

The presence of nitidine and 2,3-10,11-dimethylenedioxyprotopine in the root bark was indicated by TLC (3 systems) but they were not present in sufficient quantities for isolation. Chelerythrine chloride (13 mg) was isolated by the technique described for the stem bark.

**Chelerythrine.** Isolated as the chloride ( $C_{21}H_{18}O_4N^+Cl^-$ ), yellow needles m.p. 199–200° (EtOH–Et<sub>2</sub>O) (TLC, IR, m.m.p.);  $\lambda_{max}^{EtOH}$  227, 273, 281 (sh.), 320, 343 nm (log  $\epsilon$  4.25, 4.52, 4.46, 4.33, 4.14); Chelerythrine nitrate m.p. 234–236° (EtOH–2 N HNO<sub>3</sub>).

**Nitidine.** Isolated as the chloride and purified as the nitrate ( $C_{21}H_{18}O_4N^+NO_3^-$ ) green prisms m.p. 274° (EtOH–2N HNO<sub>3</sub>) (TLC, IR, m.m.p.),  $\lambda_{max}^{EtOH}$  231, 273, 281, 329 nm (log  $\epsilon$  4.35, 4.49, 4.48, 4.35).

**2,3-10,11-Dimethylenedioxyprotopine.** Isolated as the base. Found:  $M^+$  353.1254  $C_{20}H_{19}NO_3$  requires 353.1263, white prisms m.p. 205° (MeOH) (TLC, IR, PMR, m.m.p.),  $\lambda_{max}^{EtOH}$  290 nm (log  $\epsilon$  3.98).

**Acknowledgements**—We thank Dr. S. R. Johns, CSIRO, Melbourne, Australia for the supply of an authentic sample of 2,3-10,11-dimethylenedioxyprotopine and for a copy of the original deuterio-benzene PMR spectrum; Dr. R. G. Waigh for his assistance in interpreting the PMR spectrum; Mr. R. Kenyon of the Tropical Products Institute for arranging the supply of plant material and Miss R. J. McMillan for technical assistance.

**Key Word Index**—*Fagara vitiensis*; Rutaceae; chelerythrine; nitidine; 2,3-10,11-dimethylenedioxyprotopine.

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 1529 to 1530. Pergamon Press. Printed in England.

## RUTACULTIN UND RUTAMARIN-ALKOHOL AUS DEN WURZELN VON *RUTA GRAVEOLENS*\*

J. REISCH, K. SZENDREI, Zs. RÓZSA, I. NOVÁK und E. MINKER

Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (Westf.),  
Pharmakognostisches und Pharmakologisches Institut der Medizinischen Universität Szeged (Ungarn)

(Eingegangen 18 August 1971)

Nachdem 1967 mit dem Rutamarin (I,  $R=COCH_3$ ) erstmalig ein C3-1', 1'-dimethylallyl-substituiertes Cumarin aus *Ruta graveolens* isoliert werden konnte,<sup>1</sup> zeigte ein eingehenderes Studium der Inhaltsstoffe dieser Pflanze, daß besonders in den Wurzeln zahlreiche Vertreter dieses neuen Cumarin-Typs enthalten sind.<sup>2</sup> Bei den laufenden Untersuchungen konnten nun zwei weitere derartige Cumarine isoliert werden, über deren Vorkommen in den Wurzeln von *Ruta graveolens* u.W. nichts bekannt war. Eine dieser Verbindungen ist mit dem Rutamarin-Alkohol (I,  $R=H$ ) identisch, der bereits früher durch Verseifung des Rutamarins dargestellt werden konnte.<sup>1</sup> Unter dem Namen Chalepin wurde er als Inhaltsstoff der oberirdischen Teile von *Ruta chalepensis* L. beschrieben,<sup>3</sup> während das isomere Heliectin (*Heliecta longifoliata* Britt.) optisch inaktiv ist.<sup>4</sup> Das zweite neue Wurzel-Cumarin ist mit dem Rutacultin (II) identisch, welches von Steck *et al.*<sup>5</sup> in Gewebekulturen von *Ruta graveolens* aufgefunden wurde (vgl.<sup>6</sup>). Die Isolierung des Rutamarin-Alkohols und des

\* XXXIV. Mitt. "Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie". XXXIII Mitt.: J. REISCH, K. SZENDREI, I. NOVÁK, E. MINKER und Zs. RÓZSA, *Experientia*, **27**, 1005 (1971).

<sup>1</sup> J. REISCH, I. NOVÁK, K. SZENDREI und E. MINKER, *Acta Pharm. Suecica* **4**, 179 (1967).

<sup>2</sup> J. REISCH, K. SZENDREI, E. MINKER und I. NOVÁK, *Tetrahedron Letters* 4305 (1970).

<sup>3</sup> R. M. BROOKER, J. N. EBLE und N. A. STARKOWSKY, *Lloydia* **30**, 73 (1967).

<sup>4</sup> H. POZZI, E. SANCHEZ und J. COMIN, *Tetrahedron* **23**, 1129 (1967).

<sup>5</sup> W. STECK, B. K. BAILEY, J. P. SHYLUK und O. L. GAMBORG, *Phytochem.* **10**, 191 (1971).

<sup>6</sup> M. M. BALLANTYNE, P. H. MCCABE und R. D. H. MURRAY, *Tetrahedron* **27**, 871 (1971).

Rutacultins stützen die kürzlich mitgeteilten Vorstellungen über die Biosynthese der C3-substituierten Cumarine.<sup>2,7</sup>

### EXPERIMENTELLES

Eine ausführliche Beschreibung der bisher durchgeführten Isolationsarbeit soll im Zusammenhang an anderer Stelle erfolgen.<sup>8</sup> Rutamarin-Alkohol: Schmp. 165° (Benzol), 118–119° (Äthanol/Wasser)

| $\lambda$                                                                                                                                                                                                           | 589  | 578  | 546   | 436   | 405   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| $[\alpha]^{25}_D$                                                                                                                                                                                                   | +2,2 | +8,8 | +13,2 | +16,5 | +16,5 |
| (c = 1,82 CHCl <sub>3</sub> ). Rutacultin: Schmp. 104–105° (Methanol). $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ : 340–342, 295, 287 infl., 258 infl., 252, 232 nm. log $\epsilon$ : 4,10; 3,79; 3,75; 3,75; 3,79; 4,10. |      |      |       |       |       |

*Anerkennung*—Eine Probe authentischen rutacultin verdanken wir Herrn Professor Dr. E. Reinhard, Pharmakognostisches Institut der Universität Tübingen.

<sup>7</sup> K. SZENDREI, E. MINKER, I. NOVÁK und J. REISCH, *Herba Hungarica* 9, 33 (1970).

<sup>8</sup> K. SZENDREI *et al.*, *Herba Hungarica*, im Druck.

*Key Word Index*—*Ruta graveolens*; Rutaceae; rutacultin; rutamarin alcohol.

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, p. 1530. Pergamon Press. Printed in England.

### FURANOCOUMARINS FROM *PONCIRUS TRIFOLIATA* AND *PTELIA BALDWANII*

BORIS WEINSTEIN, ALAN R. CRAIG, LEONARD W. FULLER, JUNG-BU KANG  
and SCOTT A. MCBREEN

Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, Washington 98195, U.S.A.

(Received 9 October 1971)

*Plant. Poncirus trifoliata* and *Ptelia baldwanii*. *Source*. Collected near Teagu, Korea, and Concord, California, respectively, in the Fall of 1970. *Previous work*. Phytochemical screen on *P. trifoliata*.<sup>1</sup>

*Isolation*. Dried seeds (1.6 kg) of the former and dried stems (0.2 kg) of the latter were extracted with light petroleum (30–60°). Concentration and chromatography over an alumina (grade V) furnished imperatorin (*P. trifoliata*) and heraclenin (prangenin) (both plants). Compounds were identified by spectral methods and by direct comparison with authentic samples.

<sup>1</sup> L. K. WOO and H. S. KIM, *Yakhak Hoeji* 8, 35 (1964).

*Key Word Index*—*Poncirus trifoliata*; *Ptelia baldwanii*; Rutaceae; imperatorin; heraclenin.