

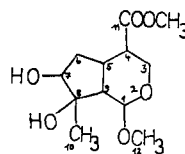
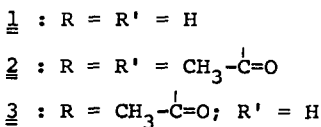
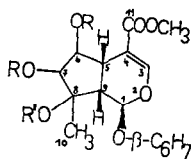
LAMALBID, EIN NEUES IRIDOID AUS FLORES LAMII ALBI^{x)}

C. H. Brieskorn und R. Ahlborn

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 24 August 1973; received in UK for publication 5 September 1973)

Aus dem Methanolextrakt von Flores Lamii albi (Labiatae) haben wir das Iridoid Lamalbid (1) isoliert und an Kieselgel mit Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:2, Oberphase) und wassergesättigtem Butanol chromatographiert. 1, ein farbloses, amorphes Pulver, schmilzt zwischen 125° und 128°.



4

1 (C₁₇H₂₆O₁₂; $[\alpha]_D^{20}$ -124° (H₂O)) spaltet nach enzymatischer und saurer Hydrolyse Glukose ab. Die spektroskopischen Daten von 1 (UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 235 \text{ nm}$ (log $\epsilon = 3,96$), IR (KBr): 1635 cm⁻¹ (-C=C- konj.) und 1695 cm⁻¹ (Estercarbonyl); NMR 60 MHz (D₂O, DSS innerer Standard): s 3,74 ppm (3 H) und d 7,45 ppm ($J_{3/5} = 1 \text{ Hz}$)) sprechen für das Vorliegen der Gruppierung $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{COOCH}_3$ ¹⁾ und weisen auf eine Iridoidstruktur hin. Acetylierung von 1 bei 40° mit Pyridin/Acetanhydrid ergibt das Heptaacetat 2 (Schmp. 195°, M⁺ = 716). 2 zeigt keine OH-Banden im IR, ist also peracetyliert. Vier Acetylreste werden von der Glukose gebunden, drei entfallen auf das Aglykon. Nach dem NMR von 2 ((60 MHz), CDCl₃, TMS innerer Standard: s 1,5 ppm (3 H)) befindet sich am C-8 des Cyclopentanringes eine CH₃-Gruppe. In 1 liegt das Singulett der Methylgruppe bei 1,2 ppm. Aus der Verschiebung zu tieferem Feld nach Peracetylierung folgern wir, daß eine OH-Gruppe geminal zur Methylgruppe stehen muß²⁾. Acetylierung von 1 bei Raumtemperatur liefert das Hexaacetat 3 (Schmp. 150 - 155°, M⁺ = 674). Das Signal der Methylgruppe von 3 liegt im 60 MHz NMR bei 1,25 ppm. Diese Verschiebung um 0,25 ppm zu höherem Feld im Vergleich zur Lage des Signals bei 2 beweist die schwerer acetylierbare tertiäre OH-Gruppe an C-8 in geminaler Stellung zur

CH₃-Gruppe. Die beiden anderen OH-Gruppen dürften sich an den C-Atomen 6 und 7 befinden, nachdem Scarpati und Guiso³⁾ eine an C-5 befindliche OH-Gruppe im Lamiid selbst unter extremen Bedingungen nicht acetylieren konnten. Aus der schwachen Kopplungskonstanten der Protonen an C-3 und C-5 ($J_{3/5} = 1$ Hz) geht hervor, daß sich an C-5 keine OH-Gruppe befinden kann. Andernfalls erschiene das Proton an C-3 als scharfes Singulett³⁾. Die Stellung der OH-Gruppe an C-6 und C-7 bewiesen wir durch Perjodatoxydation von 1. Die verbrauchten ml 0,01 n NaOH entsprachen 1,95 Mol Ameisensäure. Das erste Mol Ameisensäure entsteht bei der Perjodatoxydation, wenn, wie angenommen, die drei OH-Gruppen sich vicinal an C-6, C-7 und C-8 befinden. Das zweite Mol Ameisensäure liefert die Oxydation des Glukoserestes in 1. Die Perjodatoxydation konnte nicht am Aglykon von 1 vorgenommen werden, da es bei der hydrolytischen wie enzymatischen Spaltung zerstört wird. Nach Hydrierung von 1 mit 10 % Pd-Kohle wird ein stabiles Aglykon abhydrolysiert (4). In 4 fehlt die Doppelbindung Δ 3,4. Außerdem ist durch Hydrogenolyse der OH-Gruppe an C-6 - mit anschließender Hydrierung der zwischenzeitlich auftretenden konjugierten Doppelbindung - diese OH-Gruppe beseitigt. Analog wurde bei der Hydrierung von 2 1 Mol Essigsäure abgespalten und gleichzeitig ein zusätzliches Mol Wasserstoff aufgenommen.

Die Glukose liegt in 1 β -glykosidisch gebunden vor, was durch enzymatische Spaltung und das NMR bewiesen wird. Aus der Größe der Kopplungskonstanten der Protonen an C-1 und C-9 ($J_{1/9} = 1,2$ Hz) folgern wir eine axiale/äquatoriale Anordnung mit einem äquatorialen H an C-1 und einem axialen H an C-9⁴⁾. Das Multiplett für die Protonen an C-5 und C-9 liegt in 3 mit Zentrum bei 2,95 ppm ($J = 9$ Hz). Dies deutet auf eine cis-Verknüpfung der beiden Ringe hin. Somit ist das Proton an C-5 gleichfalls axial angeordnet.

Literatur:

- x) Teil der Dissertation R. Ahlborn, Univ. Würzburg, in Vorbereitung
- 1) L. H. Briggs, B. F. Cain und P. W. Le Quesne, Tetrahedron Letters (London) 1963, 69
 - 2) H. Lichti und A. von Wartburg, Helv. Chim. Acta 49, 1556 (1966)
 - 3) M. L. Scarpati und M. Guiso, Gazz. Chim. Italiana 99, 1150 (1969)
 - 4) R. U. Lemieux, R. K. Kulling, H. J. Bernstein und W. G. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 80, 6098 (1958)