Verbascosid und Isoverbascosid aus *Paulownia tomentosa* Steud.

Verbascoside and Isoverbascoside from *Paulownia Tomentosa* Steud

Gerhard Schilling*, Michael Hügel und Walter Mayer

Organisch Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **37b**, 1633–1635 (1982); eingegangen am 19. Juli 1982

Paulownia tomentosa Steud., Caffeoylglycoside, Verbascoside

The structure of verbascoside and isoverbascoside, isolated from the leaves of *Paulownia tomentosa* Steud. have been determined by NMR spectroscopy and partially hydrolysis to be β -(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl-O- α -1-rhamnosyl(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-(4-O-caffeoyl)-glucopyranoside (1) and β -(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl-O- α -L-rhamnosyl(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-(6-O-caffeoyl)-glucopyranoside (2).

Einleitung

Verbascosid (1) wurde erstmals 1963 aus *Verbascum sinuatum* L. isoliert [1]. Die Struktur wurde von L. Birkhofer *et al.* [2] ermittelt, der diese Substanz aus *Syringa vulgaris* gewonnen hatte. Inzwischen wurde 1 auch in *Conandron ramoidioides* [3], *Clerodendron myricoides* [4] und *Orobancha rapum-genistae* [5] aufgefunden. Detaillierte ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen [5] bestätigen die früheren Feststellungen [2] zur Struktur von Verbascosid und haben zur Strukturaufklärung verwandter Verbindungen geführt [6].

Ergebnisse und Diskussion

Wir haben nun Verbascosid (1) aus den frischen Blättern von *Paulownia tomentosa* Steud. isoliert [7]. Außerdem wurde in geringerer Menge eine weitere, zu 1 isomere Verbindung 2 erhalten, die sich als das mit OH-6 der Glucose veresterte Kaffeesäureglycosid erwies. 2 liegt tatsächlich im Blatt vor wie die Chromatographie unmittelbar nach Ernte des Materials beweist. Die Acylwanderung von OH-4 nach OH-6 der Glucose läßt sich sehr leicht in alkalischer Lösung nachvollziehen und wurde auch früher schon beobachtet [2]. 1 und 2 liefern mit Acetanhydrid/Pyridin leicht die entsprechenden Nonaacetate. Mit Diazomethan wird aus 1 nicht das gewünschte Tetramethylderivat erhalten, vielmehr isoliert man neben großen Mengen an Nebenprodukten lediglich einen Trimethylether, bei dem wahrscheinlich eine der beiden OH-Gruppen der Kaffeesäure frei blieb. Mit Diazomethan sind Umesterungen möglich, und

auch die Doppelbindung der Kaffeesäure mag zu weiteren Nebenreaktionen Anlaß geben. Auch mit Iodmethan und K_2CO_3 , BaO oder Ag_2O in wasserfreiem Aceton konnte die gewünschte Verbindung nicht erhalten werden: die isolierte Substanz erwies sich als der Tetramethylether von 2.

Besser gelingen partielle Hydrolysen mit 1 (Abb. 1). Dabei werden in saurem Medium die Rhamnosefreie Verbindung 3 erhalten. Längere Einwirkung von Säure führt schließlich zur totalen Hydrolyse. In alkalischer Lösung geht 1 zunächst fast quantitativ in 2 über; erst daraus entsteht das Kaffeesäurefreie Bruchstück 4.

Abb. 1. Isomerisierung und partielle Hydrolyse von 1.

4 läßt sich ohne Schwierigkeit in das Dimethyl-derivat überführen und liefert korrekte Analysen und Spektren. Aus dem Vergleich der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **1** mit **2** sowie von **1** mit **3** und **4** lassen sich bei Berücksichtigung der auftretenden Effekte – Acetylierungs- und Alkylierungsverschiebung – eindeutig die Strukturen für **1** und **2**, insbesondere die Veresterungsstellen mit der Kaffeesäure ermitteln (Tab. I).

Verbindung **2** zeigt verglichen mit **4** bis auf die chemischen Verschiebungen für C-5 und C-6 praktisch gleiche Werte für die übrigen zehn Zuckeratome. Die Tieffeldverschiebung für C-6 mit 63,34 gegenüber 61,02 ppm sowie die Hochfeldverschiebung für C-5 von 76,66 nach 73,72 ppm beweist zweifelsfrei, daß nun OH-6 der Glucose mit Kaffeesäure verestert ist. In allen übrigen Verknüpfungsstellen stimmt **2** mit **1** überein.

Tab. I. ^{13}C -Chemische Verschiebungen für **1–4** in DMSO- d_6 bei 20 MHz, interner Standard TMS.

	1	2	3	4
Glucose				
C-1	102,50	102,50	102,75	102,50
C-2	74,45	74,01	74,58	74,01
C-3	79,05	81,11	74,06	81,81
C-4	69,14	68,07	71,51	68,13
C-5	74,45	73,72	73,58	76,66
C-6	60,71	63,34	60,83	61,02
Rhamnose				
C-1'	101,12	100,54		100,58
C-2'	70,41	70,55		70,59
C-3'	70,41	70,55		70,59
C-4'	71,68	72,11		72,13
C-5'	68,64	68,53		68,63
C-6'	18,02	17,75		17,76
Kaffeesäure				
C=O	165,61	166,41	165,81	
	148,36	148,33	148,33	
	145,49	145,49	145,51	
	144,91	145,16	145,18	
	125,50	125,48	125,49	
	121,31	121,28	121,21	
	115,75	115,76	115,75	
	114,64	114,82	114,83	
	113,62	113,86	113,99	
β -(3,4-Dihydroxyphenyl)-ethanol				
	144,89	144,89	144,90	144,91
	143,46	143,42	143,45	144,44
	129,16	129,21	129,18	129,28
	119,48	119,43	119,45	119,50
	116,26	116,25	116,24	116,27
	70,16	70,07	69,92	69,92
	34,92	35,05	35,02	35,02

Beschreibung der Versuche

Zur präparativen Trennung wurde Cellulosepulver MN 2100 (Macherey, Nagel & Co.) und als Elutionsmittel $1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Essigsäure (L1) benutzt. Zur Dünnschichtchromatographie dienten Fertigfolien f 1440 der Fa. Schleicher & Schüll, als weitere Laufmittel L2: *n*-Butanol/Eisessig/Wasser 4:5:1, organische Phase, L3: *tert*-Butanol/Eisessig/Wasser 6:1:6.

Die optischen Drehwerte wurden mit einem Perkin-Ellmer-141-Polarimeter, die ^{13}C -NMR-Spektren mit einem CFT-20-Spektrometer der Fa. Varian angefertigt.

Isolierung von 1 und 2: 1 kg frische Blätter von *Paulownia tomentosa* Steud. werden fein zerschnitten und 4 d mit Aceton behandelt. Der Extrakt wird i. Vak. eingengt und der Rückstand zur Entfernung von Chlorophyll und Wachsen über Cellulose filtriert. Nach Chromatographie mit L1 erhält man nach Einengen der Fraktionen vom R_f 0,65 (L1) 8,8 g **1** als schwach gelbes Pulver. R_f (L2): 0,59. $[\alpha]_{589}^{20} = -63,2$ (H_2O , $c = 1,15$) bzw. $[\alpha]_{589}^{20} = -84,9$ (CH_3OH , $c = 1,15$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (642,62)

Ber. C 54,20 H 5,96.

Gef. C 54,40 H 6,14.

Nach Einengen der Fraktionen vom R_f (L1) 0,41 wurden 2,0 g **2** als schwach gelbes Pulver erhalten. R_f (L3): 0,83. $[\alpha]_{589} = -51,8^\circ$ (CH_3OH , $c = 1,00$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (642,62)

Ber. C 54,20 H 5,96.

Gef. C 53,91 H 5,97.

3: 3,5 g **1** werden in 50 ml L1 gelöst und 20 h unter Rückfluß erhitzt. **3** liegt zu diesem Zeitpunkt in seiner größten Konzentration vor. Nach Einengen wird der Rückstand an Cellulose getrennt. Man erhält 700 mg **3** als schwach gelbes Pulver; R_f (L1): 0,53, $[\alpha]_{589}^{20} = -33,4^\circ$ (Aceton, $c = 0,91$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (478,45)

Ber. C 55,64 H 5,68.

Gef. C 55,47 H 5,95.

4: 8 g **2** werden in 150 ml Natronlauge ($c = 1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und unter Stickstoff 10 h bei Raumtemperatur gehalten. Nach Neutralisieren mit stark saurem Ionenaustauscher (Merck I) und Einengen kristallisiert Kaffeesäure aus, Reste werden mit Ether extrahiert. Das in Lösung verbliebene **4** wird zur Reinigung an Cellulose getrennt. Man erhält 4,95 g **4** vom R_f 0,83 (L1) bzw. 0,44 (L2) als weißes Pulver und $[\alpha]_{589}^{20} = -60,4^\circ$ (CH_3OH , $c = 1,24$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (471,46)

Ber. C 50,96 H 6,63.

Gef. C 50,70 H 6,72.

Isomerisierung von 1 zu 2: 10 g **1** werden in 150 ml Natronlauge ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gehalten. Dann wird mit stark saurem Ionenaustauscher (Merckl) neutralisiert, eingengt und an Cellulose chromatographiert. Man erhält 9,1 g **2**, das in allen Eigenschaften mit dem isolierten Produkt übereinstimmt.

tauscher (Merckl) neutralisiert, eingengt und an Cellulose chromatographiert. Man erhält 9,1 g **2**, das in allen Eigenschaften mit dem isolierten Produkt übereinstimmt.

-
- [1] M. L. Scarpatti und D. Monache, *Ann. Chim.* **53**, 356 (1963).
[2] L. Birkofer, C. Kaiser und U. Thomas, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1051 (1968).
[3] G. Nonaka und I. Nishioka, *Phytochemistry* **16**, 1265 (1977).
[4] R. Copper, P. H. Solomon, I. Kubo, I. Nakanishi,

- J. N. Shoolery und J. L. Occolowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7953 (1980).
[5] C. Andray, R. Wylde, C. Laffite, G. Privat und F. Winternitz, *Phytochemistry* **21**, 1123 (1982).
[6] H. Becker, W. C. Hsieh, R. Wylde, C. Laffite und C. Andary, *Z. Naturforsch.* **37c**, 351 (1982).
[7] M. Hügel, Dissertation Univ. Heidelberg 1976.