

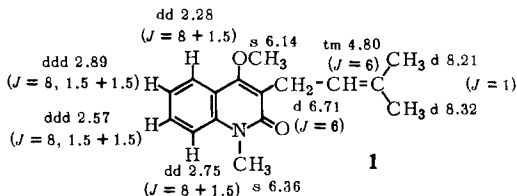
Ferdinand Bohlmann und V. S. Bhaskar Rao

## Notiz über die Struktur und Synthese eines neuen Chinolons aus *Ailanthus giraldii* Dode

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

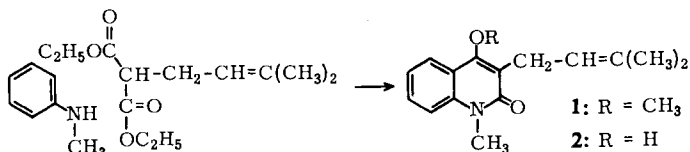
(Eingegangen am 4. November 1968)

Die in Indien heimische *Rutaceae*-Art *Ailanthus giraldii* enthält, wie viele andere Vertreter dieser Familie, mehrere Substanzen mit relativ langwelliger UV-Absorption. Aus der zur Verfügung stehenden kleinen Wurzelmenge konnte der Hauptinhaltsstoff isoliert werden. Die spektralen Daten lassen vermuten, daß es sich um das Chinolon **1** handelt:



Bemerkenswert im Massenspektrum von **1** ist der durch Abspaltung von  $C_3H_6$  entstehende Basispeak  $m/e$  215.

Obwohl alle Daten gut mit der Struktur **1** im Einklang stehen, war eine Bestätigung durch Synthese notwendig. Nach der Methode von Clarke und Grundon<sup>1)</sup> lassen sich derartige Chinolone aus substituierten Anilinen durch Kondensation mit alkylierten Malonestern darstellen. Ausgehend von Methylanilin erhält man durch Umsetzung mit [3.3-Dimethylallyl]-malonester das Chinolon **2**, das mit Diazomethan in das Methoxyderivat übergeführt werden kann. Die so erhaltene Verbindung ist in allen Eigenschaften identisch mit dem Naturstoff.



V. S. Bhaskar Rao dankt dem Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

### Beschreibung der Versuche

*Isolierung von 1 aus den Wurzeln von Ailanthus giraldii Dode:* 15 g lufttrockene Wurzeln wurden zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 1) extrahiert. Der Extrakt wurde zunächst an  $Al_2O_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer) chromatographiert und die mit Äther/Petroläther (1 : 1) eluierte Fraktion durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF 254 (Äther/Petroläther 1 : 1) weiter aufgetrennt. Die polarere Zone enthielt 8 mg **1**.

<sup>1)</sup> E. A. Clarke und M. F. Grundon, J. chem. Soc. [London] **1964**, 438.

*4-Methoxy-1-methyl-3-[3,3-dimethyl-allyl]-chinolon-(2)* (**1**): Farbloses Öl, Sdp.<sub>0,01</sub> 130°. UV (in Äther):  $\lambda_{\max}$  343.5, 329, 316.5, 279.5, 269.5 m $\mu$ . ( $\epsilon = 5100, 7200, 5400, 6700, 6900$ ). IR (in CCl<sub>4</sub>):  $\delta$ -Lactam 1650/cm. M<sup>+</sup> *m/e* 257.140, ber. für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> 257.142

*Synthese von 1*: 5.35 g *Methylanilin* und 11.4 g [*3,3-Dimethyl-allyl*]-malonsäure-diäthylester in 50 ccm Diphenyläther erhitzte man 5 Stdn. zum Sieden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographierte man den Rückstand an SiO<sub>2</sub>. Äther eluierte **2**, Ausb. 20%, Schmp. 216°.

2.43 g **2** suspendierte man in 10 ccm Äther und versetzte mit überschüss. äther. *Diazomethan*-Lösung. Nach 1 stdg. Rühren wurde eingedampft und der Rückstand an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Äther/Petroläther (1 : 4) eluierte **1**, farbloses Öl, Sdp.<sub>0,01</sub> 130°, Ausb. 85%.

UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen überein mit denen des Naturstoffs.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (257.1) Ber. C 74.70 H 7.39 N 5.45 Gef. C 74.53 H 7.52 N 5.41

[503/68]

---