

Über Triterpene XVIII¹⁾
=====

Über die Struktur des Aescinidins und seine Identität mit
Barringtogenol C.

R.Tschesche und G.Wulff

aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Received 5 April 1965)

Vor kurzem haben R.Kuhn und I.Löw²⁾ über die Isolierung eines neuen Pentahydroxy-triterpens aus dem Saponingemisch Aescin berichtet, das sie Aescinidin nannten. Die gleiche Verbindung wurde auch von unserem Arbeitskreis isoliert³⁾, daneben fanden wir auch noch ein Wasserabspaltungsprodukt des Aescinidins.

Man erhält Aescinidin (I) neben seinem Wasserabspaltungsprodukt (II), zusammen mit Protoaescigenin (III)⁴⁾ und Aescigenin (IV) nach saurer und nachfolgender alkalischer Hydrolyse von Aescin durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Methanol-Gemischen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie der peracetylierten Aglykone.

Aescinidin ergibt bei der Acetylierung ein Pentaacetat (V) (Schmp. 147-150°; $[\alpha]_D^{20} - 10,4^\circ$ (Chlf) neben einem Tetraacetat (VI) (Schmp. 222-223°; $[\alpha]_D^{20} + 14,9^\circ$ (Meth.)). Bei der Benzoylierung entsteht im wesentlichen ein Tetrabenzoat (VII) (Schmp. 314-317°; $[\alpha]_D^{20} + 18^\circ$ (Chlf)).

Tab. 1: Aus Aescin erhaltene Aglykone:

Substanz	R _F -Wert ^{a)}	Schmp.	[α] _D ²⁰ b)	% des Genin-anteils ^{c)}
Wasserabspaltungsprod. d. Aescinidins (II)	0,59	304-312°	+49,7°	4 %
Aescigenin (IV)	0,46	306-312°	+56,5°	14 %
Aescinidin (I)	0,28	302-308°	+32,6°	19 %
Protoaescigenin (III)	0,20	303-311°	+31,5°	63 %

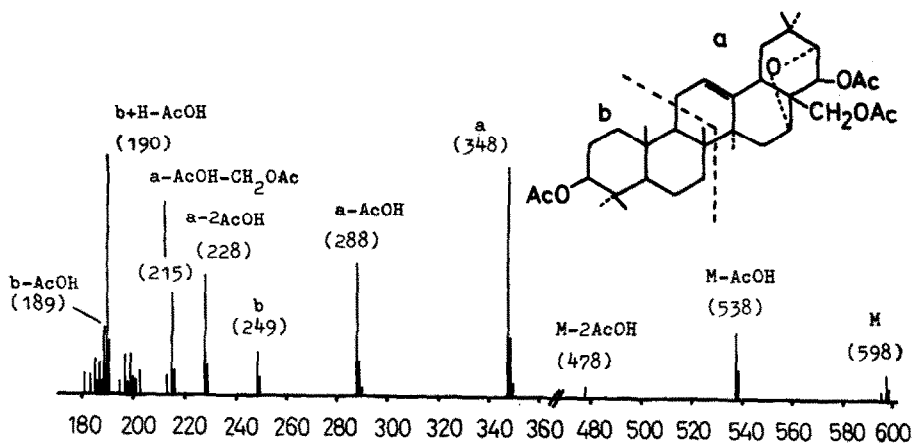
a) R_F-Werte an Kieselgel G mit Chloroform/Methanol 10:1 als Laufmittel

b) Drehungen in Dioxan, Aescigenin in 99 % Äthanol

c) Nach Hydrolyse in Äthanol/Wasser mit 1n HCl bei 90° während 14 Stdn.

Durch Kochen mit wässrig -alkoholischer Säure kann man in 35% Ausbeute aus Aescinidin ein Wasserabspaltungsprodukt erhalten, das mit dem bei der Säurehydrolyse des Aescins gebildeten identisch ist. Es besitzt die Zusammensetzung C₃₀H₄₈O₄ und bildet bei der Acetylierung ein Triacetat (VIII) (Schmp. 228-230°; [α]_D²⁰ + 67,5° (Chlf)), das keine freie OH-Gruppe mehr enthält. Es liegt daher nahe, wie beim Aescigenin einen Ätherring anzunehmen, worauf auch die Ähnlichkeit der IR-Spektren der beiden Verbindungen hindeutet.

Die Fragmentierung von VIII im Massenspektrometer zeigte neben dem Molekularion die Ionen der Retrodien-spaltstücke a und b,



Massenspektrum des Triacetats des Wasser-abspaltungsproduktes vom Aescinidin aufgenommen mit dem Gerät CH 4 von der ATLAS-MAT-GmbH mit T04-Ionenquelle und Vakuumschleuse.

wie sie nach C.Djerassi und Mitarbb.⁵⁾ für die Fragmentierung von pentacyclischen Δ^{12} -Triterpenen typisch sind. Demnach befindet sich in den Ringen A und B (Spaltstück b) nur eine O-Acetylgruppe, während im Bruchstück a zwei O-Acetylgruppen und eine Äthergruppierung vorhanden sind. Davon spaltet eine Acetylgruppe als AcOH und die andere als CH₂OAc ab.

In den NMR-Spektren zeigte sich eine auffallende Ähnlichkeit zwischen Aescigenin-tetraacetat (IX) und (VIII) sowie zwischen Aescinidin-pentaacetat (V) und Protoaescigenin-hexaacetat (X). Die Zuordnung der Protonen in der Tabelle 2 wurde aufgrund vergleichender Untersuchungen vorgenommen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird.

Tab. 2: Zuordnung der Protonensignale in den NMR-Spektren
der peracetylierten Aglykone aus Aescin

τ -Wert	Aescinidin- pentaacetat	Protoaescigenin hexaacetat	VIII	Aescigenin- tetraacetat
4,60m	4 H an C-12,16 21,22	4 H an C-12,16 21,22	2 H an C-12,22	2 H an C-12,22
5,40t	1 H an C-3	1 H an C-3	1 H an C-3	1 H an C-3
5,70	-	2 H an C-24*	1 H an C-16	3 H an C-16,24 24
6,00	-	-	2 H an C-28*	2 H an C-28*
6,15	2 H an C-28**	2 H an C-28**	-	-
6,35	-	-	1 H an C-21**	1 H an C-21**
	5 $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O}$	6 $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O}$	3 $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O}$	4 $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O}$
	7 CH_3	6 CH_3	7 CH_3	6 CH_3

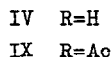
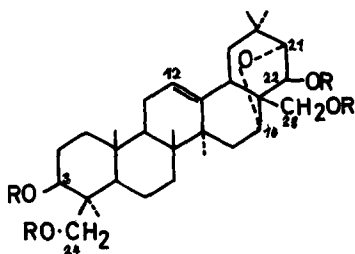
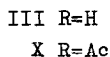
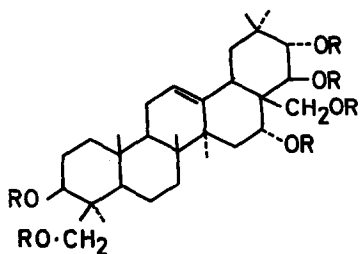
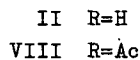
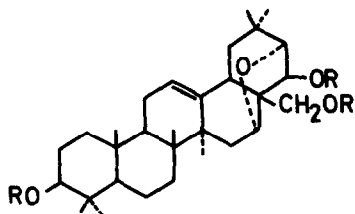
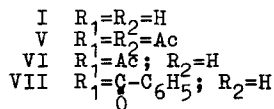
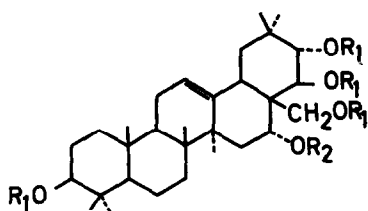
NMR-Spektren gemessen auf dem Varian A-60 in CDCl_3 mit TMS-
Standard = 10

* AB-Spektrum

** erscheint als breiteres Singulett

Der wesentliche Unterschied der Spektren liegt jeweils nur im
Fehlen des Signals einer CH_2OAc -Gruppierung in den Aescinidin-
derivaten, die dafür ein Methylsignal mehr zeigen.

Nach diesen physikalischen Untersuchungen war anzunehmen, daß
Aescinidin ein 24-Desoxy-protoaescigenin darstellt. Eine Ver-
bindung dieser Struktur wurde vor kurzem von A.K.Barua und



P. Chakrabarti⁶⁾ als Barringtogenol C aus *Barringtonia actangula* beschrieben. Ein direkter Vergleich der jeweiligen Tetraacetate und Tetrabenzoate zeigte die Identität beider Verbindungen. Auch das schon etwas früher von A.K. Barua und Mitarb.⁷⁾ beschriebene Wasserabspaltungsprodukt (Barringtogenol D) erwies sich mit dem entsprechenden Wasserabspaltungsprodukt II vom Aescinidin als identisch. Damit wird die auf chemischem Wege erfolgte Strukturaufklärung von A.K. Barua durch unsere physikalisch-chemischen Messungen bestätigt.

Da die Barringtogenele früher als das Aescinidin beschrieben⁸⁾ und in der Struktur aufgeklärt worden sind^{6,7)}, erscheint es gegeben, die Bezeichnungen Barringtogenol C (I) und Barringtogenol I (II) künftig für Aescinidin und sein Wasserabspaltungsprodukt zu benutzen.

Barringtogenol D wie Aescigenin sind als Kunstprodukte aufzufassen, die erst während der sauren Hydrolyse aus Barringtogenol C bzw. Protoaescigenin entstehen.

Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden auf dem Mikroskopheiztisch nach Kofler-Weygand, die Drehungen mit dem Perkin-Elmer Polarimeter 141 gemessen. Für alle Substanzen (I-X) wurden zufriedenstellende CH-Analysen erhalten.

Zu großem Dank sind wir Herrn Dr. A. K. Barua, Calcutta, und Herrn Prof. R. Kuhn, Heidelberg, für die Überlassung von Vergleichssubstanzen verpflichtet. Herrn Dipl. Chem. H. -W. Fehlhauer, Bonn, danken wir für die Aufnahme und Interpretation des Massenspektrums, den Firmen Dr. Madaus & Co., Köln; E. Merck, Darmstadt und A. Nattermann & Cie., Köln für die Überlassung von Aescin. Der Stiftung Volkswagenwerk e.V. danken wir für das zur Verfügung gestellte Massenspektrometer.

Literatur

=====

- 1) XVII.Mitteilung: R.Tschesche, F.Inchaurreondo und G.Wulff;
Liebigs Ann.Chem. 680, 107 [1964]
XVI.Mitteilung: R.Tschesche und H.Striegler; Naturwissen-
schaften im Druck.
- 2) R.Kuhn und I.Löw; Tetrahedron Letters 891 [1964]
- 3) R.Tschesche und U.Axen; Naturwissenschaften 51, 359 [1964]
- 4) R.Kuhn und I.Löw; Liebigs Ann.Chem. 669, 183 [1963]
- 5) H.Budzikiewicz, J.M.Wilson und C.Djerassi; J.Amer.chem.Soc.
85, 3688 [1963]
- 6) A.K.Barua und P.Chakrabarti; Tetrahedron 21, 381 [1965]
und frühere Kurzmitteilungen
A.K.Barua, SK.Chakraborti, P.Chakrabarti und P.C.Maiti;
J.Ind.chem.Soc. 40, 483 [1963]
A.K.Barua und P.Chakrabarti; Sci. and Cult (Calcutta)
30, 332 [1964]
- 7) S.K.Chakraborti und A.K.Barua, Tetrahedron 19, 1727 [1963]
- 8) A.K.Barua, P.C.Maiti und S.K.Chakraborti; J.Pharm.Sci.
50, 937 [1961]