

RUTACEAE

WEITERE ACRIDON-ALKALOIDE AUS *RUTA GRAVEOLENS**

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

Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms Universität, Münster/W., Pharmakognostisches Institut und Pharmakologisches Institut der Medizinischen Universität, Szeged, Ungarn

(Eingegangen 11 Januar 1972)

Neben dem Arborinin¹ und dem 1-Hydroxy-*N*-methylacridon² enthält *Ruta graveolens* Acridon-Alkaloide mit angular anelliertem Dihydrofuran-Ring I.³⁻⁵ Aus dem Wurzel-extrakt lassen sich zwei weitere Alkaloide dieses Typs isolieren, welchen nach ihren spek-tralen Daten die Strukturen Ia und Ib zukommen müssen.

UV- und IR-Spektren charakterisieren die beiden Alkaloide als Acridone.⁵ Im KMR-Spektrum ist Signal-Lage und -Form der aromatischen Protonen H2 und H5-H8 sowie der Methylenprotonen und des O-CH₂-R des Dihydrofuran-Ringes den früher be-schriebenen Alkaloiden dieses Typs entsprechend.^{3,5} Das Grundgerüst I wird durch das intensive Ion *m/e* 266 (80-100%) im Massenspektrum beider Naturstoffe bestätigt.³ Die Stellung der Methyläther-Gruppe in R beim Gravacridondiol-monomethyläther ergibt sich aus seinem Massenspektrum: Als Ionen in hoher Ausbeute treten nämlich M⁺ -45 sowie die Spitze MZ 45 (CH₂=O⁺-CH₃) auf.

TABELLE 1. δ-WERTE

Verbindung	H8	H5-H7	H2	N-CH ₃	Ar-CH ₂	O-CH ₂ -R	-CH ₃	-CH ₂ -OH	CH ₂ -OCH ₃
Ia (DMSO)	8,1dd	7,0-7,6m	6,1s	3,9s	ca. 3,6m	4,7tr	1,0s	ca. 3,5br,s	—
Ib (CCl ₄)	8,2dd	7,0-7,6m	6,05s	3,9s	3,6m	4,8tr	1,18s	3,5s	3,4s

R.15 und R.5 geben in äthanolischer Lösung mit Eisenchlorid-Lösung eine grüne Farbeing.

Über Methyläthergruppierungen in isoprenoiden Strukturelementen von Naturstoffen wurde bisher selten berichtet; innerhalb der Rutaceen konnten diese Partialstrukturen z.B. bei zwei Chinolon-2-Alkaloiden von *Ptelea trifoliata* gefunden werden.^{6,7}

* XXXVI Mitt.: "Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie". XXXV Mitt.:⁷.

¹ I. NOVÁK, G. BUZÁS, E. MINKER, M. KOLTAI und K. SZENDREI, *Pharmazie* **20**, 655 (1965).

² J. REISCH, K. SZENDREI, I. NOVÁK, E. MINKER und Zs. RÓZSA, *Experientia* **27**, 1005 (1971).

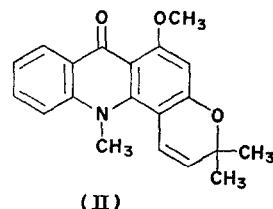
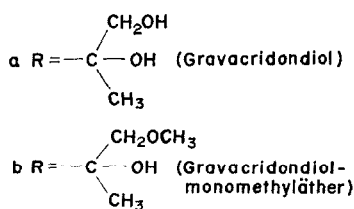
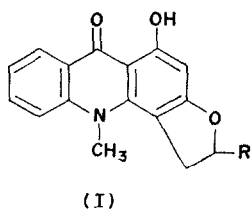
³ J. REISCH, K. SZENDREI, E. MINKER und I. NOVÁK, *Acta Pharm. Suecica* **4**, 265 (1967).

⁴ K. SZENDREI, J. REISCH, I. NOVÁK und E. MINKER, *Symposiumsbericht des 4. Intern. Symposiums, Bio-chemie und Physiologie der Alkaloide (Halle/Saale)* 25-28 Juni 1969, im Druck.

⁵ J. REISCH, K. SZENDREI, I. NOVÁK und E. MINKER, *Pharmazie*, im Druck.

⁶ J. REISCH, K. SZENDREI, V. PÁPAY, E. MINKER und I. NOVÁK, *Tetrahedron Letters* 1945 (1970).

⁷ J. REISCH, K. SZENDREI, I. NOVÁK, E. MINKER, J. KÖRÖSI und K. CSÉDŐ, *Tetrahedron Letters*, im 449 (1972).



Die Strukturen dieser beiden neuen Acridon-Alkaloide deuten darauf hin, daß in der Pflanzenzelle ähnliche Biotransformationen an den geminalen Methyl-Gruppen eintreten können, wie sie z.B. beim Metabolismus des Acronycins (II) im tierischen Organismus beobachtet wurden.⁸

EXPERIMENTELLE

Über die Isolierung der Acridon-Alkaloide aus *Ruta graveolens* wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.⁹ Gravacridondiol (Arbeitsbez. Rr 15) Schmp.: 224–227° (Zers.) (Aceton) C₁₉H₁₉O₅N (MG 341 m.s.). $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 390; 332; 300; 273; 264; 249; 227; 213 nm; log ϵ : 3,68; 3,86; 4,18; 4,55; 4,46; 4,40; 4,15; 4,16. IR, KBr $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3600–3200; 1640; 1600; 1575; 1550; 1500 cm⁻¹ Gravacridondiol-acetat Schmp.: 221–223° (Benzol).

Gravacridondiol-monomethyläther (Arbeitsbez. Rr 5) Schmp.: 219–221° (Äthylacetat) C₂₀H₂₁O₅N (MG 355 m.s.). $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 390; 332; 299; 272; 265; 249; 227; 213 nm; log ϵ : 3,78; 3,96; 4,33; 4,68; 4,59; 4,52; 4,22; 4,23. IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3600–3200; 1640; 1600; 1580; 1560; 1510 cm⁻¹.

⁸ H. R. SULLIVAN, R. E. BILLINGS, J. L. OCCOLOWITZ, H. E. BOAZ, F. J. MARSHALL und R. E. MCMAHON, *J. Med. Chem.* **13**, 904 (1970).

⁹ Zs. RÓZSA, Dissertation, Szeged (1972).

Key Word Index—*Ruta graveolens*; Rutaceae; acridone alkaloids; gravacridondiol; gravacridondiol monomethyl ether.

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 2122 to 2125. Pergamon Press Printed in England.

MONOCOTYLEDONAE

LILIACEAE

ANTHRAQUINONES OF *ASPHODELUS MICROCARPUS*

A. M. RIZK, F. M. HAMMOUDA and M. M. ABDEL-GAWAD

Pharmaceutical Sciences Laboratory, National Research Centre, Dokki, Cairo, Egypt

(Received 14 September 1971, in revised form 16 December 1971)

Several genera of the family Liliaceae viz. *Aloe*, *Bulbine*, *Asphodeline* were reported^{1,2} to contain anthraquinones. The only study of the anthraquinones of *Asphodelus* was that carried out by Oudtshoorn,¹ reporting the presence of chrysophanol and aloe-emodin in *A. albus* Willd.

¹ M. C. B. VAN RHEEDE VAN OUDTSCHOORN, *Phytochem.* **3**, 383 (1964).

² T. J. MCCARTHY, *Planta Med.* **17**, 1 (1969).