

EIN WEITERES NEUES IRIDOIDGLUCOSID AUS GARDENIA JASMINOIDES: SHANZHISID

Hiroyuki Inouye, Setsuo Saito und Tetsuro Shingu

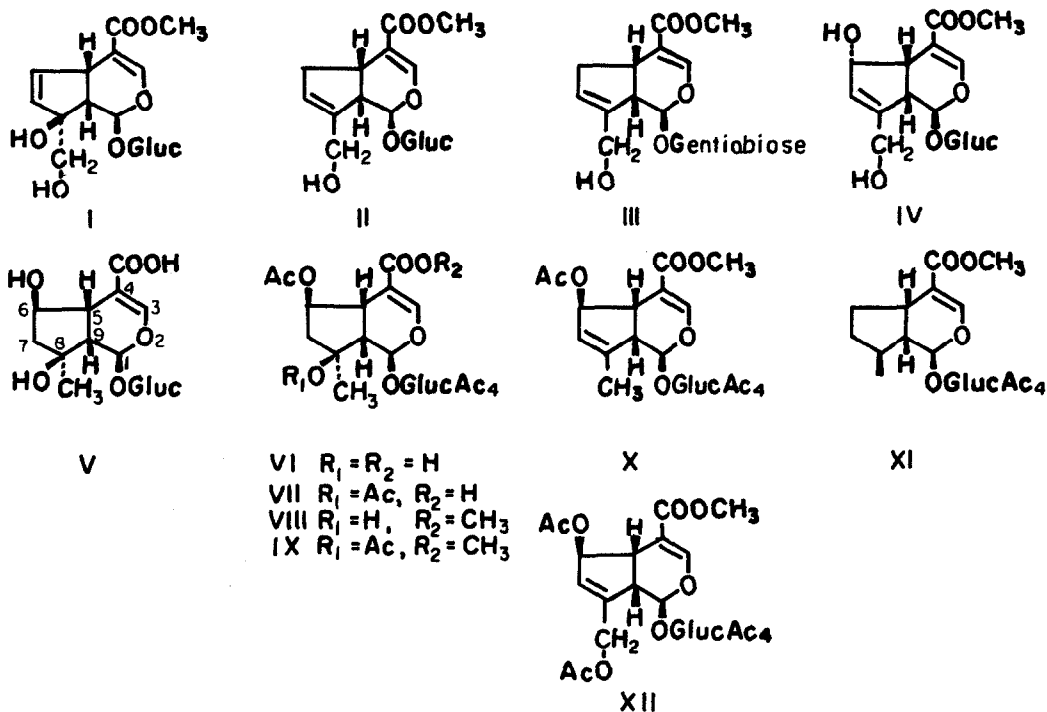
Pharmazeutische Fakultät der Universität Kyoto, Sakyo-ku, Kyoto, Japan

(Received in Germany 16 June 1970; received in UK for publication 31 July 1970)

Im letzten Jahre haben wir über die Struktur der zwei Iridoidglucoside Gardenosid (I) und Geniposid (II) Bericht erstattet, die aus *Gardenia jasminoides* Ellis forma *grandiflora* (Lour.) Makino (jap. Name Kutzinashi) isoliert wurden¹⁾. Kürzlich berichteten Endo und Taguchi²⁾ weiter über die Isolierung des ersten Iridoidglucosids, des Genipingentiobiosids (III), aus der Frucht (Shanzhi-i, 山 梔子) dieser Pflanze. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Struktur des Shanzhisids, eines neuen Iridoidglucosids, das neben den oben erwähnten drei Glucosiden und dem Deacetylasperulosidsäure-methylester³⁾ (IV), $C_{17}H_{24}O_{11} \cdot H_2O$, vom Schmp. 129-131,5° in sehr kleiner Menge aus der Frucht der *Gardenia*-Pflanze isoliert wurde.

Shanzhisid (V), $C_{16}H_{24}O_{11} \cdot H_2O$, stellt ein weisses Pulver vom Schmp. 82-90° sowie $(\alpha)_D - 81,7^\circ$ (ÄtOH) dar, das im UV Absorption bei 229 nm ($\log \epsilon$ 4,04) und im IR Banden bei 3600-3200, 1650, 1510 cm^{-1} zeigt. Es weist weiter im NMR-Spektrum (D_2O) Signale bei τ 2,88 (s, H-3), 4,47 (d, $J = 2,0$ Hz, H-1), 5,25 (d, $J = 7,0$ Hz, H-1'), 6,10-6,25 (m, H-6) und 8,72 (s, H_3 -10) auf. Dieses Glucosid zeigt weiterhin bei Erwärmung mit Mineralsäure rötlichviolette Färbung. V lieferte bei der Acetylierung mit Ac_2O /Pyridin auf übliche Weise das Pentaacetat (VI) ($C_{26}H_{34}O_{16}$; Schmp. 111-112°; $(\alpha)_D - 82,4^\circ$ (ÄtOH); NMR ($CDCl_3$): τ 2,54 (d, $J = 1,0$ Hz, H-3), 4,55 (d, $J = 3,5$ Hz, H-1), 7,95-8,05 ($5 \times OCOCH_3$), 8,65 (s, H_3 -10)) und Hexaacetat (VII) ($C_{28}H_{36}O_{17}$; Schmp. 179-181°; $(\alpha)_D - 115^\circ$ (ÄtOH); NMR ($CDCl_3$): τ 2,72 (s, H-3), 4,07 (s, H-1), 7,89-8,10 ($6 \times OCOCH_3$), 8,50 (s, H_3 -10)). VI und VII ergaben weiter durch Einwirkung von Diazomethan jeweils den Methylester (VIII), $C_{27}H_{36}O_{16}$, vom Schmp. 178-179° und $(\alpha)_D - 105,5^\circ$ (ÄtOH) und den Methylester (IX), $C_{29}H_{38}O_{17}$, vom Schmp. 183-184,5° und $(\alpha)_D - 142^\circ$ (ÄtOH). Wasser-

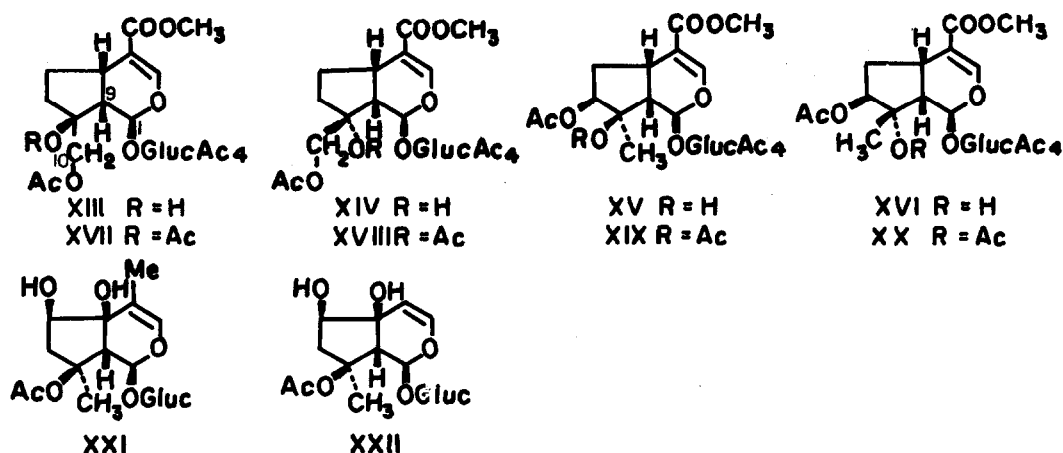
abspaltung aus VIII mittels $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$ führte zu der Verbindung (X), $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$, vom Schmp. $147-148^\circ$ und $[\alpha]_D - 100^\circ$ (ÄtOH). Im NMR-Spektrum von X tritt das Signal der Vinylmethylgruppe an C-8 bei τ 8,16 und dementsprechend das Multiplett des olefinischen Protons an C-7 bei τ 4,40 auf. Die katalytische Hydrierung von X über Pd-Kohle in Essigsäure ergab weiterhin das 7-Desoxyloganin-tetraacetat (= Bidesoxydihydrodeacetylasperulosidsäure-methylester-tetraacetat)^{4),5)} (XI). Somit wurde das Grundgerüst des Shanzhisids (V) charakterisiert.



Die Tatsache, dass dieses Glucosid das Penta- sowie das Hexaacetat lieferte, besagt, dass es im Agluconteil zwei -- und zwar auch im Hinblick auf NMR-Daten eine sek. und eine tert. -- Hydroxylgruppen enthält. Die Entstehung des Wasserabspaltungsprodukts (X) sowie die zwei Dublette im NMR-Spektrum von VI, die von dem Proton jeweils an C-1 und an C-3 herrühren, sind mit dem Vorliegen der tert. Hydroxylgruppe an C-8 gut verständlich. Das Multiplett des Protons an C-7 im NMR-Spektrum der Verbindung X ist weiter durch das Vorhandensein der sek. Hydroxylgruppe an C-6 erklärbar.

Somit war noch die Konfiguration an den Zentren 6 und 8 des Shanzhisids (V) abzuklären, da die Konfiguration an den restlichen asym. Zentren schon durch dessen Überführung in die Verbindung (XI) bewiesen wurde. Das Zentrum 6 wurde durch Doppelresonanzversuche von VIII als β -konfiguriert definiert, da dabei bewiesen wurde, dass das Proton an C-6 (bei τ 4,85) und das an C-5 (bei τ 8,38) mit einem J-Wert von 2,0 Hz koppeln, während das letztere seinerseits mit dem Proton an C-3 und C-9 jeweils mit $J_{3,5}$ von 1,0 Hz sowie $J_{9,5}$ von 9,0 Hz gekoppelt erscheint. Diese Charakterisierung wurde schliesslich durch Identifizierung von X als ein Hydrogenolyseprodukt des stereochemisch definierten Scandosid-methylester-hexaacetats⁵⁾ (XII) eindeutig bewiesen.

Die Konfiguration an C-8 wurde weiter aus dem Vergleich des NMR-Spektrums des Shanzhisid-methylester-hexaacetats (IX) mit den Spektren des Dihydro-



Tab. 1 NMR-Signale der Protonen an C-1 und C-9 der Verbindungen IX, XVII, XVIII, XIX und XX

Verbindung	H-1	H-9
IX	τ 4,10, d, J = 1,5 Hz	τ 6,93
XVII	τ 4,26, d, J = 3,0 Hz	τ 7,25
XVIII	τ 4,40, d, J = 2,0 Hz	τ 7,48
XIX	τ 4,17, d, J = 2,5 Hz	τ 7,12
XX	τ 4,43, d, J = 2,0 Hz	τ 7,42

gardenosid-hexaacetats (XVII), des Dihydromonotropein-methylester-hexaacetats (XVIII) und der Verbindungen (XIX) sowie (XX) gefolgert, die jeweils durch Acetylierung mittels $\text{Ac}_2\text{O}/\text{BF}_3$ aus dem Dihydrogardenosid-pentaacetat¹⁾ (XVI), dem Dihydromonotropein-methylester-pentaacetat⁶⁾ (XIV) und den Verbindungen (XV) sowie (XVI)⁷⁾ erhalten wurden. So ist aus Tab. 1 leicht ersichtlich, dass die Signale der Protonen an C-1 und C-9 von IX wie bei den Verbindungen (XVII) und (XIX), die die β -konfigurierte Acetoxygruppe an C-8 tragen, gegenüber denen der entsprechenden Protonen der Verbindungen (XVIII) und (XX), die die Acetoxygruppe inverser Konfiguration tragen, in tieferen Feldern auftreten. Diese Verschiebung nach den tieferen Feldern ist auch bei Lamiosid (XXI) und Acetylharpagid (XXII)⁸⁾, die auch die β -orientierte Acetoxygruppe an C-8 besitzen, zu beobachten. Daher dürfte man wohl der Acyloxygruppe am C-8 von IX β -Konfiguration zuweisen müssen.

Auf Grund der obigen Resultate wird dem Shanzhisid die Struktur V zugeteilt.

LITERATUR UND ANMERKUNG

- 1) H. Inouye, S. Saito, H. Taguchi und T. Endo, Tetrahedron Letters, 1969, 2347.
- 2) T. Endo und H. Taguchi, Chem. & Pharm. Bull., 18, 1066 (1970).
- 3) Vgl., H. Inouye, M. Okigawa und N. Shimokawa, Ibid., 17, 1949 (1969).
- 4) H. Inouye, S. Inouye, N. Shimokawa und M. Okigawa, Tetrahedron Letters, 1968, 683.
- 5) H. Inouye, S. Inouye, N. Shimokawa und M. Okigawa, Chem. & Pharm. Bull., 17, 1942 (1969).
- 6) H. Inouye, T. Arai und Y. Miyoshi, Ibid., 12, 888 (1964).
- 7) Die Verbindungen (XV) und (XVI) wurden auf dem Weg der Überführung des Asperulosids in Loganin erhalten. Vgl. dazu, H. Inouye, T. Yoshida, S. Tobita und M. Okigawa, Tetrahedron, 26, (1970) im Druck.
- 8) J. M. Bobbitt und K.-P. Segebarth, in A. R. Battersby und W. I. Taylor, Cyclopentanoid Terpene Derivatives, Marcel Dekker, New York (1969), 106.