

68 %. Die Reinheit von (5) wurde durch das Massenspektrum bewiesen:

$$M^+ = 100, (M - 15)^+, (M - 29)^+, (M - 43)^+.$$

Eingegangen am 31. Mai 1968 [Z 793]

[1] Substituierte Bernsteinsäuren, 1. Mitteilung.

[2] H. Brockmann jr., Angew. Chem. 80, 234 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 222 (1968). Durch ein Versehen wurde in dieser Arbeit ein falscher $[\alpha]_D^{20}$ -Wert für den Di-*p*-bromphenacyl-ester der (+)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure angegeben. Die richtigen Drehwerte bei verschiedenen Wellenlängen sind: $[\alpha]_D^{20} = -36,5 \pm 3^\circ$, $[\alpha]_{378}^{20} = -38,5 \pm 3^\circ$, $[\alpha]_{340}^{20} = -49,5 \pm 3^\circ$, $[\alpha]_{360}^{20} = 87 \pm 4^\circ$, $c = 1,3$ in Chloroform.

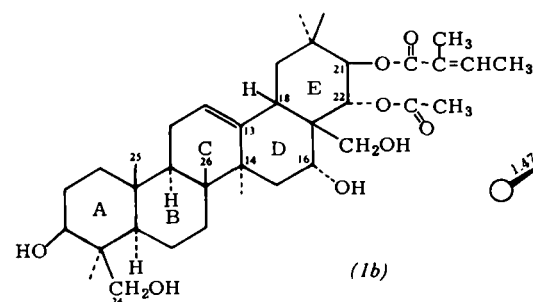
[3] K. Freudenberg u. W. Lwowski, Liebigs Ann. Chem. 587, 213 (1954).

Die Struktur des Hauptaglykons aus dem Roßkastaniensaponin^[1]

Von W. Hoppe, A. Gieren und N. Brodherr^[*]
sowie R. Tschesche und G. Wulff^[**]

Die Samen der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum* L.) enthalten ein als Aescin bezeichnetes Saponingemisch, dessen chemischer Aufbau noch nicht vollständig geklärt ist. Unklar ist besonders die Stellung der Estergruppen im Aglykon, da die Säuren leicht abgespalten werden oder Acylwanderungen unterliegen^[2]. Es ist uns nun gelungen, ein Aglykon mit unveränderten Estergruppen zu erhalten und dessen Struktur röntgenanalytisch aufzuklären.

Durch schonende Extraktion von Kastanien mit Isopropanol und anschließende Trennung an Sephadex wurde ein möglichst genuines Aescin gewonnen. Aus diesem ließen sich durch Hydrolyse mit Schneckenenzym (aus *Helix pomatia*) die Zucker abspalten, und man erhielt eine Mischung von Estern des Barringtonenols C und des Protoaescigenins.



Hieraus wurde die Hauptsatzsubstanz, ein Protoaescigenindiester (1a), durch Chromatographie an Kieselgel in reiner Form gewonnen; $F_p = 241-252^\circ\text{C}$ (aus Benzol), $[\alpha]_D^{20} = +25,6^\circ$ (Chloroform). (1a) geht bei alkalischer Spaltung in Protoaescigenin und insgesamt 2 mol Säuren über (Essigsäure, Tiglinsäure, Angelicasäure, α -Methylbuttersäure und Isobuttersäure im Verhältnis ca. 8:6:4:1:1). Das Hauptprodukt (1b) dürfte 1 mol Essigsäure und 1 mol Tiglinsäure (Angelicasäure) enthalten.

Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse haben wir monokline, aus Benzol gewonnene Kristalle von (1a) benutzt. Kristallographische Daten: $a = 22,18 \text{ \AA}$, $b = 14,14 \text{ \AA}$, $c = 6,82 \text{ \AA}$, $\gamma = 69,07^\circ$, $d_{\text{gem}} = 1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die Raumgruppe ist $P 2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $\text{C}_{37}\text{O}_8\text{H}_{58}$ und ein Molekül C_6H_6 ($d_{\text{ber}} = 1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Auf unserem Einkristalldiffraktometer wurden mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung alle Reflexe mit $\theta \leq 70^\circ$ vermessen ($\theta/2\theta$ -scan, 5-Punkt-Messung). Von 4142 unabhängigen Reflexen wurden nur 562 nicht beobachtet ($J < 2\sigma_J$).

Durch Kombination von Faltmolekülmethode, Gruppenverfeinerung^[3a] und Vorzeichenbestimmung mit Tripelproduktmethoden in der zentrosymmetrischen Projektion^[3b] gelang

es uns, 15 zusammenhängende Atome zu lokalisieren. Über einige gewichtete^[3c] Fouriersynthesen wurde die gesamte Struktur gelöst ($R = 27\%$). Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate (volle Matrix) erforderte wegen der großen Zahl der Parameter überlappende Zyklen. Schwierigkeiten bereiteten das stark schwingende Benzol und die Fehlordnung im Bereich der 21-Acyl-Gruppe. Sie wurden durch Differenzfouriersynthesen weitgehend behoben, und die isotrope Verfeinerung mit $R = 18,1\%$ abgeschlossen. Bei anisotroper Rechnung sank der R -Wert bis jetzt auf $10,1\%$. Im letzten Zyklus betrug die Veränderung der Parameter im Mittel 0,12 von der jeweiligen Standardabweichung. Wir setzen die Verfeinerung der Struktur fort. In einer Differenzfouriersynthese haben wir die Mehrzahl der zu erwartenden Wasserstoffe gefunden.

Die Molekülstruktur zeigt Abbildung 1. Konstitution und Konfiguration des Protoaescigenins stimmen mit den in jüngster Zeit revidierten Literaturangaben überein^[7]. Der Acetylrest ist an C-22, der ungesättigte Acylrest (vorwiegend Tiglinsäure) an C-21 gebunden.

Die Konformation des Ringsystems wird wesentlich von der Wechselwirkung der axialen Substituenten bestimmt. Ring D ist durch sp^2 -Hybridisierung an C-13 und die einander ausweichenden α -axialen Substituenten an C-14, C-16 und C-18 abgeflacht. Dadurch wird das *cis*-Dekalin-System D-E merklich eingeebnet. Die Ringe A, B und C haben eine Gestalt, die

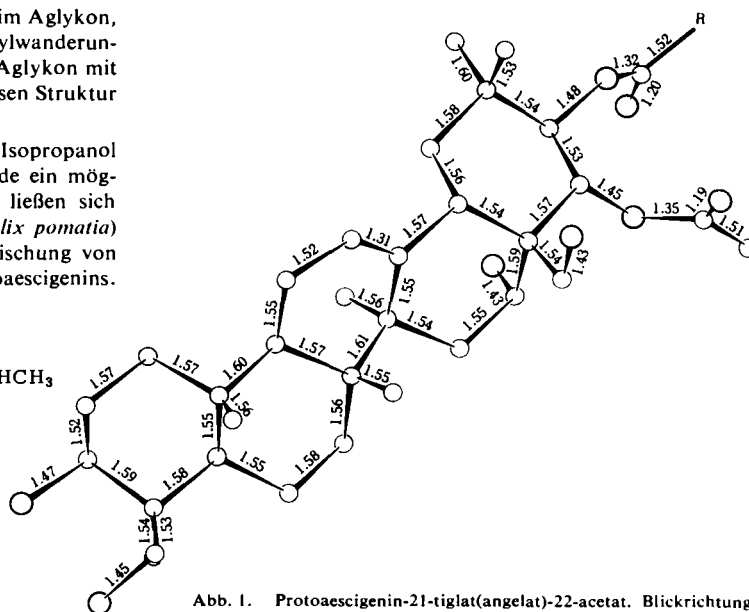


Abb. 1. Protoaescigenin-21-tiglat(angelat)-22-acetat. Blickrichtung entlang der c-Achse. R = Rest von Tiglinsäure/Angelicasäure

die Abstoßung zwischen C-24, C-25 und C-26 vermindert. Neben der Klärung der speziellen Probleme am Aglykon des Aescins bieten diese Ergebnisse eine Grundlage für die Stereochemie einiger Triterpene, die in den letzten Jahren chemisch mit Protoaescigenin korreliert wurden.

Eingegangen am 28. Mai 1968 [Z 791]

[*] Prof. Dr. W. Hoppe, Dipl.-Chem. A. Gieren und Dipl.-Chem. N. Brodherr
Abteilung für Röntgenstrukturforschung
am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München 15, Schillerstraße 46

[**] Prof. Dr. R. Tschesche und Dr. G. Wulff
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt.

[2] I. Löw, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 348, 839 (1967).

[3a] Wir danken Herrn Dr. Ch. Scheringer, Aachen, für die Überlassung seiner neuen Programme [4].

[7] I. Yosioka, T. Nishimura, A. Matsuda, K. Imai u. I. Kitagawa, *Tetrahedron Letters* 1967, 637.