

ZUR STRUKTUR UND STEREOCHEMIE DES CLIVOJULINS AUS  
CLIVIA MINIATA REGEL\*

Werner Döpke und Sial Ali Roshan

Sektion Chemie, Humboldt- Universität zu Berlin, DDR

Abstract - The structure, stereochemistry and fragmentation of the new alkaloid Clivojuline is described.

Die Amaryllidaceen sind eine mit den Liliaceen nahe verwandte Familie monocotyle Pflanzen aus der Ordnung der Liliiflorae, die nach der botanischen Systematik im allgemeinen in vier Unterfamilien aufgegliedert wird, und von denen die der Amaryllidoideen- oder Amaryllidaceen im eigentlichen Sinne mit unge fähr 55 Gattungen die umfangreichste darstellt. Zu dieser Unterfamilie zählt als typische Alkaloidpflanze auch *Clivia miniata* Regel. Im Verlauf unserer Untersuchungen über die basischen Inhaltsstoffe von Amaryllidaceen hatten wir eine größere Menge Pflanzenmaterial zur Verfügung und konnten bei der wiederholten Chromatographie der Restbasenanteile an  $Al_2O_3$  (basisch) Clivimin, Clivonin, Miniatin, Hippeastrin, Clivatin und Lycorin isolieren. Bei der anschließenden präparativen Schichtchromatographie der Clivimin/ Clivonin-Mischfraktionen gelang es ein weiteres Alkaloid abzutrennen, das aus Aceton in feinen Nadeln kristallisierte, und bei  $130-5^{\circ}C$  unter Zersetzung schmolz.

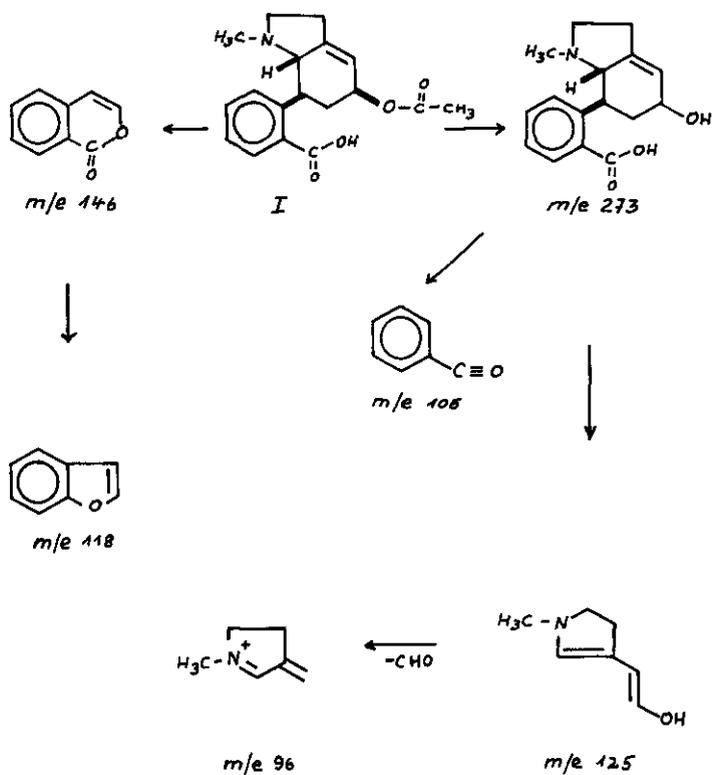
Dieses Alkaloid  $C_{18}H_{21}NO_4$ , für das wir den Namen Clivojulin vorschlagen, ist eine rechtsdrehende Base  $[\alpha]_{546}^{20} = +25^{\circ}(c=0,1$  Chloroform). deren IR Spektrum (KBr) bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  die konjugierte Carbonylgruppe einer aromatischen Carbonsäuregruppierung aufweist. Die gleichfalls starken Banden bei  $1610$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  sowie vor allem eine intensive Bande bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  gehören einem aromatischen Ringsystem und die Bande bei  $3440\text{ cm}^{-1}$  zu einer Hydroxygruppe.

Das  $^1H$ -NMR Spektrum (80MHz) zeigt Signale bei  $\delta = 2,52(NCH_3)$ ,  $2,40(C-CH_3)$ ,  $8,08-7,52$  (4 aromatische Protonen) und  $11,50$  ppm (OH einer Carboxylgruppe). Das Massenspektrum (70 eV) bestätigt die Molmasse 315 und damit die aus der Elementaranalyse abgeleitete Bruttozusammensetzung und weist in seiner übrigen Fragmentierung darauf hin, daß das neue Alkaloid sich von anderen Cliviaalkaloiden in der Grundstruktur bedeutend unterscheiden muß. Berücksichtigt man alle spektroskopisch ermit-

---

\*Herrn Prof. Dr. Tetsuji Kametani aus Anlag seines Ausscheidens aus dem Pharmaceutical Institute, Tohoku University gewidmet.

telten Details, so kann durch Kombination aller Spektren die im Schema angegebene Struktur (I) vorgeschlagen werden: Clivojulin ist damit ein Alkaloid, dem eine in Amaryllidaceen bisher unbekannte Grundstruktur zukommt und das als 1-Methyl-5-acetoxy-7-(2-Carboxy-phenyl)-2,3,5,6,7,7a-hexahydro-1H-indol benannt werden könnte. Setzt man diese Struktur als bewiesen voraus, so kann das Fragmentierungsverhalten des Clivojulins wie folgt interpretiert werden:



Die im Strukturvorschlag angegebene Stereochemie kann aus vergleichenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit 63 weiteren Amaryllidaceen-Alkaloiden im Sinne der voranstehenden Struktur abgeleitet werden (1-4)

Literatur

- 1 W.Döpke "Ergebnisse der Alkaloid-Chemie Akademie Verlag Berlin 1976
- 2 W.Döpke *Heterocycles* 6.551(1977)
- 3 W.Döpke, M.Bienert, J.A.Burlingame, H.J.Schnoes, P.W.Jeffs und F.Farrier *Tetrah.Letters* 451(1976)
- 4 H.J.Schnoes, D.H.Smith, J.A.Burlingame, P.W.Jeffs and W.Döpke *Tetrahedron* 24, 2825(1968)  
W.Döpke, S.A.Roshan unveröffentlicht

Received, 17th November, 1980