

STRUKTUR DER OPERCULINSÄURE (RHAMNOCONVOLVULINSÄURE) AUS IPOMOEA

OPERCULATA MARTIN

H. Wagner und P. Kazmaier

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

(Received in Germany 3 July 1971; received in UK for publication 24 July 1971)

Aus dem brasilianischen Jalapenharz (*Ipomoea operculata*) haben Graf und Mitarbeiter,<sup>1)</sup> eine für das Harz charakteristische Fettsäure isoliert und als 3,6,6,8-Dioxydodecansäure (=Exogonsäure) aufgeklärt. Sie konnten außerdem nachweisen, daß es sich bei der Glykosidsäure, die diesem Harz zu Grunde liegt, um die von Votoček und Valentin<sup>2)</sup> isolierte Rhamnoconvolvulinsäure handelt.

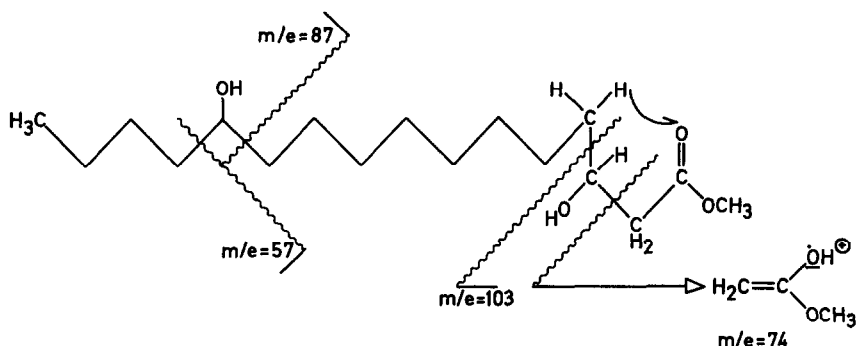
Zur Strukturaufklärung der Rhamnoconvolvulinsäure haben wir diese auf folgendem Wege dargestellt: Rohharz Ätherfällung → Convolvulin (ätherunlöslicher Anteil) alk. Hydr. → Glykosidsäuregemisch Acetylierung → Glykosidsäureacetatgemisch Kieselgel-Chr. → Acetat I ( $R_f^* = 0.95$ ), Acetat II ( $R_f = 0.60$ ).

Acetat I = Rhamnoconvolvulinsäureoctadecaacetat:  $C_{88}H_{128}O_{50}$  (1985.9), Schmp. = 94-96°C,  $[\alpha]_D^{24} = -30.6^\circ$  (c = 0.95 in  $CHCl_3$ ). Entacetylierung von Acetat I mit Na-Methylat-Lösung ergab Rhamnoconvolvulinsäuremethylester:  $C_{53}H_{94}O_{32} \cdot 3 H_2O$  (1243.5) Schmp. 142-145°C,  $[\alpha]_D^{24} = -32.2^\circ$  (c = 1.11 in  $H_2O$ ). Entacetylierung von Acetat I mit meth. Natronlauge und nachfolgende Sephadex-Reinigung führte zu freier Rhamnoconvolvulinsäure:  $C_{52}H_{92}O_{32}$  (1229.3) Schmp. = 182-185°C,  $[\alpha]_D^{24} = -48.6^\circ$  (c = 1.17 i. Pyridin).

Saure methanolische Hydrolyse dieser Säure lieferte Glucose und Rhamnose im mol. Verhältnis 2:1 und einen Dihydroxyfettsäuremethylester:  $C_{17}H_{34}O_4$  (302.4) Schmp. = 80-81°C. Die Position der OH-Gruppen wurde durch Chromatoxydation und Massen-Spektroskopie festgelegt.

---

\*)Kieselgel H, Benzol-Aceton (1:1)



Die durch Bindungsabbruch zwischen  $C_2$  und  $C_3$  und Mc Lafferty-Umlagerung, sowie Abbrüche zwischen  $C_3$  und  $C_4$ ,  $C_{11}$  und  $C_{12}$ , sowie  $C_{12}$  und  $C_{13}$  auftretenden Fragment-Ionen  $m/e$  57, 74, 87 und 103 sind beweisend für das Vorliegen von 3,12-Dihydroxypalmitinsäure und seine Identität mit der von Votoček und Prelog<sup>3)</sup> aus "offizinellem" (mexikanischem) Jalapenharz isolierten Fettsäure.

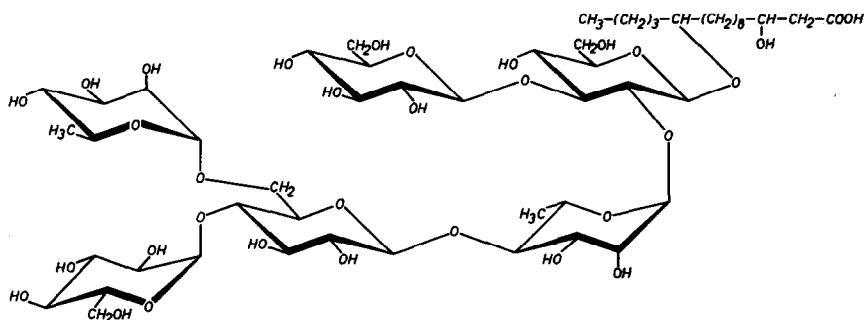
Nach Chromatoxydation des Glykosidsäuremethylesters und nachfolgender Hydrolyse wurde der 3-Keto-12-Hydroxy-palmitinsäuremethylester erhalten (IR in  $CHCl_3$ : Ester-C=O  $1745\text{ cm}^{-1}$ , Keto-C=O  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $-\beta$ -OH-Ester-C=O  $1650\text{ cm}^{-1}$ , NMR in  $CDCl_3$ :  $\underline{CH}_3CO$   $\delta = 3.65$ ,  $\alpha$ - $\underline{CH}_2$   $\delta = 3.72$ ). Demzufolge muß der gesamte Saccharidanteil an die  $C_{12}$ -Hydroxylgruppe gebunden sein.

Zur Klärung der Zuckersequenz und Verknüpfung wurde das Glykolipid nach Hakomori<sup>4)</sup> permethyliert und aus den durch Hydrolyse gewonnenen partiell methylierten Zuckern die Alditolacetate nach Björndal, Lindberg und Svensson<sup>5)</sup> dargestellt. Gaschromatographie auf ECNSS M 3% (auf Chromosorb Q):

- |   |               |                             |
|---|---------------|-----------------------------|
| 1) 1,4,5,6-Tetra-O-acetyl-2,3-di-O-methylglucitol | $R_{TG}$ 5.4  | (Lit. <sup>5)</sup> : 5.39) |
| 2) 1,2,3,5-Tetra-O-acetyl-4,6-di-O-methylglucitol | $R_{TG}$ 4.03 | (Lit. <sup>5)</sup> : 4.02) |
| 3) 1,5-Di-O-acetyl-2,3,4,6-tetra-O-methylglucitol | $R_{TG}$ 1.0  | (Lit. <sup>5)</sup> : 1.0 ) |
| 4) 1,5-Di-O-acetyl-2,3,4-tri-O-methylrhamnitol    | $R_{TG}$ 0.43 | (Lit. <sup>5)</sup> : 0.43) |
| 5) 1,4,5-Tri-O-acetyl-2,3-di-O-methylrhamnitol    | $R_{TG}$ 1.0  | (Lit. <sup>5)</sup> : 0.98) |



Glucose der Laminaribiose in 4-Stellung mit Glucose und in 6-Stellung mit Rhamnose verknüpft ist. Damit ergibt sich für die Rhamnoconvolvulinsäure nachstehende Gesamtstruktur. Wegen der zahlreichen Unklarheiten in der angelsächsischen und deutschen Literatur bezeichnen wir die Glykosidsäure als Operculinsäure.



Herrn Privat-Dozent Dr. P r o x , Org.-chem.Institut der Technischen Universität München danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums.

#### L i t e r a t u r

- 1) E.Graf, E.Dahlke u. H.W.Voigtländer, Arch.Pharm. 298, 81 (1965)
- 2) E.Votoček u. F.Valentin, Collect, Trav.Chim.Tchecoslovaquie 1, 47 (1929)
- 3) E.Votoček und V.Prelog, Collect. Trav.Chim.Tchecoslovaquie 1, 55 (1929)
- 4) S.Hakomori, J.Biochemistry (Tokyo) 55, 205 (1964)
- 5) H.Bjørndal, B.Lindberg und S.Svensson, Carboh.Res. 5, 43 (1967)
- 6) P.Bächli u. E.G.V.Percival, J.chem.Soc. (London) 1243 (1952)
- 7) F.Sosa und F.Percheron, Phytochemistry 9, 441 (1970)