

7,8-METHYLENDIOXY-CHINOLIN-DERIVATE ALS NEBENALKALOIDE DER BLÜTEN VON *PTELEA TRIFOLIATA*

J. REISCH, J. KOROSI, 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

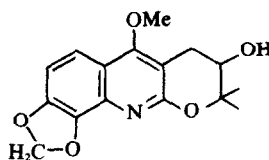
(Eingegangen 16 Mai 1975)

Key Word Index—*Ptelea trifoliata*, Rutaceae, quinoline alkaloids, lunidine, hydroxylunidonine

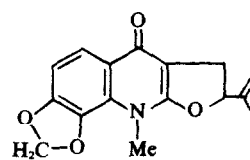
In früheren Publikationen haben wir über die Hauptbestandteile des komplexen Alkaloidgemisches aus den Blüten von *Ptelea trifoliata* berichtet[1-4]. Die bisher isolierten Alkaloide sind 6,8-Dimethoxy- (Ptelefolin, Ptelefolon) oder 7,8-Methylenedioxy-chinolin-Derivate (Ptelefolidin, Hydroxylunin, Hydroxylunidin). Zahlreiche Nebenalkaloide konnten damals nur nachgewiesen werden, da ihre Menge zur Isolierung nicht ausreichte. Bei einer Wiederholung des Versuchs mit einer größeren Quantität Blüten konnten aus dem mit Benzol extrahierbaren Substanzgemisch neben den bereits aus anderen Pflanzenteilen bekannten Inhaltsstoffen: Skimmianin, Ptelefolidin, Ptelefolidin-methyläther, Ptelefolin-methyläther, Pteleolin[3, 5] und einem Steringemisch vier weitere Alkaloide abgetrennt werden. Drei von ihnen erwiesen sich als neue 7,8-Methylenedioxy-chinolin-Derivate (1-3). Die Bestandteile eines schwer trennbaren Zweikomponenten-Gemisches (Arbeitsbez. Pt/39) konnten als Lunidin (4) und Ptelefolidin (5) identifiziert werden. Dadurch erhöht sich die Anzahl der aus den Blüten isolierbaren 7,8-Methylenedioxy-chinoline auf neun. Sie repräsentieren bezüglich der Struktur ihrer isoprenoiden Seitenkette eine fast vollständige biogenetische Reihe.

Lunidin wurde früher aus der Rinde von *Lunasia amara* Blanco var. *repanda* (Lauterb. et. K. Schum.) (Rutaceae) isoliert[6]. Es konnte

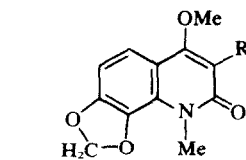
von uns [1] im Blattextrakt von *Ptelea trifoliata* nachgewiesen werden. Eine Abtrennung des Alkaloids in reiner Form aus diesem Extrakt gelang bisher nicht. Es ist auffällig, daß die Gattungen *Ptelea* und *Lunasia*, die nicht der gleichen Unterfamilie zugeordnet werden, so viele identischen Alkaloide synthetisieren. Im MS verhalten sich die neuen Alkaloide den vorgeschlagenen Strukturen entsprechend. Im Gegensatz zu den isomeren Dihydrofuran-Derivaten[8, 9] ist bei 1 die Fragmentierung zum Ion M^+-59 ohne Bedeutung (m/e 244 < 5%), dagegen fallen die Ionen M^+-71 bzw. M^+-72 in beträchtlichen Ausbeuten an. 2 stabilisiert sich unter Ausstoß von 15 ME zum stabilsten Ion 270.



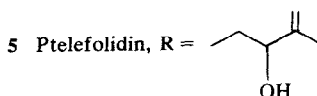
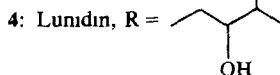
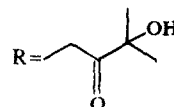
1 Pteleflorin (Pt/47)



2 Ptelefolidon (Pt/40)



3 Hydroxy-lunidonin (Pt/38)



* LIII. Mitt. "Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie" LII Mitt. J. Reisch, M. Gombos, K. Szendrei, und I. Novák, (1975) *Arch. Pharmaz.* im Druck

† Derzeitige Adresse Scientific and Technical Section United Nations, Narcotic Division, Genève.

Dieses auffällige Verhalten ist (zusammen mit den anderen spektralen Daten) ein wichtiges Indiz für das Vorliegen einer Isopropenyldihydrofuran-Partialstruktur [4, 7]. 3 schließlich zeigt in seinem Zerfall Parallelen zum Lunidonin [10] und verliert Me_2COH (10%) und $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}$ (100%).

EXPERIMENTELLES

1, 4 kg getrocknetes Pflanzenmaterial wurden bei Raumtemperatur erschöpfend mit MeOH perkoliert, der Extrakt auf 1, 4 l eingeeengt, mit dem gleichen Volumen H_2O verdünnt und in kleinen Anteilen mit insgesamt 9 l Benzol ausgeschüttelt. Nach Abdampfen der organischen Phase verblieben 65 g einer braungrüne, salbenartigen Masse, die an einer Al_2O_3 -Säule (Brockmann II Aktivität, neutral) chromatographiert wurde. Die Elution erfolgte mit Petroläther, Petroläther-Benzol und Benzol-EtOAc-Gemischen. Mit Petroläther-EtOAc (19:1) konnten folgende Alkaloide abgetrennt werden: Ptelefolidinmethyläther [Schmp. 134–6° (n-Hexan)]. Pteleolein (hellgelbes Öl) Ptelefolin-methyläther (farbloses Öl), Skimianin [Schmp. 179–80° (EtOH)] und Ptelefolidin [Schmp. 117–9° (n-Hexan)]. Alle genannten Alkaloide waren in DC, UV- und IR-Spektren identisch mit authentischen Proben. Sterin-Gemisch mit Benzol-EtOAc (19:1) eluierbar Schmp. 139–41° (Aceton).

Die Benzol-EtOAc (7:3) Fraktionen enthielten die Alkaloide: *Pteleflorin* (1) (Pt/47): Schmp. 93–6° (n-Hexan-Benzol) $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 327, 316, (265 inf.), 247 u. 227 nm; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH(H}^+ \text{)}}$: 332, (275 inf.) u. 252 nm $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 2900, 1640, 1605, 1580, 1510, 1475, 1440, 1405, 1380, 1355, 1270, 1130, 1060, 1035, 960 cm^{-1} . MS: 303 (M^+ , 100%), 285 (M^+ -18, 2%), 270 (M^+ -18-15, 10%), 232 (M^+ -71, 72%), 231 (M^+ -72, 20%). Alle anderen Fragment-Ionen <20% (vgl. [8, 9]).

Lunidin-Ptelefolidin-Gemisch (Pt/39) Schmp. 151–3° (n-Hexan-Aceton).

Ptelefolidon (2) (Pt/40) Schmp. 152–4° (n-Hexan-Aceton) $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: (325 inf.), 315 (295 inf.), (270 inf.), 247 u. 225 nm $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH(H}^+ \text{)}}$: (345 inf.), 332 (300 inf.), 252 u. 218 nm $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 2900, 1640, 1590, 1560, 1510, 1470, 1440, 1380, 1300, 1260, 1210, 1175, 1070, 1040, 930, 900, 760 cm^{-1} . NMR (DCCl_3 , δ ppm): 1.8 (3H br. s); 3.3 (3H m); 3.9 (3H s); 5.2 (2H m); 6.0 (2H s); 7.05 (1Hd, J 9 Hz) u. 8.04 (1Hd, J 9 Hz) Zuordnung vgl. [4] MS: 283 (M^+ , 60%), 270 (M^+ -15, 100%) vgl. [4, 7]), alle anderen Fragment-Ionen <30%.

Ptelefolon Schmp. 69–71° (n-Hexan- Me_2CO) in DC, UV- und IR-Spektren identisch mit auth. Ptelefolon

Hydroxy-Lunidonin (3) (Pt/38). Schmp. 202–5° (n-Hexan-Athylacetat) $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: (330 inf.), 317, 265 u. 220 nm $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3400, 2920, 1705, 1635, 1590, 1580, 1520, 1475 (usw.) 1060, 820, 760 cm^{-1} NMR (DCCl_3 , δ ppm): 1.5 (6H br. s); 2.7 (2H s); 3.7 (3H s); 3.9 (3H s); 6.2 (2H s); 6.8 (1Hd, J 9 Hz) u. 7.8 (1Hd, J 9 Hz). Zuordnung vgl. [6] MS: 333 (M^+ , 29%) 274 (M^+ -59, 10%) 246 (M^+ -87, 100%).

REFERENCES

1. Reisch, J., Szendrei, K., Minker, E., Novák I. und Papay, V. (1969) *Tetrahedron Letters* 3803
2. Novák, I., Szendrei, K., Papay, V., Minker, E. und Koltai, M. (1970) *Herba Hungarica* 9, 23
3. Reisch, J., Szendrei, K., Papay, V., Minker, E. und Novák, I. (1970) *Tetrahedron Letters* 1945
4. Reisch, J., Szendrei, K., Papay, V., Novák, I. und Minker, E. (1970) *Tetrahedron Letters* 3365.
5. Reisch, J., Szendrei, K., Novák, I., Minker, E., Körösi, J. und Csédo, K. (1972) *Tetrahedron Letters* 449.
6. Ruegger, A. und Stauffacher, D. (1963) *Helv. Chim. Acta* 46, 2329
7. Reisch, J., Szendrei, K., Novák, I. und Minker, E. (1974) *Acta Pharm. Hungarica* 44, 107.
8. Werny, F. und Scheuer, P. J. (1963) *Tetrahedron* 19, 1293.
9. Corral, R. A. und Orazi, O. O. (1965) *Tetrahedron* 21, 909.
10. Szendrei, K., Petz, M., Novák, I., Reisch, J., Bailey, H. E. und Bailey, V. L. (1974) *Herba Hungarica* 13, 49.

EIN NEUES CYANGLYKOSID AUS *HETERODENDRON OLEAEFOLIUM*

WINFRIED HÜBEL und ADOLF NAHRSTEDT

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Freiburg/Br., Germany

(Received 7 May 1975)

Key Word Index—*Heterodendron oleae-folium*, Sapindaceae, cyanogenic glucosides, 2-methylpropionitrile β -D-glucopyranoside, cardiospermin; dihydroacacipetalin

Über Cyanogenese der vegetativen Teile der Sapindaceen finden sich einige Hinweise in der Literatur [1]. Obwohl wahrscheinlich gemacht wurde, daß es sich um Glykoside handelt, wurde die chemische Natur der cyanogenen Verbindungen nicht geklärt [1]. Kürzlich berichtete

Seigler über ein neues cyanogenes Glykosid aus der Sapindacee *Cardiospermum hirsutum* [2], das auffallende strukturelle Ähnlichkeit mit den im Samenöl derselben Species vorkommenden Cyanolipiden aufweist [3]. Wir untersuchten Blätter und Zweigholz von *Heterodendron oleae-*