

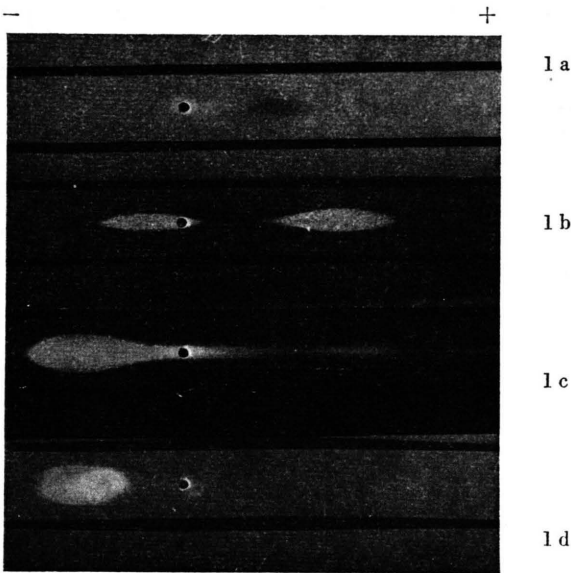


Fig. 1. Fibrin-agar-electrophoresis, 1 a: hole CC, upper and lower trough empty, 1 b: hole CC, upper and lower trough trypsin, 1 c, d: hole CC, upper and lower trough subtilisin at different incubation times.

- ¹ G. UHLENBRUCK, I. SPRENGER, and I. ISHIYAMA, Z. klin. Chem. u. klin. Biochem. 9, 361 [1971].
- ² O. PROKOP and G. UHLENBRUCK, in: Fortschritte der Hämatologie, Vol. 1, p. 17, Joh. Ambros. Barth, Leipzig 1970.
- ³ G. UHLENBRUCK, I. SPRENGER, and G. HERMANN, Z. klin. Chem. u. klin. Biochem. 9, 494 [1971].
- ⁴ G. HERMANN, G. UHLENBRUCK, I. SPRENGER, and H. FRANKE, in: Proteides of the Biological Fluids, Elsevier, Amsterdam, to be published.

fish eggs were homogenized gently and extracted with saline⁵. After centrifugation the opalescent supernatant was used.

As a typical example, the results obtained with the extract of *Cyprinus carpio* (carp) will be discussed more precisely. In Fig. 1 a we have given in a preliminary experiment the picture of a normal fibrin-agar-electrophoresis with the CC-extract but without any proteinase. It can be seen, that the extract itself contains a proteinase. Trypsin reveals (Fig. 1 b) the presence of two inhibitors (α -chymotrypsin reacts similarly), while subtilisin (Fig. 1 c, d) detects additional two iso-inhibitors (proteinase K of fungal origin produces a similar pattern). Such iso-inhibitor spectra, always characteristic for the different proteinases, have been found in several other fish egg samples, such as *Salmo irideus* (trout), *Rutilus rutilus* and *Lucioperca lucioperca*. The results of these investigations will be reported in another context.

The technical assistance of Miss KRISTINA WIBERG is greatly appreciated. This work was supported by part by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen.

- ⁵ K. L. POLAKOSKI, L. J. D. ZANEVELD, and W. L. WILLIAMS, Biol. Reprod., in press.
- ⁶ L. J. D. ZANEVELD, K. L. POLAKOSKI, and W. L. WILLIAMS, Biol. Reprod., in press.
- ⁷ R. E. FEENEY, in: Proceedings on Proteinase-Inhibitors, p. 162, Ed. H. FRITZ and H. TSCHESCHE, W. de Gruyter, Berlin, New York 1971.
- ⁸ E. WERLE, in: Proceedings on Proteinase-Inhibitors, p. 23, Ed. H. FRITZ and H. TSCHESCHE, W. de Gruyter, Berlin, New York 1971.

Flavonole und Sterolglykoside in der Wurzel von *Alpinia officinarum* Hance

Flavonols and Sterol Glycosides in the Root of *Alpinia officinarum* Hance

PAUL TUNMANN und HANS TKOTZ

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 27 b, 323–324 [1972]; eingegangen am 9. Oktober 1971)

Werden die in Essigester löslichen Anteile des vom Lösungsmittel befreiten Äthanolaustrags der Wurzel von *Alpinia officinarum* Hance säulenchromatographisch auf Ultramid-Pulver mit Methanol-Wasser-Gemischen getrennt, so fallen mit 40-proz. Methanol Fraktionen an, aus denen *Galangin* (Schmp. 213–220 °C) kristallisiert. Auch die Abscheidung von *Kämpferid* (Schmp. 227 °C) gelingt in Form goldgelber Kristalle bei der

Fraktionierung des Rückstandes des Essigesterauszugs an einer Cellulosesäule mit Petroläther/Äther 4+1 als Laufmittel. In geringer Menge und nur schwer isolierbar sind die Flavonole *Kämpferol* und *Quercetin*. Ihre Abtrennung ist erst nach erneuter Trennung der mit Petroläther/Äther 4+1 und Äther/Äthanol 49+1 erhaltenen Fraktionen der Cellulosesäule auf einer Polyamidsäule mit Methyläthylketon/Toluol/Eisessig/Methanol/Wasser 80+10+2+5+6 möglich. Die Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte durch Ermittlung der Schmelzpunkte, Mischschmelzpunkte, dünn-schichtchromatographisch unter Verwendung von authentischem Material sowie durch Aufnahme der Elektronenanregungs- und IR-Spektren. *Galangin* und *Kämpferid* waren in der Droge bereits nachgewiesen^{1–3}.

Neben den Flavonolen wird bei der Aufarbeitung der Cellulosesäule und zwar in den mit Äther/Äthanol 49+1 erhaltenen Fraktionen eine Substanz (Schmp. 298–302 °C) erfaßt, die eine positive Molisch- und eine von rosarot über violett nach grün verlaufende Liebermann-Burchard-Reaktion gibt. Das

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. PAUL TUNMANN, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie d. Univ. Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr.

IR-Spektrum des Stoffes zeigt Banden bei 3411, 1625, 1465, 1382, 1370, 1165, 1078, 1025 und 801 cm^{-1} . Danach liegt ein ungesättigtes Glykosid vor. Bei der Hydrolyse der Substanz nach Mannich-Siewert läßt sich ein Produkt mit Chloroform ausschütteln, das dünnstichtchromatographisch (Chloroform/Äthanol 9+1) denselben R_f -Wert wie β -Sitosterin hat, sich aber nach Silylierung im Gaschromatographen (Säule SE 30/3%, Säulentemp. 240°C , isotherm, Einspritzblocktemp. 290°C , Trägergas N_2) als ein Gemisch aus 82,1% β -Sitosterin, 13,1% Stigmasterin und 4,8% Campesterin erweist. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch das Massenspektrum*, das über die Molekülpeaks 400, 412 und 414 sowie 382, 394 und 396, entsprechend $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$, außerdem die für Cholesterin-Abkömmlinge typischen Fragmente 231, 213 und 145 verfügt.

* Für die Aufnahme des Massenspektrums danken wir Herrn Dr. SENN, Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für das Protonenresonanz-Spektrum Herrn Dr. SCHILLING, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.

Der bei der Säurehydrolyse anfallende Zuckeranteil erweist sich sowohl dünnstichtchromatographisch (Benzol/n-Butanol/Pyridin/Wasser 2+5+4+2) als auch nach Silylierung gaschromatographisch (Säule SE 52/5%, Säulentemp. 150°C , Einspritzblocktemp. 200°C , Trägergas N_2) als Glukose. Die Glukoside haben β -glukosidische Bindung. Dies ergibt sich aus dem Protonenresonanz-Spektrum*. Lage und Kopplungskonstante für das Proton am Kohlenstoff 1 des Zuckeranteils (4,59 ppm, 7,6 Hz) sprechen für diese Konfiguration⁴ und damit eine axial-axiale Anordnung für die Protonen an C-1 und C-2.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

¹ R. BRANDES, Arch. Pharmaz. **69**, 52 [1839], Liebig Ann. Chem. **32**, 311 [1839].

² E. JAHNS, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 2385, 2807 [1881].

³ G. TESTONI, Gazz. chim. ital. **30**, II, 327.

⁴ J. M. VAN DER VEEN, J. org. Chemistry **28**, 564 [1963].

Neue ternäre Phasen von Platinmetallen mit Lithium und Elementen der 4. Hauptgruppe

New Ternary Phases of the Platingroup-metals with Lithium and Elements of the 4 b-Group

C.-J. KISTRUP und H.-U. SCHUSTER

Anorganisch-chemische Institute der Universitäten Kiel und Köln

(Z. Naturforsch. **27 b**, 324—325 [1972]; eingeg. am 23. Dezember 1971)

Unsere Versuche zur Synthese ternärer intermetallischer Verbindungen des Lithiums mit Platinmetallen und den Elementen der 4. Hauptgruppe hatten in einigen Fällen Erfolg. Durch kurzes Zusammenschmelzen der stöchiometrischen Elementgemenge in Tantalfingertiegeln unter Argon bei 1000°C und anschließendes Tempern bei 750°C konnten folgende Phasen in röntgenhomogener Form dargestellt werden:

Li_2PdGe (hellgelb), LiPd_2Ge (braungelb), Li_2PdSn (hellgelb), LiPd_2Sn (hellrötlich-braun), Li_2PdPb (gelbbraun), Li_2PtSn (hellgelb), Li_2IrSn (silberweiß).

Zur Analyse wurden die Präparate, mit Ausnahme des Li_2IrSn , dessen Aufschluß in einer Zinkschmelze erfolgte, in Königswasser gelöst. Platin und Iridium wurden durch Reduktion mit Ameisensäure gefällt und ausgewogen, das Palladium wurde gravimetrisch als Diacetyldioxim-Komplex bestimmt. Nach der Fällung des Zinns bzw. Bleis mit Schwefelwasserstoff wurde der Lithiumgehalt aus dem Filtrat flammenphotometrisch ermittelt, das Zinn und das Blei kamen als SnO_2 bzw. PbSO_4 zur Auswaage.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER, Institut für anorganische Chemie der Universität D-5000 Köln, Zulpicher Str. 47.

In Tab. 1 sind die Analysenergebnisse den berechneten Gehalten der Elemente in den Verbindungen ge-

Formel nach Einwaage	ber. (Gew.-%)			gef. (Gew.-%)		
	Li	Me (Pd, Pt, Ir)	X (Ge, Sn, Pb)	Li	Me	X
Li_2PdGe	7,23	55,13	37,64	7,1	54,0	38,9
LiPd_2Ge	2,37	72,80	24,83	2,6	71,6	25,8
Li_2PdSn	5,81	44,52	49,67	5,7	44,8	49,5
LiPd_2Sn	2,05	62,88	35,07	2,1	62,8	35,1
Li_2PdPb	4,24	32,49	63,27	3,9	32,5	63,6
Li_2PtSn	4,24	59,54	36,22	3,9	60,2	35,9
Li_2IrSn	4,27	59,18	36,55	3,5	58,5	38,0

Tab. 1. Analysenergebnisse der Phasen LiPd_2X (mit $\text{X}=\text{Ge}$ oder Sn) und Li_2MeX (mit $\text{Me}=\text{Pd}$, Pt oder Ir , $\text{X}=\text{Ge}$, Sn oder Pb); Angaben in Gewichts-%.

genübertgestellt. Da nur geringe Mengen der Präparate, insbesondere des Li_2IrSn , zur Verfügung standen, sind die Lithiumwerte z. T. noch unbefriedigend.

Die dargestellten Verbindungen sind metallisch-glänzende, meist farbige Stoffe, die wegen ihres Lithiumgehaltes von Luftfeuchtigkeit angegriffen werden. Die Arbeiten an den Präparaten wurden unter scharf getrocknetem Argon durchgeführt.

Wegen unseres Ortswechsels konnten die Röntgenuntersuchungen bisher nur an Pulvern erfolgen, Einkristalluntersuchungen sind jedoch vorgesehen. Die Indizierung der Debye-Scherrer- und Zählrohrgoniometer-Aufnahmen ergab für das LiPd_2Sn tetragonale Symmetrie, alle übrigen Phasen haben kubisch-flächenzentrierte Struktur. Die Gitterkonstanten wurden aus Zählrohrgoniometeraufnahmen bestimmt, die