

P. Tunmann und H.-J. Bauersfeld<sup>1)</sup>

## Über weitere Inhaltsstoffe der Wurzel von *Harpagophytum procumbens* DC.

Wird die mit Petroläther entfettete Wurzel von *Harpagophytum procumbens* DC. mit 60proz. Äthanol ausgezogen, dieser Auszug mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, so fällt ein Extrakt an, der im DC etwa 20 Flecke zeigt. Bei der Aufarbeitung dieses Auszugs an Kieselgel werden mit Petroläther/Äther (8 + 2) Fraktionen abgeschieden, die im DC 3 Flecke ergeben und mit *Liebermann-Burchard*-Reagens das für Triterpene typische Farbspiel liefern.

Zur Reindarstellung dieser Substanzen wird der Rückstand der Fraktionen methyliert und über Kieselgel mit Petroläther/Äther (9 + 1) getrennt. Zuerst werden Oleanolsäure (7,5 %) und Ursolsäure (1,5 %) erhalten und dc und als silylierte Methylester gc unter Verwendung authentischer Vergleichsprodukte identifiziert. Als weitere Substanz kann  $3\beta$ -Acetyloleanolsäure (2,5 %) und schließlich ein dc und gc nicht trennbares Triterpenestergemisch, TEG, (0,4 %) abgeschieden werden. Die quantitative Erfassung der Stoffe gelingt gc nach *Rozanski*<sup>2)</sup>. Das TEG kristallisiert aus Äther/Methanol in Blättchen (Schmp. 214–222°) und zeigt im IR starke für Ester charakteristische Banden bei 1720 und 1235  $\text{cm}^{-1}$ . Nach Verseifung mit methanolischer Kalilauge kann lediglich Essigsäure als Hydroxamsäure pc nachgewiesen werden, so daß das C-3 Hydroxyl im TEG mit dieser Säure verestert sein muß. Der neben der Essigsäure bei der Verseifung anfallende Triterpenalkohol weist im IR Banden zwischen 1610 und 1490 sowie 850 und 760  $\text{cm}^{-1}$  auf, die eine weitere Veresterung der angulären Carboxylgruppe mit einem aromatischen Anteil vermuten lassen.

Die Verseifung der angulären Estergruppe im TEG gelingt mit Diäthylenglykol-/Kalilauge (10 %). Dabei können nach Methylierung und Silylierung Oleanolsäure und Ursolsäure gc nachgewiesen werden. Die verbleibende alkoholische Komponente ist dc nicht einheitlich und wird an neutralem Aluminiumoxid mit Petroläther/Äther (7 + 3) getrennt. Es werden 2 bei Raumtemperatur flüssige Anteile erhalten.

Die IR-Spektren der beiden Alkohole weisen neben einer OH-Bande Absorptionen bei 2840 und 1115  $\text{cm}^{-1}$  auf, die der CH- und C-O-C-Valenzschwingung eines Methyläthers zuzuordnen sind.

Im NMR-Spektrum des einen Alkohols erscheinen zwischen 6,5 und 7 ppm 4 aromatische Protonen, die durch long-range-Kopplung in je 2 Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von jeweils 8,2 Hz aufspalten, was einer ortho-Kopplung entspricht. Charakteristisch

1 Teil der Dissertation von H.-J. Bauersfeld, Würzburg 1974.

2 A. Rozanski, *Analytic. Chem.* 38, 36 (1966).

für parasubstituierte Benzole sind die 4 inneren Linien<sup>3)</sup>, die durch eine zusätzliche meta-Kopplung hervorgerufen werden und eine Kopplungskonstante von 1,5 Hz aufweisen. Das Signal bei 4,23 ppm entspricht mit 3 Protonen den 2 Protonen einer CH<sub>2</sub>-Gruppe und dem einen Proton einer OH-Gruppe, das Signal bei 3,53 ppm den 3 Protonen einer OCH<sub>3</sub>-Gruppe. Im NMR-Spektrum des anderen Alkohols erscheinen die 4 aromatischen Protonen als Multipllett mit der Intensivität 4 H.

Daraus ergibt sich, daß die beiden Verbindungen die Methyläther der p-Hydroxy- bzw. o-Hydroxybenzylalkohole sind, die mit der angulären Carboxylgruppe der Triterpensäuren verestert sind.

Bestätigt wird das Ergebnis durch das Massenspektrum des TEG. Dieses weist den Molpeak 618 m/e auf. Durch Fragmentierung wird der Ester am angulären C-28 gespalten. Der Alkoholanteil mit m/e 121 bildet den base-peak. m/e 497 geht durch retro-Diels-Alder-Spaltung am Ring C in die Schlüsselbruchstücke 248 und 249 über. m/e 248 bildet unter Verlust von CO<sub>2</sub> m/e 203 und weiter unter Kettenabspaltung 133 m/e. Aus dem Bruchstück 249 ergibt sich durch Eliminierung des Acetatrestes m/e 189.

Nach diesen Ergebnissen handelt es sich bei dem TEG um die Ester der 3β-Acetyloleanol- und 3β-Acetylursolsäure mit dem o-Methoxy- und p-Methoxybenzylalkohol.

Zur Sicherung der Ergebnisse sind die 4 möglichen, noch nicht bekannten Ester synthetisiert worden.

Das IR-Spektrum einer Mischung der synthetisch hergestellten Ester ist identisch mit dem des TEG.

Unser Dank gilt der Fa. E. Hagen, Freilassing, für die Überlassung der Droge, den Herren Dr. D. Scheutzow und Dipl. Chem. N. Pelz vom Inst. f. Organische Chemie der Univ. Würzburg für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung der Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Schmp.: Heitzschmikroskop nach Kofler. IR: Beckman IR-10. NMR: Bruker HFX – 90. MS: SM-1 Varian Mat.

### 3β-Acetyloleanolsäure-p-methoxybenzylester (1)

200 mg Oleanolsäure werden mit 40 ml Acetylchlorid 1 h erhitzt. Nach Abdestillieren des Acetylchlorids wird der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen und diese Lösung tropfenweise bei 90° unter Rühren mit einer Mischung aus 20 mg Magnesiumspänen und 50 mg p-Methoxybenzylalkohol in 10 ml Benzol versetzt. Nach Aufhören der HCl-Entwicklung wird abgekühlt, mit Äther verdünnt, filtriert und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird an 40 g Kieselgel sc (Petroläther/Äther 9 + 1) gereinigt. Schmp. 201–203°. Ausbeute: 45 %.  $[\alpha]_D^{20} = + 50,3^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, c = 0,30)

3 D. H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

$C_{40}H_{58}O_5$  Ber.: Mol.-Masse 618,9, Gef.: Mol.-Masse 618 (ms). IR ( $cm^{-1}$ ): 1720, 1610, 1580, 1515, 1465, 1440, 1255, 1245, 835. NMR (ppm): 7,12 (d, 2H), 6,71 (d, 2H), 5,2 (t, 1H), 4,92 (s, 2H), 4,45 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 1,97 (s, 3H), MS: 618 ( $M^+$ ), 497 ( $M-C_7H_6OCH_3$ ), 368, 249, 248, 203, 189, 133, 121.

*3 $\beta$ -Acetyloleanolsäure-o-methoxybenzylester (2)*

Schmp. 240–242°;  $[\alpha]_D^{20}$ : + 92,5° (CHCl<sub>3</sub>, c = 0,33)

$C_{40}H_{58}O_5$  Ber.: Mol.-Masse 618,9; Gef.: Mol.-Masse 618 (ms). IR ( $cm^{-1}$ ): 1730, 1605, 1585, 1495, 1465, 1440, 1260, 1235, 860. NMR (ppm): 7,13 (m, 4H), 5,2 (t, 1H), 5,1 (s, 2H), 4,43 (m, 1H), 3,74 (s, 3H), 1,97 (s, 3H). MS wie 1.

*3 $\beta$ -Acetylsolsäure-p-methoxybenzylester*

Schmp. 188–191°;  $[\alpha]_D^{20}$ : + 35,6° (CHCl<sub>3</sub>, c = 0,30)

$C_{40}H_{58}O_5$  Ber.: Mol.-Masse 618,9, Gef.: Mol.-Masse 618 (ms). IR ( $cm^{-1}$ ): 1720, 1610, 1580, 1515, 1465, 1440, 1260, 1230, 835. NMR und MS wie 1.

*3 $\beta$ -Acetylsolsäure-o-methoxybenzylester*

Schmp. 219–221°;  $[\alpha]_D^{20}$ : + 38,3° (CHCl<sub>3</sub>, c = 0,31)

$C_{40}H_{58}O_5$  Ber.: Mol.-Masse 618,9, Gef.: Mol.-Masse 618 (ms). IR ( $cm^{-1}$ ): 1730, 1600, 1585, 1495, 1465, 1440, 1260, 1235, 860. NMR und MS wie 2.

(Eingegangen am 9. April 1975)

Anschrift: Prof. Dr. P. Tumann, 8700 Würzburg, Am Hubland, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie [KPh 43]

Fr. R. Preuss und V. Bühler\*)

## Zu den Identitätsreaktionen des Pyrithyldions (Persedon®)

Nach Kubli und Schmid<sup>1)</sup> zeigt Pyrithyldion (1) in wässriger oder besser alkalisch-alkoholischer Lösung eine intensive hellblaue UV-Fluoreszenz. Sie beruht auf dem Übergang der Ketoform von 1 in die Enolform. Gibt man zur blau fluoreszierenden Lösung tropfenweise 5–10 proz. Wasserstoffperoxid-Lösung, so verschwindet nach Lang<sup>2)</sup> die Fluoreszenz und die Lösung nimmt eine vorübergehende goldgelbe Färbung an. Nach Jaminet<sup>3)</sup> reduziert diese Lösung ammoniakalische Silbernitrat-Lösung zu elementarem Silber bzw. entwickelt nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rotviolette Färbung.

Es ist bisher nicht bekannt, welche Substanz für das Auftreten der Färbungen bzw. die Reduktion der Silberlösung verantwortlich ist.

\* Auszug aus der Dissertation V. Bühler, Freiburg/Br. 1972.

- 1 U. Kubli und E. Schmid, *Helv. chim. Acta* 28, 213 (1945).
- 2 W. Lang, *Arzneimittel-Forsch.* 7, 314 (1951).
- 3 Fr. Jaminet, *J. Pharmac. Belgique* 3, 100 (1952).