

ZUR STRUKTUR DER "AGARICOLSÄURE" +)

K. E. Schulte, G. Rücker, H. Fachmann

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-
Universität Münster

(Received in Germany 8 August 1967)

J. Valentin und S. Knütter (1) beschrieben 1957 die Agaricolsäure, die sie aus Fomes officinalis (Polyporaceae) isolierten, als Hydroxytriterpensäure, ohne die Struktur völlig aufzuklären. Diese Substanz (Fp. 224 - 230° (Essigester); $[\alpha]_D^{25} + 33^\circ$ (C = 1, 2; Pyridin)) erwies sich jedoch im Dünnschichtchromatogramm als ein Gemisch aus Eburicolsäure (I), Dehydroeburicolsäure (II) und einer weiteren Triterpensäure (III). Während I und II schon länger als Inhaltsstoffe des Lärchenschwammes bekannt sind (2), ist die dritte Säure bisher nicht beschrieben worden (Fp. 240 - 242° (Essigester); $[\alpha]_D^{24} + 29^\circ$ (c = 1, 2; Pyridin)). (Methylester: Fp. 157 - 159° (Methanol); $[\alpha]_D^{25} + 30, 2^\circ$ (c = 0, 86; Chloroform)). Aus der Elementaranalyse (C 79, 99%; H 10, 03%) und dem Molekulargewicht 466 (massenspektrometr.) ergibt sich die Summenformel $C_{31}H_{46}O_3$. Das IR-Spektrum zeigt Absorptionsbanden bei 3450 und 1718 cm^{-1} (-COOH, >CO) sowie 1640 und 893 cm^{-1} (>C=CH₂).

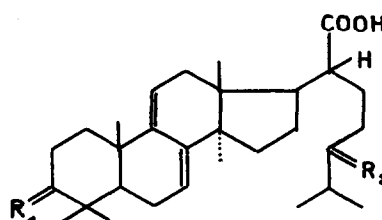
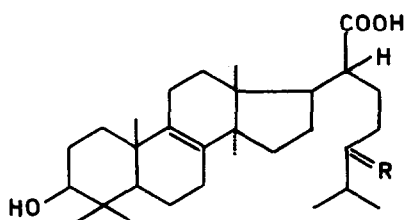
+) XVII. Mitt.: K. E. Schulte, G. Rücker u. G. Glauch, *Planta Medica*,
im Druck

XVIII. Mitt.: Über Inhaltsstoffe von Arzneipflanzen

Die UV-Absorptionsmaxima liegen bei 252 (log ϵ 3, 79); 243 (log ϵ 3, 93) und 236 (log ϵ 3, 90) nm; sie sind für den Lanostadien-Chromophor charakteristisch (3). III bildet ein 2, 4-Dinitrophenylhydrazon (Fp. 144 - 145°;

λ max 356 nm; log ϵ 3, 54) und nimmt 1 Mol H₂ (Katalysator: Pd/C) auf.

Die Dihydroverbindung (IV) (Fp. 254 - 256° (Essigester); $[\alpha]_D^{24}$ + 28° (c = 1, 2; Chloroform) ist auch auf folgendem Wege zugänglich: Das Gemisch aus I und II nimmt 1 Mol H₂ auf (Pd/C), (V/VI); durch SeO₂-Dehydrierung entsteht aus diesem Gemisch ein einheitliches Produkt; die Dihydroeburicolsäure geht in die Dehydrodihydroeburicolsäure über. VI läßt sich durch CrO₃-Oxydation in die Dehydrodihydroeburiconsäure (Fp. 253 - 254°) überführen, die mit IV identisch ist (Misch-Fp. 252 - 254°; IR-Spektrum). III ist die von R. M. G a s c o i g n e u. Mitarb. (4) beschriebene Dehydroeburiconsäure (Fp. 240 - 242°; $[\alpha]_D^{21}$ + 28° (c = 0, 8) Methylester: Fp. 159 - 160°; $[\alpha]_D^{21}$ + 29, 5° (c = 2, 5)). Die von V a l e n t i n und K n ü t t e r beschriebene "Agaricolsäure" stellt demnach keine einheitliche Substanz dar, sondern besteht aus einem Gemisch von Eburicolsäure (I), Dehydroeburicolsäure (II) und Dehydroeburiconsäure (III).



I, R: =CH₂
V, R: -CH₃

II, R₁: -OH R₂: =CH₂
III, R₁: =O R₂: =CH₂
IV, R₁: =O R₂: -CH₃
VI, R₁: -OH R₂: -CH₃

L I T E R A T U R

- (1) J. Valentin u. S. Knütter, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 96, 478 (1957)
- (2) T. Kariyone u. G. Kurono, J. Pharmac. Soc. Japan 60, 110, 318 (1940);
F.N. Lahey, P.H.A. Strasser, J. Chem. Soc. (London) 873 (1951);
R.M. Gascoigne u. Mitarb., J. Chem. Soc. (London), 2346 (1951); 2422, 2414 (1953)
- (3) L. Ruzicka, R. Denss, O. Jeger, Helv. Chim. Acta 29, 204 (1946);
Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, A.I. Scott (Pergamon Press, 1964) S. 51
- (4) R.M. Gascoigne, A. Robertson u. J. J. H. Simes, J. Chem. Soc. (London) 1830 (1953)