

ÄSCINIDIN, EIN PENTAHYDROXY-TRITERPEN
AUS ÄSCINPRÄPARATEN

Richard Kuhn und Irmentraut Löw

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

(Received 24 February 1964)

Protoäscigenin¹, die Stammsubstanz der Äscine, enthält nach chromatographischer Reinigung noch ca. 10-20 % einer Begleitsubstanz. Es handelt sich um ein noch nicht beschriebenes Sapogenin, dessen R_F -Wert im Dünnschichtchromatogramm (SiO_2 G, MERCK, Essigester + 1-2 % Methanol) zwischen Protoäscigenin und Äscigenin liegt. Diesen neuen fünfwertigen Triterpenalkohol $\text{C}_{30}\text{H}_{48}(\text{O})_5$, Schmp. 310° , $[\alpha]_D^{20} = +2^\circ$ (in Pyridin), nennen wir Äscinidin².

Protoäscigenin (Hexahydroxy-oleanen)	$R_F = 0.2$
Äscinidin (Pentahydroxy-triterpen)	$R_F = 0.3$
Äscigenin (Tetrahydroxy-oxido-oleanen)	$R_F = 0.4$

Äscinidin nimmt mit Pt/H_2 in Eisessig keinen Wasserstoff auf; es ist in Methanol schwerer löslich als Äscigenin. Mit Acetanhydrid/Pyridin erhält man Pentaacetyl-äscinidin³, Schmp. 135° , $[\alpha]_D^{20} = -5.8^\circ$ (in Chloroform), Mol.-Gew. in Tetrahydrofuran gef. 679, Äquiv.-Gew. nach 2 stdg. Kochen in

0.5 n methanolischer Kalilauge gef. 134. Ein zweites Acetylierungsprodukt ist Tetraacetyl-äscinidin, Schmp. 215°, $[\alpha]_D^{20} = +17.5^\circ$ (in Chloroform), Mol.-Gew. in Tetrahydrofuran gef. 634, Äquiv.-Gew. nach alkalischer Verseifung gef. 162.

Die relativen R_F -Werte im Dünnschichtchromatogramm [SiO_2 G, MERCK, Benzol/Äther (3:2)] betragen: Tetraacetyl-äscigenin = 1.0, Pentaacetyl-äscinidin = 1.0, Tetraacetyl-äscinidin = 0.5, Hexaacetyl-protoäscigenin = 0.5, Tetraacetyl-protoäscigenin = 0.3.

Wir haben keinen Anhaltspunkt dafür, daß Äscinidin ein während der Aufarbeitung entstehendes Umwandlungsprodukt von Protoäscigenin ist, wie Äscigenin. Bei immer längerem Erhitzen mit alkoholisch-wässriger verd. Salzsäure werden aus Protoäscigenin steigende Mengen von Äscigenin und schließlich Iso-äscigenin gebildet, aber kein Äscinidin. Iso-äscigenin^{4,5}, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$, ist nach direktem Vergleich (Schmp., Drehung, R_F -Wert, IR-Spektrum; auch der beiden Pentaacetylverbindungen) mit Äscinidin nicht identisch.

So wie Protoäscigenin¹ findet sich auch Äscinidin in sauren Hydrolysaten von Äscinpräparaten in Form von Monoestern der Angelica- und Tiglinsäure. Diese nehmen 0.95-1.0 Mol H_2 bei katalytischer Hydrierung auf, zeigen im IR die Banden α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen und geben bei alkalischer Verseifung nur 1 Mol flüchtige Säure, die zu über 95 % aus Angelica- und Tiglinsäure besteht (Gaschromatographie und IR-Spektren).

LITERATUR

1. R. Kuhn und I. Löw, Liebigs Ann. Chem. **669**, 183 (1963).
2. Das IR-Spektrum des Äscinidins ist demjenigen von Protoäscigenin [vgl. Lit.¹] sehr ähnlich und von dem des Ascigenins [vgl. Lit.¹] am auffälligsten zwischen 9 und 10 μ verschieden. Entsprechendes gilt für die IR-Spektren der Peracetylverbindungen.
3. Protoäscigenin liefert unter den gleichen Bedingungen vorwiegend Hexaacetyl-protoäscigenin. Daneben findet man Tetraacetyl-protoäscigenin, Schmp. 131°, $[\alpha]_D^{20} = +20.0^\circ$ (in Chloroform), Mol.-Gew. in Tetrahydrofuran gef. 659, Äquiv.-Gew. nach alkalischer Verseifung gef. 156.
4. L. Ruzicka, W. Baumgartner und V. Prelog, Helv. chim. Acta **32**, 2069 (1949).
5. W. Hofer, Dissertation der E.T.H. Zürich (1948).