

SHORT COMMUNICATION

ISOLIERUNG VON MONOTROPEIN AUS *GALIUM GLAUCUM*

H. RIMPLER und R. GMELIN

Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin, Germany

(Received 9 December 1969)

Zusammenfassung—Monotropein (I)^{1,2} ist ein Iridoid, das besonders häufig bei Pyrolaceae vorkommt. Alle bisher untersuchten Arten dieser Familie enthielten die Verbindung.^{1,3} Nur vereinzelt wurde Monotropein in Ericaceae (*Vaccinium myrtillus* L.), Globulariaceae (*Globularia elongata* Hegetschw., *G. alypum* L., *G. nudicaulis* L.), Hamamelidaceae (*Liquidambar styraciflua* L.) und Rubiaceae (*Galium verum* L.) gefunden.⁴

BEI EINEM Versuch, aus *Galium glaucum* L. (Syn.: *Asperula glauca* [L.] Bess.) Asperulosid für Vergleichszwecke zu isolieren, stellten wir fest, daß diese Art nur Spuren der gesuchten Verbindung enthält. In wesentlich höherer Konzentration war dagegen ein zweites Iridoid vorhanden, das sich nach Reinigung an Kohle mit einem Anionenaustauscher abtrennen ließ. Es mußte sich also um eine saure Verbindung handeln. Der Schmelzpunkt der isolierten Verbindung (150–152°) stimmt mit den Literaturangaben¹ für Monotropein (Fp: 150–152°) überein. Das NMR Spektrum zeigt alle für Monotropein (I) typischen Signale (s. Table 1). Ein direkter Vergleich unserer Verbindung mit authentischem Monotropein (I.R. Spektrum) bewies die Identität beider Verbindungen.

TABLE 1: NMR-DATEN VON MONOTROPEIN (VERGL.^{1,2}) (IN D₂O, TMS ALS ÄUßERER STANDARD, δ -WERTE SIND KORRIGIERT;⁵ 60 MHz)

| δ [ppm] | J (c/s) | H an | Bemerkungen |
|----------------|-----------------|--------------------|-------------------------------------|
| 7, 58 d | 1, 5 | C-3 | AB-Teil eines ABX-Systems |
| 6, 40 dd | $J_{AB} = 6$ | C-6 | |
| | $J_{AX} = 2, 5$ | | |
| 5, 88 dd | $J_{BX} = 2$ | C-7 | B-Glucosyl |
| 5, 76 d | 2 | C-1 | |
| 4, 96 d | 7, 5 | C-1 | |
| 3, 85 S | — | C-10 | Kristall-Lösungs- Mittel (1 Mol) |
| 3, 51 S | — | H ₃ COH | |
| 2, 87 dd | 8, 5 | C-9 | |
| | 2 | | |

¹ J. M. BOBBITT, K. V. RAO und D. E. KIELY, (a) *Chem. & Ind.* 931 (1964); (b) *Lloydia* 29, 90 (1966).

² (a) H. INOUE, T. ARAI und Y. MIYOSHI *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* 12, 888 (1964); (b) N. MASAKI, M. HIRABAYASHI, K. FUJI, K. OSAKI und H. INOUE *Tetrahedron Letters* 2367 (1967).

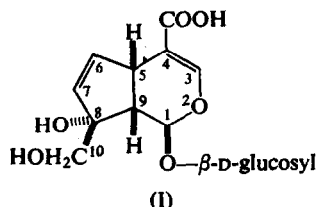
³ H. INOUE, T. ARAI, Y. YAOI und M. OGAWA *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* 12, 255 (1964).

⁴ J. H. WIEFFERING *Phytochem.* 5, 1053 (1964).

⁵ H. SUHR, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, p. 25, Springer, Berlin and New York (1965).

EXPERIMENTELLER TEIL

1 kg Frischpflanzen von *Galium glaucum* L. (gesammelt Anfang Mai am Lemberg bei Marbach (Württemberg)) wurden zerkleinert, in 5 l. siedendes MeOH eingetragen und 15 Min. lang ausgekocht. Der Pflanzenbrei wurde hydraulisch gepreßt, und der Preßsaft i.v. auf etwa 1 l. eingengt. Nach Zugabe von 1 l. H₂O und Einrühren von 100 g Kieselgur wurde durch eine Schicht Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde mit einem geringen Überschuß 20% Bleiacetat-Lösung versetzt. Die schmutziggrüne Fällung wurde abzentrifugiert.



Der Überstand wurde durch Behandlung mit überschüssiger, gesättigter Lösung von NaH₂PO₄ von Pb-ionen befreit. Nach Filtration durch Kieselgur erhielt man eine klare Lösung, die unmittelbar durch eine mit 500 g Aktiv-C und 500 g Kieselgur gefüllte Säule geschickt wurde. Der Durchlauf wurde verworfen. Die Säule wurde erst mit 5 l. H₂O gewaschen und anschließend mit 10 l. 25% ÄtOH eluiert, wobei alles Monotropein vom Absorbens abgelöst wurde.

Das Eluat wurde nach schonender Konzentration i.v. auf etwa 4 l. durch eine Säule mit Amberlite IRA 400 (Acetat-Form; 50 mesh, 100 ml) geschickt. Der Durchlauf wurde verworfen. Nach Waschen der Säule (500 ml H₂O) wurde mit 5% Essigsäure eluiert, bis das Eluat frei von Monotropein war (Pseudoinicanprobe nach Trim und Hill). Die monotropeinhaltigen Eluatfraktionen wurden i.v. schonend eingedampft. Nach Auflösen des Rückstandes in heißem MeOH und Versetzen mit Äther bildeten sich Kristalle von Monotropein (110 mg), die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus MeOH den Fp. 150–152° hatten (Fp. 150–152°). (Berechnet für C₁₆H₂₂O₁₁ · CH₃OH(422,4); C, 48,34; H, 6,20; Gefunden*: C, 47,87; H, 6,30%. Ein i.r. Spektrum der Substanz in KBr erwies sich als identisch mit dem des authentischen Monotropeins.

Danksagung—Wir danken Herrn Dr. K. Rehse, Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin, für die Aufnahme des NMR-Spektrums sowie Herrn Prof. Dr. H. Inouye für die Überlassung einer Probe Monotropein.

* Elementaranalysen wurden bei I. Beetz, Mikroanalyt. Labor, Kronach, ausgeführt; Trocknung im Hochvakuum bei Raumtemperatur.