

CHROM. 3995

Über Alkaloide der Gattung Papaver

31. Mitteilung. Dünnschichtchromatographische Charakterisierung von Alkaloiden der Gattung Papaver*

Seit unserer früheren Mitteilung¹ über die chromatographische Charakterisierung von mehr als 50 Papaveralkaloiden vor etwa 3 Jahren sind weitere 32 Alkaloide aus verschiedenen Arten der Gattung Papaver isoliert worden. In der Mehrzahl handelt es sich dabei um neue und bisher nur in dieser Gattung aufgefundene Basen. Einige Verbindungen wurden schon früher isoliert oder nachgewiesen; ihre Strukturen wurden aber erst in letzter Zeit ermittelt.

In Anlehnung an unsere erste Publikation¹ wird im folgenden das dünnschichtchromatographische Verhalten der meisten neuen Basen in den von uns benutzten Standardsystemen S₁ [Kieselgel/Benzol-Aceton-Methanol (7:2:1)] und S₂ [Aluminiumoxid/Heptan-Chloroform-Äther (4:5:1)] beschrieben. Von einer Angabe von papierchromatographischen Daten haben wir diesmal abgesehen, da zahlreiche Basen, besonders die, die als Nebenalkaloide zu betrachten sind, nicht mit genügender Empfindlichkeit identifiziert werden können. Ausserdem wird die Dünnschichtchromatographie nunmehr in der Alkaloid-, speziell in der Mohnforschung fast ausnahmslos bevorzugt.

Neben den Standardsystemen haben wir in der Tabelle I, die auch das Vorkommen der einzelnen Alkaloide in den verschiedenen Papaverarten berücksichtigt, für die meisten Verbindungen weitere geeignete Systeme aufgeführt (S₃-S₁₈). Die Literaturangaben hinter den Alkaloiden beziehen sich auf die Strukturermittlung.

Experimentelles

Die Durchführung der Versuche mit den Standardsystemen S₁ und S₂ erfolgte wie früher angegeben¹. Die R_F-Werte sind als R_X-Werte berechnet und auf Rhoeadin bezogen (Kieselgel: R_F 0.57 ± 0.03; Aluminiumoxid: R_F 0.37 ± 0.03). Die Versuchsbedingungen für die Systeme S₃-S₁₈ können den angegebenen Arbeiten entnommen werden.

Standardsysteme

- S₁, Benzol-Aceton-Methanol (7:2:1) Kieselgel G Merck;
S₂, Heptan-Chloroform**-Äther (4:5:1) Aluminiumoxid G Merck.

Weitere Systeme

Kieselgel G Merck

- S₃, Benzol-Aceton-Äther-25 % Ammoniaklösung (4:6:1:0.3)⁶¹;
S₄, Benzol-Aceton-Methanol-Diäthylamin (7:2:1:0.1)³⁸;
S₅, Benzol-Äthylacetat-Diäthylamin (5:4:1)²⁰;
S₆, Benzol-Äthanol-konz. Ammoniaklösung (40:10:0.15)²⁰;
S₇, Benzol-Äthylacetat-Methanol (1:1:1)²⁸;

* 30. Mitteilung: siehe Lit. 3.

** Es wurde stets Handelsware (DAB 7) mit einem Äthanolgehalt von etwa 1 % verwendet.

TABELLE I
VORKOMMEN UND R_X - BZW. R_F -WERTE VON PAPAVERALKALOIDEN

Alkaloid	Vorkommen in Papaverarten*	R_X -Werte		R_F -Werte
		S_1	S_2	
<i>Rhoeadin/Papaverrubin-Alkaloide</i>				
N-Methyl-14-O-desmethylepiporphyroxin ²	$S_1^{2,3,4}$, A_4^3 , A_5^3 , A_6^3	1.10	0	0.88 (S_3); 0.84 (S_{12})
Alpinin ³	A_2^3, A_4^3, A_7^3	1.43	1.44	0.80 (S_3); 0.84 (S_{12})
O-Methylalpinigenin ⁵ (= Epialpinin ³)	$A_2^3, A_3^3, A_4^3, A_5^3, A_6^3, A_7^3, B^8$	1.50	1.44	0.74 (S_3); 0.65 (S_{12}); 0.16 (S_{16})
Alpinigenin ⁵ (= Base E ⁷)	$A_1^{10}, A_8^{11}, A_9^{12}, C_2^{9,13,14}, P_3^{15}, S_1^9$	1.19	0.41	0.60 (S_{11}); 0.45 (S_{12})
Papaverrubin C ⁹	$O_1^{16,17,18}$	1.05	0	0.75 (S_3); 0.81 (S_{12})
Papaverrubin F ¹⁶	$A_2^{3,4}, A_1^3, A_3^3, A_5^3, A_6^3, A_8^{11}$	0.65	0.54	0.87 (S_3); 0.75 (S_6); 0.17 (S_{16})
Papaverrubin G ⁴	$A_2^{3,4}, A_1^3, A_3^3, A_5^3, A_6^3, A_8^{11}$	1.14	1.05	0.06 (S_3); 0.40 (S_6)
Isorhoeagenin ¹⁹	C_3^{20}	1.30	0.47	—
Isorhoeagenin- α -D-glucosid ²¹ (= Alkaloid R-C ^{22,23})	$R^{22,23}$	—	—	—
<i>Isopavin-Alkaloide</i>				
Amurensin ^{24,25}	$A_2^3, A_3^6, A_4^6, A_5^6, A_6^6, A_7^6, A_8^6, N_1^{27,28}, N_3^{25}, N_5^6, N_6^6, P_4^6, P_6^6, P_8^6$	0.29	0.08	0.33 (S_3); 0.20 (S_{12})
Amurensinin ^{24,25}	$A_2^3, A_3^6, A_4^6, A_5^6, A_6^6, A_7^6, A_8^6, N_3^6, N_4^6, N_5^6, P_4^6, S_2^6$	0.41	0.56	0.52 (S_3); 0.68 (S_{12})
<i>Protoberberin- und Tetrahydroprotoberberin-Alkaloide</i>				
Isocorypalmin ²⁹	S_1^{30}	1.20	1.09	0.31 (S_{13})
Scoulerin ^{31,32}	S_1^{33}	0.95	0.14	—
Orcophilin (= Mecambritin) ³⁴	$A_1^{10}, A_2^3, A_3^3, A_4^3, A_5^3, A_6^3, A_7^3, A_8^3, A_9^3, A_{11}^{35}, B^3, N_3^6, N_5^6, O_1^{16,36}, O_2^{37}, P_3^{15}$	0.84	0.18	0.63 (S_3); 0.47 (S_{12})
Alborin ¹⁰	A_1^{10}	0.12	0	0.28 (S_8)
<i>Aporphin-, Proaborphin- und hydrierte Proaborphin-Alkaloide</i>				
Bracteolin ³⁸	B^{38}	0.28	0	0.19 (S_4); 0.09 (S_{14})
Homolincarisin ^{39,40}	$C_2^{13,14}$	0.42	0.08	0.25 (S_3); 0.14 (S_{11}); 0.40 (S_{15})
Glaziovin ⁴¹	$C_2^{13,14}$	0.39	0.27	0.39 (S_3); 0.48 (S_{11}); 0.65 (S_{15})
5-O-Desmethylnuciferin ⁴²	P_1^{42}	—	—	—
Isoboldin ^{43,44,45}	S_1^{46}	0.45	0	—
Amuronin ^{47,48}	$A_3^6, A_4^6, N_1^{47,49}, N_2^{48}$	0.61	0.57	0.36 (S_7); 0.62 (S_{17})
Amurolin ⁴⁷	N_1^{49}	0.34	0.22	0.28 (S_7)
Dihydroorientalinon ⁵⁰	O_2^{50}	—	—	—
Oreolin ^{18,51} (= Oridin ⁵³)	$O_1^{6,18,52,53}$	0.03	0	0.10 (S_3); 0.08 (S_{10})
N-Methyloreolin ^{18,51}	$O_1^{18,52}$	0.12	0	0.32 (S_3); 0.32 (S_{10}); 0.10 (S_{12})

Oxomuramin ^{29,54}	A ₃ ^{6,55} , A ₄ ^{6,55} , N ₂ ^{29,54}	0	0.21 (S ₁₁); 0.51 (S ₁₈)
Oxoprotopin ⁵⁵	A ₉ ⁵⁶ , H ⁵⁵	—	—
Oxocryptopin ⁵⁵	A ₉ ⁵⁶	—	—
Oreonon (= 1-Methoxy-13-oxoallocryptopin) ⁵⁵	O ₁ ^{6,55}	—	0.67 (S ₅); 0.28 (S ₉)

Benzylisochinin-Alkaloide

Latericin ⁵⁷	C ₁ ⁵⁸ , L ⁵⁸ , M ⁵⁶ , P ₂ ⁵⁶	0.08
Palaudin ⁵⁹	S ₁ ⁵⁹	0.88

Benzophenanthridin-Alkaloide

Oxysanguinarin ⁶⁰	A ₉ ⁶ , A ₃ ⁶ , A ₄ ⁶ , H ⁵⁵ , N ₃ ⁶ , N ₄ ⁶ , N ₅ ⁶ , O ₁ ⁶ , P ₄ ⁶ , S ₂ ⁶	0
------------------------------	---	---

* Abkürzungen der Arten:

- A₀ = *P. aculeatum* Thunb.
- A₁ = *P. alboroseum* Hulten
- A₂ = *P. alpinum* L. ssp. *alpinum*
- A₃ = *P. alpinum* L. ssp. *burseri* (Crantz) Fedde
- A₄ = *P. alpinum* L. ssp. *kernerii* (Hayek) Fedde
- A₅ = *P. alpinum* L. ssp. *rhaeticum* (Ler.) Mgf.
- A₆ = *P. alpinum* L. ssp. *sendtneri* (Kern.) Schinz et Keller
- A₇ = *P. alpinum* L. ssp. *tatricum* Nyár
- A₈ = *P. anomatum* Fedde
- A₉ = *P. atlanticum* Ball
- B = *P. bracteatum* Lindl.

- C₁ = *P. californicum* A. Gray
- C₂ = *P. caucasicum* Marsch.-Bieb.
- C₃ = *P. commutatum* Fisch. et May.
- H = *P. hispidum* Lam.
- L = *P. lateritium* C. Koch
- M = *P. monanthum* Trautv.
- N₁ = *P. nudicaule* var. *amurense* N. Busch
- N₂ = *P. nudicaule* var. *croceum* Ledeb.
- N₃ = *P. nudicaule* L. var. *leiocarpum* Turz.
- N₄ = *P. nudicaule* L. ssp. *rubro-aurantiacum* (DC.) Fedde

- N₅ = *P. nudicaule* L. ssp. *xanthopetalum* (Trautv.) Fedde
- O₁ = *P. oreophilum* Rupr.
- O₂ = *P. orientale* L.
- P₁ = *P. persicum* Lindl.
- P₂ = *P. pilosum* Sibth. et Smith
- P₃ = *P. pseudocanescens* M. Pop.
- P₄ = *P. pyrenaicum* (L.) Kern. ssp. *rhaeticum* (Ler.) Fedde
- R = *P. rhocas* L.
- S₁ = *P. somniferum* L.
- S₂ = *P. suaveolens* Lap.

- S₈, *n*-Butanol-Eisessig-Wasser (10:1:3)³;
 S₉, Cyclohexan-Diäthylamin (8:2)⁶;
 S₁₀, Methylenchlorid-Methanol (8:2)⁶¹.

Aluminiumoxid G Merck

- S₁₁, Chloroform;
 S₁₂, Chloroform-Heptan (9:1)³;
 S₁₃, Chloroform-Heptan (8:2)³⁰;
 S₁₄, Chloroform-Äther (1:1)³⁸;
 S₁₅, Chloroform-Methanol (99:1)⁶¹;
 S₁₆, Heptan-Chloroform-Äther (5:3:2)⁶¹.

Aluminiumoxid D VEB Chemiewerk Greiz-Dölau

- S₁₇, Benzol-Äthylacetat (1:1)²⁸;
 S₁₈, Benzol-Äthylacetat-Methanol (1:1:1)²⁸.

Dank

Der Autor dankt Frau I. LEHNHARDT für die experimentelle Mitarbeit bei den Untersuchungen sowie Herrn Prof. Dr. E. BROCHMANN-HANSEN, School of Pharmacy, University of California, San Francisco (U.S.A.), und Herrn Dozent Dr. W. DÖPKE, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, für die Überlassung einiger Alkaloide.

Sektion Chemie, Bereich Pharmazie,
 der Humboldt-Universität, Berlin (D.D.R.)

S. PFEIFER

- 1 S. PFEIFER, *J. Chromatog.*, 24 (1966) 364.
- 2 E. BROCHMANN-HANSEN, K. HIRAI, B. NIELSEN, S. PFEIFER, I. MANN UND L. KÜHN, *J. Pharm. Sci.*, 57 (1968) 30.
- 3 S. PFEIFER UND H. DÖHNERT, *Pharmazie*, 23 (1968) 585.
- 4 S. PFEIFER UND H. DÖHNERT, *Pharmazie*, 22 (1967) 343.
- 5 M. MATUROVÁ, H. POTĚŠILOVÁ, F. ŠANTAVÝ, A. D. CROSS, V. HANUŠ UND L. DOLEJŠ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 419.
- 6 M. MATUROVÁ, D. PAVLÁSKOVÁ UND F. ŠANTAVÝ, *Planta Med.*, 14 (1966) 22.
- 7 A. GUGGISBERG, M. HESSE, H. SCHMID, H. BÖHM, H. RÖNSCH UND K. MOTHE, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 621.
- 8 H. BÖHM, *Planta Med.*, 15 (1967) 215.
- 9 D. W. HUGHES, L. KÜHN UND S. PFEIFER, *J. Chem. Soc.*, (1967) 444.
- 10 S. PFEIFER UND D. THOMAS, *Pharmazie*, 22 (1967) 701.
- 11 S. PFEIFER UND D. THOMAS, *Pharmazie*, 22 (1967) 454.
- 12 S. PFEIFER UND D. THOMAS, *Pharmazie*, 21 (1966) 378.
- 13 L. KÜHN UND S. PFEIFER, *Pharmazie*, 22 (1967) 58.
- 14 S. PFEIFER UND L. KÜHN, *Pharmazie*, 23 (1968) 267.
- 15 S. PFEIFER UND D. THOMAS, unveröffentlicht.
- 16 I. MANN UND S. PFEIFER, *Pharmazie*, 21 (1966) 700.
- 17 S. PFEIFER UND S. K. BANERJEE, *Pharmazie*, 19 (1964) 286.
- 18 S. PFEIFER UND I. MANN, *Pharmazie*, 23 (1968) 82.
- 19 F. ŠANTAVÝ, M. MATUROVÁ, A. NĚMEČKOVÁ UND M. HORAK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3493; 25 (1960) 1901.
- 20 F. ŠANTAVÝ, J. HRBEK, JR. UND K. BLÁHA, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 4452.
- 21 A. NĚMEČKOVÁ, A. D. CROSS UND F. ŠANTAVÝ, *Naturwissenschaften*, 54 (1967) 45.
- 22 F. ŠANTAVÝ, A. NĚMEČKOVÁ UND H. POTĚŠILOVÁ, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 18 (1959) 457.
- 23 A. NĚMEČKOVÁ UND F. ŠANTAVÝ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 1210.
- 24 F. ŠANTAVÝ, M. MATUROVÁ UND L. HRUBAN, *Chem. Commun.*, (1966) 36, 144.

- 25 F. ŠANTAVÝ, L. HRUBAN UND M. MATUROVÁ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 4286.
- 26 M. MATUROVÁ, B. K. MOZA, J. SITAŘ UND F. ŠANTAVÝ, *Planta Med.*, 10 (1962) 345.
- 27 H.-G. BOIT UND H. FLENTJE, *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 180.
- 28 H. FLENTJE, *Dissertation*, Universität Berlin, 1966.
- 29 R. H. F. MANSKE, *Canad. J. Res.*, 17 B (1939) 89.
- 30 S. PFEIFER, *Pharmazie*, 21 (1966) 492.
- 31 R. H. F. MANSKE, *Canad. J. Res.*, 14 B (1936) 347.
- 32 J. GADAMER, E. SPÄTH UND E. MOSETTIG, *Arch. Pharm.*, 265 (1927) 675.
- 33 E. BROCHMANN-HANSEN UND B. NIELSEN, *Tetrahedron Letters*, (1966) 2261.
- 34 S. PFEIFER, I. MANN, L. DOLEJŠ, V. HANUŠ UND A. D. CROSS, *Tetrahedron Letters*, (1967) 83.
- 35 K. HEYDENREICH UND S. PFEIFER, *Pharmazie*, 21 (1966) 121.
- 36 S. PFEIFER UND I. MANN, *Pharmazie*, 19 (1964) 786.
- 37 V. PREININGER UND F. ŠANTAVÝ, *Acta Univ. Palackiana Olomuc., Fac. Med.*, (1966) 43.
- 38 K. HEYDENREICH UND S. PFEIFER, *Pharmazie*, 22 (1967) 124.
- 39 L. J. HAYNES UND K. I. STUART, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1784.
- 40 L. J. HAYNES, K. L. STUART, D. H. R. BARTON UND G. W. KIRBY, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 261.
- 41 G. GILBERT, M. E. A. GILBERT, M. M. DE OLIVEIRA, O. ROBEIRO, E. WENKERT, B. WICKBERG, U. HOLLSTEIN UND H. RAPOPORT, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 694.
- 42 V. PREININGER, J. APPELT, L. SLAVÍKOVÁ UND J. SLAVÍK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31 (1967) 2682.
- 43 H. CHIKAMATSU, M. TOMITA UND M. KOTAKE, *J. Chem. Soc. Japan*, 82 (1961) 1708.
- 44 R. TSCHESCHE, P. WELZEL UND G. LEGLER, *Tetrahedron Letters*, (1965) 445.
- 45 R. TSCHESCHE, P. WELZEL, R. MOLL UND G. LEGLER, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1435.
- 46 E. BROCHMANN-HANSEN, B. NIELSEN UND K. HIRAI, *J. Pharm. Sci.*, 56 (1967) 754.
- 47 H. FLENTJE, W. DÖPKE UND P. W. JEFFS, *Pharmazie*, 21 (1966) 379.
- 48 W. DÖPKE, H. FLENTJE UND P. W. JEFFS, *Tetrahedron*, 24 (1968) 2297.
- 49 H.-G. BOIT UND H. FLENTJE, *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 514.
- 50 A. R. BATTERSBY UND T. H. BROWN, *Chem. Commun.*, (1966) 170.
- 51 I. MANN UND S. PFEIFER, *Pharmazie*, 22 (1967) 124.
- 52 S. PFEIFER UND I. MANN, *Pharmazie*, 21 (1966) 251.
- 53 F. ŠANTAVÝ, UND M. MATUROVÁ, *Planta Med.*, 15 (1967) 311.
- 54 H. FLENTJE UND W. DÖPKE, *Pharmazie*, 21 (1966) 321.
- 55 M. MATUROVÁ, V. PREININGER UND F. ŠANTAVÝ, *Planta Med.*, 16 (1968) 121.
- 56 V. PREININGER, P. VACHA, B. ŠULA UND F. ŠANTAVÝ, *Planta Med.*, 10 (1962) 124.
- 57 V. PREININGER, A. D. CROSS UND F. ŠANTAVÝ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 3345.
- 58 F. ŠANTAVÝ, M. MATUROVÁ, A. NĚMEČKOVÁ, H.-B. SCHRÖTER, H. POTĚŠILOVÁ UND V. PREININGER, *Planta Med.*, 8 (1960) 167.
- 59 E. BROCHMANN-HANSEN UND K. HIRAI, *J. Pharm. Sci.*, 57 (1968) 940.
- 60 E. SPÄTH, F. SCHLEMMER, O. SCHENK UND A. GOMPP, *Chem. Ber.*, 70 (1937) 1677.
- 61 S. PFEIFER UND L. KÜHN, *Pharmazie*, 23 (1968) 199.

Eingegangen am 6. Februar 1969