

Die Struktur des Neu Isolierten Glykosids aus den Rhizomen von *Glaucidium palmatum*

Aus den Rhizomen von *Glaucidium palmatum* wurde ein phenolisches Glykosid (I), $C_{21}H_{26}O_9$, Smp. 131~134° (Zersetzung), $[\alpha]_D^{20.5} + 6.27^\circ$ ($c=5.034$, EtOH)¹⁾ isoliert. Da die saure oder enzymatische Hydrolyse des Glykosids ein Mol D-Glukose und ein Mol Aglykon (II), $C_{15}H_{16}O_4$, Smp. 198°, $[\alpha]_D^{22.3} + 12.92^\circ$ ($c=5.000$, EtOH)¹⁾ ergab, ist die Glukose in (I) β -glykosidisch gebunden. Auf Grund von UV-, IR- und NMR(40MHz)-Spektren sowie einige Abbaureaktionen, konnten für das Aglykon die zwei alternativen Formeln (IIa) und (IIb) abgeleitet werden, hierüber wurde in einem Vortrag an der Pharmazeutischen Wissenschaftlichen Tagung in Tokyo²⁾ bereits berichtet.

Kürzlich isolierte S. Uyeo, *et al.*³⁾ aus den Rhizomen der nämlichen Pflanze ein optisch-inaktives Cumarin-Derivat, $C_{15}H_{16}O_4$, Smp. 202~204°, dem sie den Namen Glaupalool gab und mit Hilfe von Ozonabbau und spektroskopischen Daten wurde die Struktur des (III) vorgeschlagen. Mit Ausnahme der spezifischen Drehung stimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften von (II) mit denjenigen von Glaupalool überein. Damit halten wir es für wahrscheinlich, daß es sich bei Aglykon (II) um ein optisch aktiver Form des Glaupalools handelt und nun nennen das als (+)-Glaupalool.

Bei der erneuten Bearbeitung des (+)-Glaupalools, ließ sich die Formel (IIa) und (IIb) mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen, auf Grund der bei 60 MHz aufgenommenen Protonresonanzspektren.³⁾ Wir berichten im folgenden über einige Reaktionen, welche die Struktur (III) für (+)-Glaupalool weitgehend beweisen.

(+)-Glaupalool ergibt beim Kali-Schmelz (200°, 1 Stde) eine phenolische Verbindung (IV), $C_{14}H_{18}O_3$, Smp. 148° (Ausbeute: 30%), die zwei phenolische Hydroxygruppen (3420 cm^{-1} , Diacetat, Smp. 57~58°), ein cheliertes aliphatisches Keton (1710 cm^{-1}) und eine endständige Vinyl-Gruppierung (3020, 1635, 912 cm^{-1}) enthält. Durch Ozonabbau des (IV) entsteht α, α -Dimethylbernsteinsäure neben Formaldehyd, die auch durch energischen Kali-schmelz (250~280°, 1 Stde) aus (+)-Glaupalool direkt zugänglich ist. Es ist damit zu rechnen, daß α, α -Dimethylbernsteinsäure aus (+)-Glaupalool über die Zwischenstufe (IV) entsteht. (IV) kann aus (+)-Glaupalool kommen, nur durch Decarboxylierung, die auf Hydrolyse des Laktons folgt, und weiterhin durch Dehydratisierung nach Ringöffnung des Ätherings. In der Tat läßt sich das Hydrolyseprodukt (V) $C_{16}H_{20}O_5$, Smp. 120° des (+)-Glaupaloolmonomethyläther (III') $C_{16}H_{18}O_4$, Smp. 73° in das Decarboxylierungsprodukt (VI) $C_{15}H_{20}O_3$, Smp. 83° überführen, durch Destillation im Vakuum, dabei wird jedoch (+)-Glaupaloolmonomethyläther gleichzeitig mitgebildet. Nachdem Kali-Schmelz (200~250°, 1 Stde) von (VI) wird der Monomethyläther von (IV), nämlich (IV') $C_{15}H_{20}O_3$, Smp. 81~82.5° erhalten.

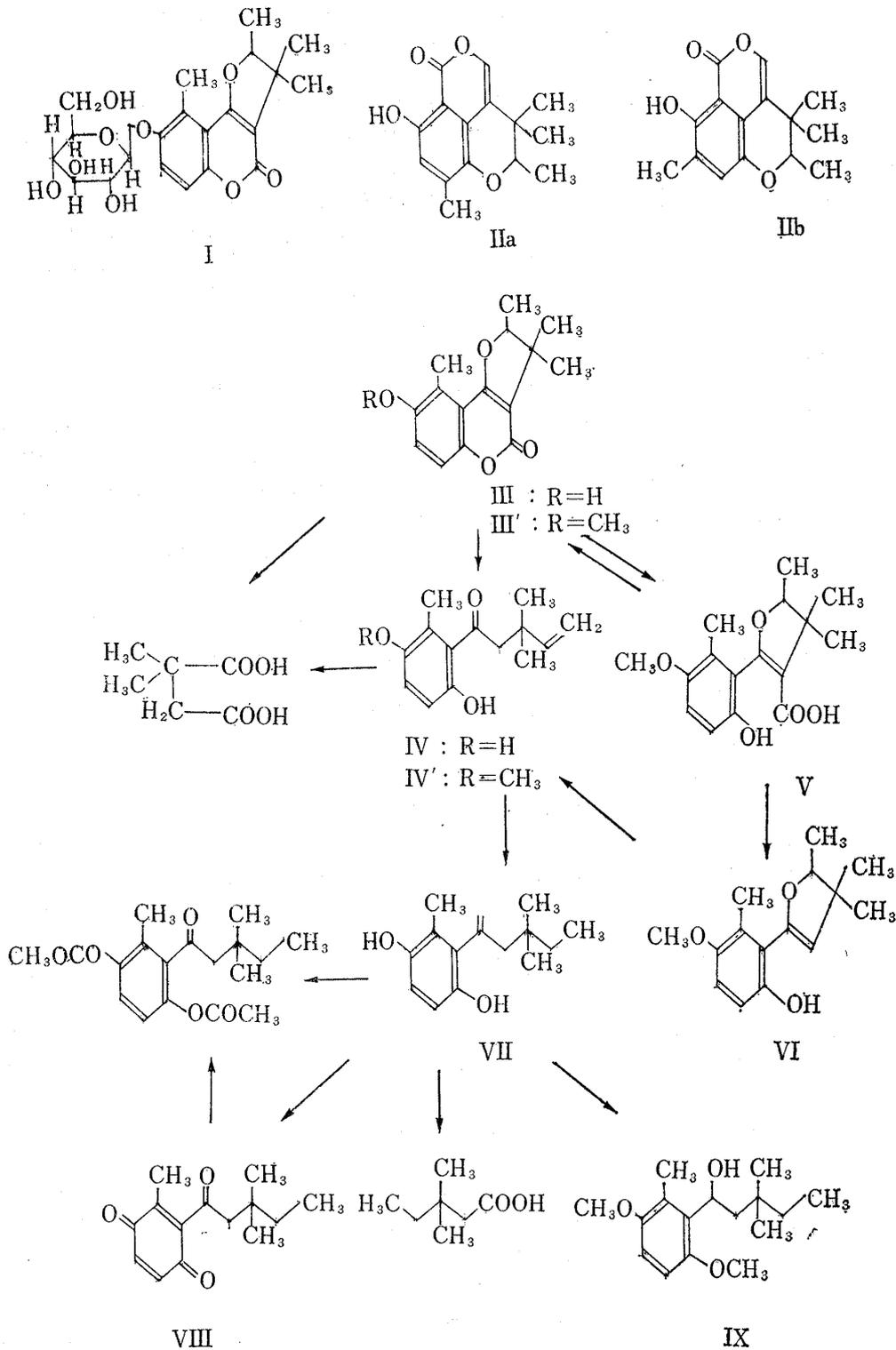
Die Hydrierung des (IV) läßt sich in EtOH mit Pd ausführen und das erhältliche Hydrierungsprodukt (VII) $C_{14}H_{20}O_3$, Smp. 157°, wird durch Oxidation mit Ag_2O und $MgSO_4$ in gelbe Nadeln (VIII), $C_{14}H_{18}O_3$, Smp. 25° übergeführt, dessen reduzierende Acetylierung liefert das Diacetat von (VII) (Smp. 65~66°) zurück. Dieser Befund deutet (VIII) auf eine *p*-Benzochinon Struktur, desgleichen das IR-Spektrum (1657, 1663 cm^{-1}), sowie das UV-Spektrum (λ_{max}^{EtOH} 250 $m\mu$, $\log \epsilon$: 4.1). Durch Ozonoxidation läßt sich (VII) zu 3,3-Dimethylvaleriansäure (*p*-Bromophenacylester, Smp. 78°) abbauen. $LiAlH_4$ -Reduktion des Dimethyläthers von (VII), liefert das Hydrierungsprodukt (K), $C_{16}H_{26}O_3$, Smp. 48~53°, das nach IR-Spektrum keine Ketogruppe mehr enthält.

1) Zur Messung diente ein Rudolf-Sons-Spektropolarimeter.

2) 20. April 1963.

3) H. Irie, S. Uyeo, K. Yamamoto, K. Kinoshita: Chem. Comm., 1967, 547.

Damit ist die Struktur von (+)-Glaupalool (III) und somit auch die von Glykosid (I) eindeutig geklärt.



Faculty of Pharmaceutical Sciences,
Science University of Tokyo,
Funagawara, Shinjuku-ku, Tokyo.

Tokyo College of Pharmacy,
Shinjuku-ku Tokyo.

Takao Murakami (村上孝夫)
Yoshiko Mikami (三上芳子)

Hideji Itokawa (糸川秀治)

Eingegangen am 1. Oktober 1967