

DIGITANOLGLYKOSIDE - XVII (1)

ZUR KONSTITUTION ZWEIER ESTERAGLYKONE AUS  
C A R A L L U M A D A L Z I E L I I (N.E.Br.)

Rudolf Tschesche und Günter Marwede  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn  
(Received 17 January 1967)

*Caralluma dalzielii* ist eine afrikanische Asclepiaceae.  
Das hier untersuchte Pflanzenmaterial wurde in Bouake (Obervolta) gesammelt.  
(2)

Von den getrockneten, feinzerkleinerten Pflanzen wurden zunächst ein Methanolextrakt und daraus durch Verteilung Benzol-, Chloroform- und Butanolextrakte hergestellt. Die Benzol- und die Chloroformextrakte zeigten positive Reaktionen auf 2-Desoxyzucker (Xanthydrol und Keller-Kiliani-Probe). Alle Reaktionen auf Cardenolide verliefen negativ. Die N-freien Pregnanderivate wurden wie folgt isoliert: Die dunkelgrün gefärbten Benzol- und Chloroformextrakte wurden zunächst durch Filtration über Aktivkohle von Chlorophyll und ähnlichen Stoffen befreit und schließlich ein hellgelbes Pulver erhalten.

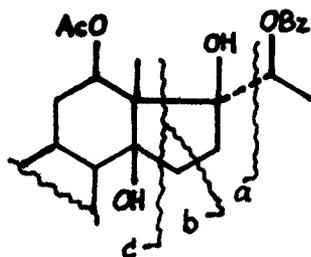
Da keine guten Trennungsmethoden für die Glykoside gefunden werden konnten, erfolgte eine Hydrolyse des Glykosidgemisches mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem so erhaltenen Substanzgemisch ließ sich

nach Chromatographie an desaktiviertem Aluminiumoxid ein Hauptprodukt erhalten, das wie die oben erwähnten Proben zeigten, noch 2-Desoxyzucker enthielt. Durch vorsichtige Hydrolyse mit methanolischer Salzsäure konnte ein zuckerfreies Hauptprodukt gewonnen werden.

Die Dünnschichtchromatographie zeigte, daß dieses Produkt nicht einheitlich war, sondern aus zwei Geninen bestand, die beide, wie IR- und NMR-Messungen eindeutig erwiesen, Benzoesäure und Essigsäure enthielten. Beide Substanzen konnten nicht kristallin erhalten werden. Nach Verseifung des Esteraglykons I mit methanolischer Kalilauge erhielt man ein kristallines Desacylgenin II. Die Analyse und das Massenspektrum ergaben die Summenformel  $C_{21}H_{36}O_5$  (3). Der Vergleich der Spektren sowie die Mischschmelzpunkte erwiesen die Identität des Desacylgenins II mit dem in Japan aus *Marsdenia tomentosa* von Mitsuhashi und Mitarbeitern isolierten Tomentogenin (4).

Weitere Untersuchungen des Acylgenins I sollten die Lage des Acetyl- und des Benzoylrestes im Molekül festlegen. Durch Chromsäureoxydation nach Sarett in Pyridin entstand aus I ein kristallines Derivat III der Summenformel  $C_{30}H_{40}O_7$ . (Schmp.  $291^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +36^{\circ}$  (c = 1 % in Chloroform)). Diese Verbindung ergab nach Verseifung mit methanolischer Kalilauge das 3-Keto-tomentogenin V.  $C_{21}H_{34}O_5$ . (Schmp.  $227-229^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +43^{\circ}$  (c = 1 % in Methanol)). Wie zu erwarten, bildete sich hieraus durch Reaktion mit Benzoylchlorid das Monobenzoat VI  $C_{28}H_{38}O_6$ . (Schmp.  $271-275^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +30^{\circ}$  (c = 1 % in Methanol)). Nach Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin entstand ein kristallines Produkt, das nach chromatographischen Werten, Vergleich der IR-Spektren und durch einen Mischschmelzpunkt sich als identisch mit III erwies.

Einen weiteren Beweis für die Stellung der Säuregruppen im Esteraglykon I lieferte das Massenspektrum (5) des Äthylenketals IV  $C_{32}H_{44}O_8$  (m/e 556).



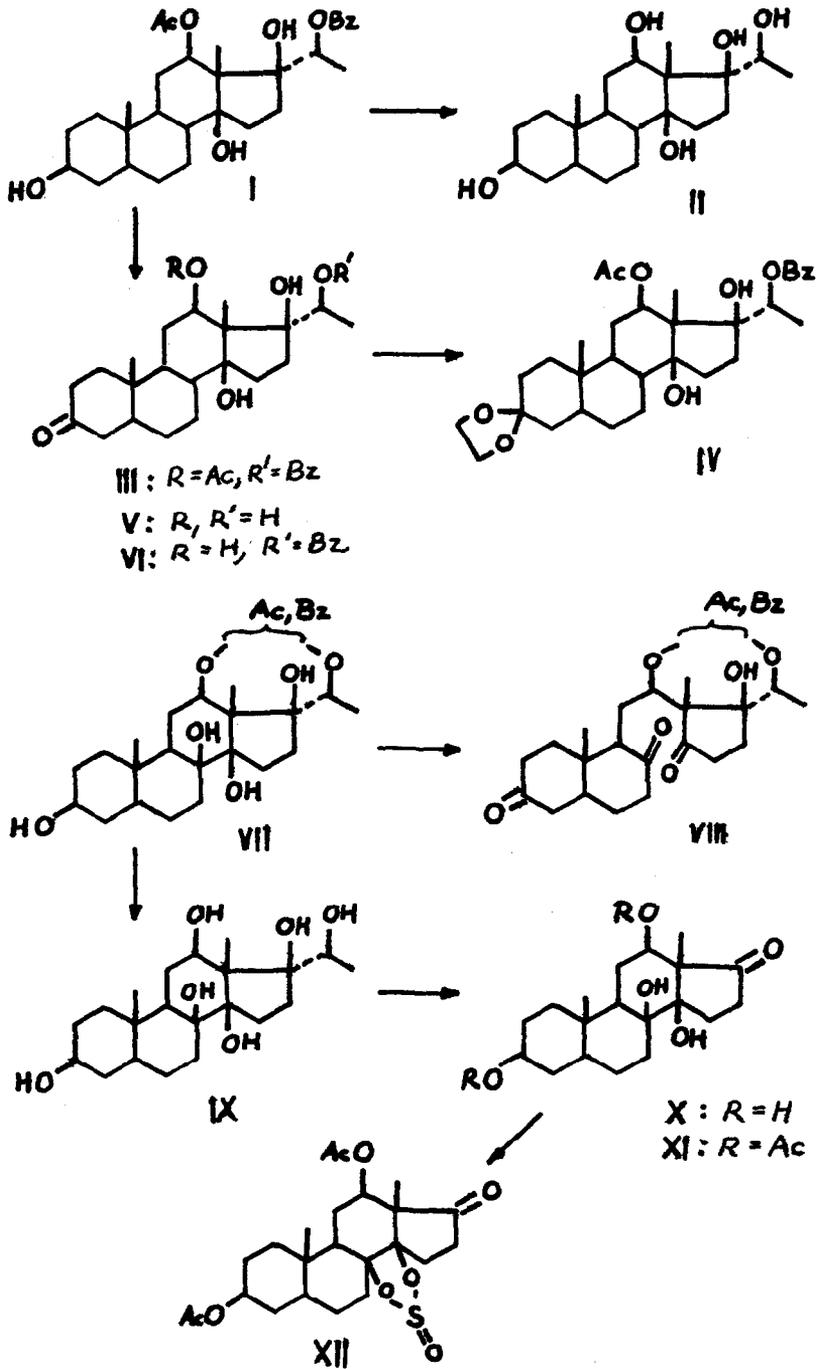
IV a

T A B E L L E I

Fragment	Massenzahl
a - H <sub>2</sub> O	: 389
a - H <sub>2</sub> O - AcOH	: 329
b - AcOH	: 304
b - AcOH - H <sub>2</sub> O	: 286
c + H	: 351
c + H - AcOH	: 291
c + H - AcOH - H <sub>2</sub> O	: 273

Außer dem base peak m/e 99 sowie Peaks bei m/e 112 und 125, die charakteristisch für Äthylenketale ohne weitere Substituenten an den C-Atomen 1 - 7 (6)(7) sind, traten Peaks auf bei m/e 329, 304, 286, 351, 291 und 273. Sie entsprechen den in IV a angegebenen, durch Bestimmung der Summenformeln mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigten Spaltungen. Ferner zeigten sich intensive Peaks, die durch Eliminierung der Säuren entstanden. Die chemischen und die physikalischen Befunde legen demnach eindeutig die Stellung des Acetylrestes an C<sub>12</sub> und des Benzoylrestes an C<sub>20</sub> fest.

Durch Verseifung des Esteraglykons VII nach der oben erwähnten Methode erhielt man ein kristallines Demacylgenin IX, das identisch mit dem im Arbeitskreis von Reichstein aus *Gongronema taylorii* gewonnenen Dihydrosarcostin (8) ist.

**FORMELSCHEMA**

Um die Struktur dieser Verbindung weiter zu sichern, wurden noch folgende Reaktionen durchgeführt: Das Desacylgenin IX wurde durch Perjodatreaktion zum bekannten  $C_{17}$ -Keton X (8) abgebaut. Nach Acetylierung der sekundären Hydroxylgruppen an  $C_3$  und  $C_{12}$  gelang es mit Thionylchlorid/Pyridin 2 stereoisomere cyclische Sulfite XII  $C_{23}H_{32}O_8 S$  (m/e 468) herzustellen, die durch präparative Schichtchromatographie getrennt werden konnten. Die IR-Spektren beider Verbindungen wiesen im Esterbereich neben den Absorptionsbanden bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  (Acetat) eine Bande bei  $1220\text{ cm}^{-1}$  auf (S-O im 5-gliedrigen Ring). Eine Festlegung der Acylgruppen steht noch aus. Die Sarett-Oxydation ergab zwar ein einheitliches Produkt der Summenformel  $C_{30}H_{38}O_8$  (m/e 526), das jedoch nicht kristallin erhalten werden konnte. Das IR-Spektrum und das Massenspektrum deuten darauf hin, daß die 8,14-seco-Verbindung VIII entstanden ist. Eine derartige Verbindung ist auch schon von Wartburg (7) durch Sarett-Oxydation aus einem 8,14-Glykol erhalten worden.

#### Literatur

- 1) XVI. Mittlg.: R.Tschesche, H.Kohl und P.Welzel, Tetrahedron, im Druck
- 2) Für die Beschaffung des Ausgangsmaterial danken wir Herrn P.Garnier.
- 3) Alle in dieser Arbeit angegebenen Summenformeln sind durch Elementaranalysen bestätigt worden.
- 4) H.Mitsunashi, I.Takemori, Y.Shimizu, T.Nomura und E.Yamada, Chem.Pharmac. Bull. (Tokyo) 10, 804 (1962).
- 5) Wir möchten auch hier Herrn Dr.H.W.Fehlhaber (Bonn) für die Aufnahme der Massenspektren und die wertvollen Hinweise zu deren Deutung vielmals danken.
- 6) H.Audier, A.Diara, M. de J.Durazo, M.Fetizon, P.Foy und W.Vetter, Bull. Soc.Chim.Fr. 2827 (1963).
- 7) G. von Mutzenbecher, Z.Pehlah, D.H.Williams, H.Budzikiewicz und C.Djerassi, Steroids 2, 475 (1963).
- 8) K.A.Jaeggi, E.K.Weiss und T.Reichstein, Helv.Chim.Acta 46, 594 (1963)
- 9) A. von Wartburg und J.Renz, Helv.Chim.Acta 42, 1620 (1959).