorid

(= Sulfochlorid des Dioctylsulfosuccinats)

Dioctylsulfosuccinat-Natrium wurde 48 Std. bei 70° i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet und unter Feuchtigkeitsausschluß auf – 20° gekühlt. Anschließend wurde die Substanz mit Trockeneis verrieben.

1,69 (4 mmol) Dioctylsulfosuccinat-Natrium (getrocknet und pulverisiert) wurden mit 0,92 g (4,4 mmol) Phosphorpentachlorid gut vermischt. Die Reaktion setzte bereits bei Raumtemp. ein. Anschließend wurde 30 Min. auf dem Ölbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 20 ml Benzol und erhitzte kurz zum Sieden. Die Lösung wurde filtriert; nach dem Abziehen von Benzol und Phosphoroxidchlorid erhielt man das rohe Sulfochlorid.

Dantron-1,2-bis(2-ethyl-hexyl-oxycarbonyl)ethansulfonat

(= Dantronester des Dioctylsulfosuccinats)

0,48 g (2 mmol) Dantron wurden in 20 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und anschließend 0,2 g (2 mmol) Triethylamin zugegeben. Dann tropfte man unter Rühren eine Lösung von 0,9 g (2 mmol) rohem 1,2-Bis(2-ethyl-hexyl-oxycarbonyl)ethansulfochlorid in 10 ml Dioxan langsam zu. Anschließend wurde 1 Std. gerührt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen.

Vom Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und Dioxan abgezogen. Den Rückstand nahm man in Methylenchlorid auf und schüttelte das überschüssige Dantron mit kalter 2proz. KOH aus. Nach Trocknen wurde das Lösungsmittel entfernt und die ölige Substanz auf eine Kieselgelsäule gebracht. Als Elutionsmittel diente ein Gemisch aus n-Hexan-Ether-Ameisensäure (32+8+1). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein öliges Produkt, aus dem durch Umkristallisieren aus wenig n-Heptan reine Kristalle gewonnen wurden (a). Die Mutterlauge wurde präparat. dc an PSC-Platten Merck aufgearbeitet; als Elutionsmittel wurde Benzol/Ameisensäure (100+1) verwendet. Die Auftragsmenge betrug je Platte 100 mg (b). Ausb. (a) 215 mg (16,0 % d. Th.), (b) 200 mg (15,5 % d. Th.), ges.: 415 mg (31,5 % d. Th.). Schmp. 38°. IR (KBr): 1725, 1660, 1625 (C=O), 1350, 1155 (SO_2), 955, 830 cm^{-1} (S-O-C).

Octan-1-sulfochlorid

1 g (5 mmol) Octan-1-sulfonsäure-Natriumsalz wurde mit 1,15 g (5,5 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt und, wie beim 1,2-Bis(2-ethyl-hexyl-oxycarbonyl)ethansulfochlorid beschrieben, gearbeitet.

Dantron-octan-1-sulfonat

1 g (5 mmol) rohes Octan-1-sulfochlorid wurde mit 0,7 g (3 mmol) Dantron und 0,5 g (5 mmol) Triethylamin in 30 ml Dioxan zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgte analog der des Dioctylsulfosuccinatesters. Die Reinigung des Substanzgemisches wurde sc vorgenommen (Kieselgel 0,2–0,5 mm). Als Elutionsmittel diente Petrolether-Methylenchlorid (1+1). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte der reine Ester isoliert werden. Ausb. 425 mg (34 % d. Th.). Schmp. 86°. IR (KBr): 1650, 1625 (C=O), 1340, 1150 (SO_2), 950, 830 cm^{-1} (S-O-C).

Dantron-di-octan-1-sulfonat

1 g (5 mmol) rohes Octan-1-sulfochlorid wurde mit 0,7 g Dantron (3 mmol) und 0,5 g (5 mmol) Triethylamin in 30 ml Dioxan zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsansatz wurde nach Ausschütteln mit KOH und Entfernen des Lösungsmittels in wenig n-Heptan aufgenommen. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad bei 60° erwärmt und nach dem Abkühlen filtriert. Auf dem Filter blieben gelbstichige Kristalle zurück, die durch Umkristallisieren aus n-Hexan rein erhalten werden konnten. Ausb. 190 mg (10,7 % d. Th.), Schmp. 145°. IR (KBr): 1650 (C=O), 1350, 1140 (SO₂), 945, 830 cm⁻¹ (S-O-C).

Literatur

- 1 Aus der Dissertation A. Eberle, Tübingen 1978.
- 2 H. Auterhoff, R. Schüppel und Kl. Klüpfel, Arch. Pharm. (Weinheim) 306, 351 (1973).
- 3 H. Auterhoff und R. Oettmeier, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 732 (1975).
- 4 J. J. Stewart und P. Bass, Gastroenterology 70, 371 (1976).
- 5 B. Helferich, E. Speidel und W. Toeldte, Chem. Ber. 56, 766 (1923).
- 6 H. G. Khorana, Can. J. chem. 31, 585 (1953).
- 7 Wir danken Herrn Prof. Dr. H. P. T. Ammon und Frl. Apothekerin E. Hoppe von der Pharmakologischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts der Universität Tübingen für die pharmakologische Prüfung eines Teiles der synthetisierten Substanzen.
- 8 W. Forth, W. Rummel und J. Baldauf, Naunyn-Schmiedebergs Arch. Pharmacol. Exp. Pathol. 254, 18 (1966).

[Ph 11]

Arch. Pharm. (Weinheim) 312, 416–425 (1979)**Über Inhaltsstoffe der Perikarprien von *Sapindus mukorossi* Gaertn.**

Hermann Linde

Institut für Pharmazeutische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Georg-Voigt-Str. 14, 6000 Frankfurt a. M.
Eingegangen am 1. Juni 1978

Anlässlich der Gewinnung von Hederagenin (1) sind die Perikarprien von *Sapindus mukorossi* Gaertn. auf unbekannte Inhaltsstoffe untersucht worden. Es sind Stigmasterin, Stigmasteryl- β -D-glucopyranosid, β -Amyrin (2), 28-Norolean-12-en-3 β ,17 β -diol (3) und 3,23-Ethylidenhederagenin (4) gefunden worden, wobei 4 möglicherweise ein Artefakt darstellt. Ferner sind die im Perikarp frei vorliegenden Fettsäuren bestimmt worden.

On Constituents of the Pericarps of *Sapindus mukorossi* Gaertn.

In occasion of the isolation of hederagenin (1) the pericarps of *Sapindus mukorossi* Gaertn. were examined with regard to unknown constituents. Stigmasterol, stigmasteryl β -D-glucopyranoside,