

HASTATOSID, EIN NEUES IRIDOID AUS VERBENA OFFICINALIS
UND VERBENA HASTATA (VERBENACEAE)⁺)

H. Rimpler und B. Schafer

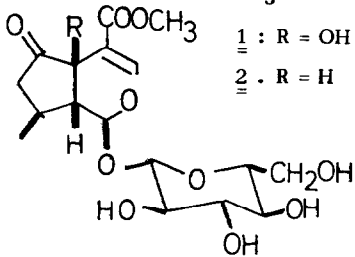
WE Pharmakognosie der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 15 February 1973; received in UK for publication 13 March 1973)

Bei chemotaxonomischen Untersuchungen von Verbenaceae wurde aus *Verbena officinalis* L. der Iridoidanteil nach der bereits beschriebenen Methode¹⁾ isoliert und an Kieselgelsäulen mit Methylchlorid/Methanol/Wasser (40:10:1) chromatographiert. Wir erhielten vorwiegend Verbenalin (2), das schon früher aus *Verbena officinalis* isoliert wurde²⁾, sowie ein Gemisch aus Verbenalin und einer bisher unbekanntem Verbindung (Hastatosid = 1), die säulenchromatographisch über Kieselgel mit Butanol/Methanol/Wasser (4.1.5, Oberphase) abgetrennt wurde und nach mehrmaliger Reinigung über Sephadexsäulen einen farblosen Lack (Ausbeute 0,05%) ergab. Die gleiche Verbindung erhielten wir neben Verbenalin³⁾ auch aus *Verbena hastata* L..

Hastatosid ($C_{17}H_{24}O_{11}$; $[\alpha]_D^{20} : -320^\circ (H_2O)$) ist ein Glykosid. Nach fermentativer Spaltung mit Emulsin konnte dc und pc Glucose nachgewiesen werden. Mit dem Reagenz nach TRIM und HILL⁴⁾ färbt es sich wie Verbenalin rot-orange. Die spektroskopischen Daten (UV $\lambda_{max}^{H_2O} = 234 \text{ nm} (\epsilon = 9450)$, IR (KBr) $\cdot 1620 \text{ cm}^{-1}$, NMR (D_2O , TMS/ CCl_4 extern, $\delta_{TMS} = 0$) \cdot Singulett bei 3,75 ppm (3 H) und bei 7,85 ppm (1 H)) sprechen für das Vorliegen der Gruppierung

$-O-CH=C-\overset{\cdot}{C}-COOCH_3$ und weisen auf eine Iridoidstruktur hin. Acetylierung von Hastatosid mit



Pyridin/Essigsäureanhydrid bei Raumtemperatur liefert das Tetraacetat (Fp. : 180-182^o, M⁺ = 572). Es enthält noch eine freie Hydroxygruppe (IR 3400 cm^{-1}), deren Stellung aus dem NMR-Spektrum ($CDCl_3$, TMS intern) hervorgeht. Das im Spektrum des Verbenalintetraacetats deutlich erkennbare

Signal für das Proton am C-5 (3,42 ppm) ist im Spektrum von Hastatosidtetraacetat nicht vor-

handen. Außerdem ist das Signal für das Proton am C-3 (7,52 ppm) von Hastatosidtetraacetat ein Singulett. Dieses Signal müßte aber ein Dublett ($J_{3,5} \approx 1,5$ Hz) sein, wenn am C-5 ein Proton vorhanden wäre. Die Hydroxygruppe muß daher an das C-5 gebunden sein. Hastatosid enthält außerdem eine C=O Gruppe (IR 1750 cm^{-1}), deren Lage folgendermaßen bewiesen wurde: Hastatosidtetraacetat läßt sich mit HCl und Zinkamalga⁵⁾ in Aether⁵⁾ reduzieren. Als Reaktionsprodukt erhielten wir kristallines Verbenalintetraacetat, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe (Misch-Fp, IR, MS, NMR) identifiziert wurde. Da die absolute Struktur von Verbenalin bekannt ist⁶⁾, ist damit auch für Hastatosid die absolute Konfiguration an C-1, C-8, C-9 sowie am C-1' der Glucose bewiesen. Da bei allen bisher bekannten Iridoiden die beiden Ringe cis verknüpft sind, ist sehr wahrscheinlich auch im Hastatosid die Hydroxygruppe am C-5 β -ständig. Hastatosid hat dann die Struktur 1.

Danksagung

Für das Sammeln und Bestimmen von Pflanzenmaterial danken wir Herrn Prof. Dr. N.R. Farnsworth, University of Illinois (V. hastata) und Herrn Prof. Dr. Ch. Leuckert, Freie Universität Berlin (V. officinalis). Frl. M. Schuler und Frau E.-M. Cybulski danken wir für ihre sorgfältige und interessierte technische Mitarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Forderung der Arbeit.

Literatur

+) Teil der Dissertation B. Schafer, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung

- 1) H. Rimpler. Arch. Pharmaz. 305, 749 (1972), diese Arbeit enthält einen Druckfehler, auf Seite 749 muß es heißen "7 l Methylchlorid/Methanol (1 1)" anstelle von "7 l Hexan/Methanol (1 1)".
- 2) L. Bourdier Compt. Rend. Soc. Biol. 63, 367 (1908), ref. Chem. Abstr. 2, 661 (1908)
- 3) J. Cheymol. Dissertation Paris 1937
- 4) A.R. Trim, R. Hill Biochem. J. 50, 310 (1952)
- 5) I. Elphimoff-Felkin, P. Sarda Tetrahedron Letters 1972, 728
- 6) G. Buchi, R.E. Manning Tetrahedron 18, 1049 (1962)