

Endgültige Struktur der Cascaroside A, B, C, D von *Rhamnus purshianus* D. C.

The structure of the Cascarosides A, B, C, D from *Rhamnus purshianus* D. C.

Hildebert Wagner und Günter Demuth

Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

(Z. Naturforsch. 29 c, 444–445 [1974]; eingegangen am 30. April 1974)

Aloin- and Desoxyaloin-8-glucoside, Cascaroside, *Rhamnus purshianus* D. C.

The final structure of the Cascarosides A, B, C, D from *Rhamnus purshianus* D. C. was clarified by chemical and optical methods.

Die amerikanische Faulbaumrinde (*Cortex Cascarae sagradae* = *C. Rhamni purshiani*) enthält neben Aloin und 11-Desoxyaloin vier Primär-anthronglykoside (Cascarosid A, B, C und D), die sich nach Untersuchungen von Fairbairn und Mitarb.^{1–3} vom Aloeemodin- bzw. Chrysophanol-anthron ableiten sollen. Da aus Cascarosid A ein (+)-Aloin und aus Cascarosid B ein (–)-Aloin erhalten wurde⁴, vermutete man das Vorliegen eines Stereoisomerenpaares.

Wir haben die Cascaroside A, B, C und D durch Polyamid-Säulenchromatographie und präparative PC in reiner Form isoliert und strukturell endgültig aufgeklärt.

Cascarosid A, C₂₇H₃₂O₁₄·2 H₂O (616,58) vom Schmelzpunkt = 184–187 °C und der optischen

Drehung $[\alpha]_D^{30} = 36,8^\circ$ * lieferte durch 3-stündige Hydrolyse mit 0,1 N Schwefelsäure (70 °, N₂) ein Aloin von der optischen Drehung $[\alpha]_D^{25} = -16,3^\circ$ * und zusätzlich Glucose. Nach 5-tägiger Naringinase-Spaltung bei 35 °C oder 15 min Inkubation in Pyridin bei 23 °C konnte aus den Versuchsansätzen Aloeemodin-8-O-β-D-glucosid isoliert werden.

Cascarosid B, C₂₇H₃₂O₁₄·2 H₂O (616,58) vom Schmelzpunkt = 175–178 °C und der optischen Drehung $[\alpha]_D^{30} = -104,4^\circ$ * liefert unter den gleichen Hydrolysebedingungen ebenfalls Aloin, aber mit stärkerer Linksdrehung ($[\alpha]_D^{25} = -42^\circ$ *) und wiederum Aloeemodin-8-O-β-D-glucosid.

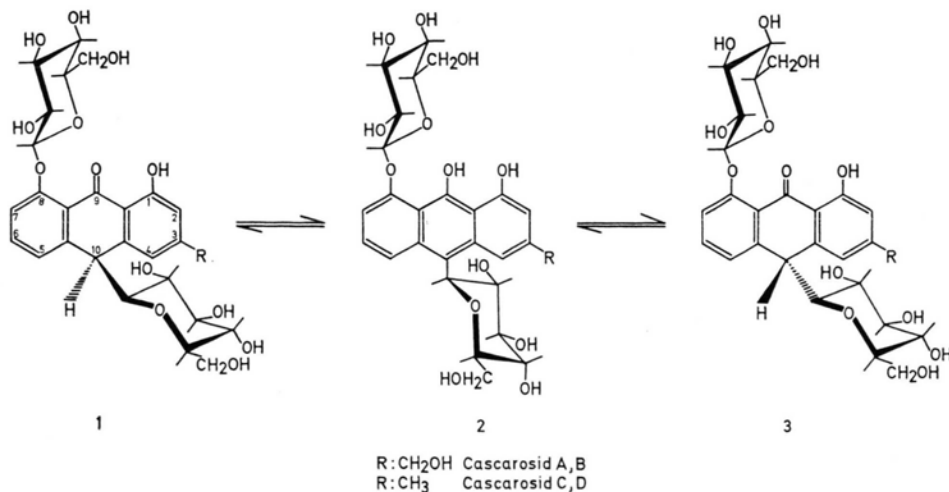
Aus den IR-Spektren geht hervor, daß bei der Acetylierung der beiden Cascaroside die Acetate der Anthranolformen (2) gebildet wurden.

Nach der Anthronmethode erhält man für beide Cascaroside annähernd 2 Mol Glucose pro Mol Aglukon. In den NMR-Spektren unterscheiden sich beide nur geringfügig im Bereich der Aromatenprotonen. Es bestehen aber deutliche Unterschiede in der Lage und den Vorzeichen der Banden in den Circular dichroismen:

Cascarosid A (i. Trifluoräthanol): 348 (+4,57), 313 (–7,29), 285 Infl. (–2,45), 259 (+1,92), 241 (+3,47), 231 (+3,80), 209 (–12,9).

Cascarosid B (i. Trifluoräthanol): 366 (–2,88), 334 (+0,85), 294 (–1,15), 264 (–0,55), 252 (+1,32), 230 (–8,38), 208 (+17).

Zum Vergleich Curacao-Aloin: $[\alpha]_D^{23} = +5,1^\circ$ (in Acetonitril aufgenommen) 321 (–1,03), 267 (–0,65), 247 (+1,57), 227 (–3,4).



* in Methanol.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Wagner, Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität D-8000 München 2, Karlstr. 29.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Hieraus ist insgesamt ableitbar, daß sich Cascarosid A und B (**1**, **3**) nur in der räumlichen Anordnung der Glucose am C₁₀ unterscheiden und Diastereoisomere darstellen, wobei offenbar die Glucosidierung am C₈-OH der stabilisierende Faktor für die Ausbildung der beiden Isomeren **1** und **3** darstellt. Die Zuordnung der beiden Formen aus dem CD allein ist nicht möglich. Eine gegenseitige Umwandlung der beiden Cascaroside bis zu einem 1:1 Gleichgewicht gelingt durch Inkubation der beiden Cascaroside in DMSO und Pyridin. Sie ist durch Übergang in die Anthranolform (**2**) erklärbar.

Die Struktur der Cascaroside A bzw. B (**1**, **3**) ist demnach 8-O-(β -D-Glucopyranosyl)-,10-C-glucopyranosyl-1.8-dihydroxy-3-hydroxymethyl-9-anthron

oder 8-O- β -D-Glucopyranosyl-aloin, wobei angenommen werden darf, daß die am C₁₀ gebundene Glucose räumlich einmal vor, das andere Mal hinter der Anthronebene liegt.

Da die Cascaroside C und D (**1**, **3**) bei der Hydrolyse 11-Desoxy-Aloin bzw. Chrysophanol-8-O- β -D-glucosid ergeben, liegt bei diesen analog ein Diastereoisomerenpaar des 8-O- β -D-Glucopyranosyl-11-desoxyaloin vor.

Wir danken Herrn Prof. Snatzke, Universität Bochum, für die Messung und Diskussion der Circular dichrogramme.

¹ J. W. Fairbairn u. V. K. Mital, J. Pharm. Pharmacol. **9**, 432 [1957]; Suppl. **10**, 217 T [1958].

² J. W. Fairbairn u. S. Simic, J. Pharm. Pharmacol. Suppl. **12**, 45 T [1960].

³ J. W. Fairbairn, Lloydia **27**, 79 [1964].

⁴ J. W. Fairbairn, C. A. Friedman u. S. Simic, J. Pharm. Pharmacol. Suppl. **15**, 292 T [1963].