

Auftreten von Hydrochinontyp-Glucosiden, Chimaphilin und Monotropein in den Pyrolazeen

In den früheren Mitteilungen haben wir über die Isolierung der folgenden Glucoside Bericht erstattet, deren Konstitution alle als Hydrochinontyp-Glucosid aufgeklärt wurde: Pirolatin (I) aus *Pyrola japonica* KLENZE (*Pirola japonica* SIEB.),¹⁾ Homoarbutin (II) aus *P. incarnata* FISCH.,²⁾ Renifolin (III) aus *P. renifolia* MAXIM.³⁾ und weiter Isohomoarbutin (IV) aus *Chimaphila japonica* MIQ.⁴⁾

Ferner haben wir über die Isolierung des Chimaphilins (V)⁵⁻⁷⁾ und eines Glucosids (VI) vom Schmp. 170~173°^{3,4)} aus diesen Pflanzen berichtet.

Über das Vorhandensein des Chimaphilins, des 2,7-Dimethylnaphthochinons, in verschiedenen europäischen Pyrolaceae-Arten gibt es in der Literatur einige Angaben.^{6,7)}

Während das Glucosid (VI) mit dem von Bridel⁸⁾ aus *Monotropa Hypopithys* L. französischer Herkunft isolierten Monotropein identisch zu sein scheint, konnte man bisher jedoch nicht den direkten Vergleich mit den beiden Glucosiden machen.

Nun haben weitere Versuche klargestellt, daß Hydrochinontyp-glucoside (H.-G.), Chimaphilin (V) und das Glucosid (VI) auch bei den anderweitig untersuchten einheimischen Pyrolazeen, einschließlich der Gattungen *Pyrola*, *Monotropa* und *Monotropastrum*, vorkommen, wobei im allgemeinen die Isolierung dieser Stoffe im Verlauf wie bei der Aufarbeitung von *P. renifolia* und *Chim. japonica* durchgeführt wurde. Die bisher errungenen Resultate sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Daraus ersieht man, daß sich nur je eine Art von H.-G. aus den meisten Pflanzen der Gattungen *Pyrola* und *Chimaphila* isolieren ließ.

Eine Ausnahme stellen nur *P. incarnata* und *P. nephrophylla* dar. Aus der ersten wurde außer Homoarbutin (II), wenn auch in verhältnismäßig sehr kleiner Menge, Isohomoarbutin (IV) isoliert. Aus der letzteren wurde ein Glucosid mit einem unscharfen Schmelzpunkt von 162~168° gewonnen, wobei es sich dabei, obgleich es nicht weiter untersucht wurde, um ein Gemisch von II und IV zu handeln scheint. Die Papierchromatographie hat ferner bewiesen, daß jede Pflanze dieser Gattungen außer dem hauptsächlichsten H.-G. noch einige weitere Arten von Glucosiden dieser Klasse in sehr kleiner Menge enthält. Die endgültige Identifizierung der auf Papierchromatographie nachgewiesenen Substanzen bedarf jedoch natürlich noch deren Reindarstellung. Die Papierchromatographie bei den saprophytischen Pflanzen spricht weiter auch für das Vorhandensein von H.-G., deren Isolierung aber bei diesen Pflanzen noch nicht unternommen wurde.

Chimaphilin wurde aus allen Arten, außer den Saprophyten, in sehr kleiner Menge, und das Glucosid (VI) aus allen Pflanzen in einer Ausbeute von etwa 0.05~0.26% gewonnen.

Die Tatsache, daß (VI) auch aus der einheimischen *Monotropa Hypopithys* L. isoliert wurde, die mit der von Bridel aufgearbeiteten französischen Pflanze identisch ist, beweist zum ersten Mal eindeutig, daß das Glucosid (VI) nicht anders als Monotropein ist. Die

1) H. Inouye : Dieses Bulletin, 2, 359 (1954); *Ibid.*, 6, 655 (1958).

2) *Idem* : *Ibid.*, 4, 281 (1956).

3) H. Inouye, T. Arai : *Ibid.*, im Druck.

4) H. Inouye, T. Arai, Y. Yaoi : *Yakugaku Zasshi*, im Druck.

5) H. Inouye : *Ibid.*, 76, 976 (1956); H. Inouye, Y. Kanaya : *Ibid.*, 78, 301 (1958).

6) M. Proner : *Wiadomości Farm.*, 64, 623 (1937); *Chem. Zentr.*, 1938, I, 3225.

7) G. Di Modica, S. Tira : *Gazz. chim. ital.*, 86, 234 (1956).

8) M. Bridel : *Compt. rend.*, 176, 1742 (1923); *Bull. soc. chim. biol.*, 5, 722 (1923).

TABELLE I.^{a)}

	Isoliertes Hydrochinontyp-Glucosid (%) und die Rf-Werte der nachgewiesenen H.-G. ^{b)}	Chimaphilin	Monotropein (%)
Gattung <i>Pyrola</i>			
<i>Pyrola japonica</i> KLENZE.	0.87 (Pirolatin 1.0%), 0.75, 0.63, 0.45	+	0.11 ^{c)}
<i>P. incarnata</i> FISCH.	0.70, 0.61, 0.52 (Homoarbutin 1.0%, Isohomoarbutin 0.07%), 0.38, 0.29	+	0.12
<i>P. renifolia</i> MAXIM.	0.74 (Renifolin 0.14%), 0.63, 0.32	+	0.27
<i>P. nephrophylla</i> H. ANDR.	0.86, 0.76, 0.68, 0.58 (Gemisch von Homoarbutin u. Isohomoarbutin 0.21%)	+	0.16
<i>P. alpina</i> H. ANDR.	0.90, 0.55 (Homoarbutin 0.2%)	+	0.13
<i>P. secunda</i> L.	0.74 (Renifolin 0.01%), 0.66, 0.52, 0.39, 0.32	+	0.03
Gattung <i>Chimaphila</i>			
<i>Chimaphila japonica</i> MIQ.	0.72, 0.51 (Isohomoarbutin 0.2%), 0.34, 0.27	+	0.14
Gattung <i>Monotropa</i>			
<i>Monotropa Hypopithys</i> L.	0.58, 0.54, 0.39	—	0.08
<i>M. uniflora</i> L.	0.86, 0.79, 0.66, 0.57, 0.48, 0.41	—	0.05
Gattung <i>Monotropastrum</i>			
<i>Monotropastrum globosum</i> H. ANDR.	0.74, 0.63, 0.58, 0.52	—	0.08

a) Alle Prozentangaben in dieser Tabelle beziehen sich auf frisches Pflanzenmaterial.

b) Die Zahlen vor den Namen, die in Klammern gesetzt sind, zeigen die Rf-Werte der betreffenden isolierten Substanzen.

Die Papierchromatographie wurde mit dem Laufmittel BuOH-H₂O-AcOH (4:5:1) auf Papier (Toyoroshi Nr. 50) durchgeführt. Nachweis durch Gibbs'sches Reagenz.

c) Bei der erneuten Untersuchung über *P. japonica* wurde ausser dem VI noch eine sehr kleine Menge eines neuen, mit ihm eng verwandten Glucosids vom Schmp. 188~190° gewonnen, dessen Isolierung bei den anderen Pflanzen trotz vorsichtiger Versuche bisher nicht gelang.

übereinstimmenden Eigenschaften der beiden Substanzen sind schon in einer früheren Mitteilung vergleichsweise zusammengestellt worden.³⁾ In den nun folgenden Arbeiten behalten wir also den Namen Monotropein für das Glucosid (VI) bei.

Die Stoffe, die in dieser Mitteilung Erwähnung fanden, stellen alle die für die Pyrolazeen eigentümlichen Bestandteile dar, welche bisher im Pflanzenreich sonst nicht isoliert wurden.

Pharmazeutische Fakultät
der Universität Kyoto,
Sakyo-ku, Kyoto.

Hiroyuki Inouye (井上博之)
Toshio Arai (新井敏夫)
Yoshihito Yaoi (矢追義人)
Muneharu Ogawa (小川宗治)

Eingegangen am 19. November 1963