

CUMARINE UND CHINOLIN-ALKALOIDE AUS DER WURZELRINDE VON *PTELEA TRIFOLIATA**

J. REISCH, J. KÖRÖSI, 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 13 November 1974)

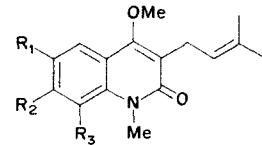
Key Word Index—*Ptelea trifoliata*; Rutaceae; coumarins; quinoline alkaloids; *N*-methylflindersine; 4,6,8-trimethoxy-3-(3',3'-dimethylallyl)-*N*-methylquinolone-(2).

Die Wurzelrinde von *Ptelea trifoliata* L. wurde schon mehrmals auf Alkaloide geprüft. Kowalska und Borkowski [1,2] Frolova *et al.* [3], sowie Mulvay und Zalewsky [4] gelang es mit Hilfe der traditionellen Basentrennung die Furochinoline Dictamnin, Maculosidin, Ptelein, Kokusaginin und Skimmianin zu isolieren, von denen Kokusaginin als Hauptalkaloid bezeichnet wurde [4]. Nach unseren Erfahrungen sind aber in allen Teilen der Pflanze überwiegend Chinolon-(2)- und Chinolon-(4)-Alkaloide enthalten [5-8], die während der Basentrennung nicht oder nur zum Teil in die Fraktion der tertiären Basen übergehen. Eine eingehende dc-Analyse der Wurzelrinde ergab dann auch, daß in ihrem Gesamtextrakt neben den Furochinolinen eine Reihe von Alkaloiden (und Cumarinen) vorkommen, die als Inhaltsstoffe der Wurzelrinde bisher unbekannt waren. Einige dieser Alkaloide dürften sogar in größeren Mengen vorhanden sein als das Kokusaginin. Für die Isolierung der Inhaltsstoffe wurde der Methanol-Extrakt mit Benzol ausgezogen und das so erhaltene Substanzgemisch säulenchromatographisch fraktioniert. Dabei konnten neben Auraptan, Imperatorin, Phelloptoterin sieben weitere neue Inhaltsstoffe (Pt/41-Pt/46 und Pt/49) isoliert werden.

In verhältnismäßig größeren Mengen enthält die Wurzelrinde ein Alkaloid (Pt/42) das—wie aus seinen spektralen Daten und dem Vergleich mit authentischem Material hervorgeht—*N*-

Methylflindersin ist. *N*-Methylflindersin wurde kürzlich in *Spathelia sorbifolia* (Rutaceae) erstmalig als Naturstoff nachgewiesen [9]. Dieses Alkaloid ist u. W. der erste *Ptelea*-Inhaltsstoff, in dessen Molekül die isoprenoide Seitenkette in Form eines Pyranringes enthalten ist.

Einem bisher unbekannten Alkaloid (Pt/46) kommt aufgrund der spektralen Daten die Struktur (1) zu. Da bei ihm die isoprenoide Seitenkette noch unverändert ist, stellt es ein wichtiges Anfangsglied in der Biosynthese-Reihe der 6,8-Dimethoxychinolin-Derivate aus *Ptelea trifoliata* (*Ptelefolin*, *Ptelefolinmethyläther*, *Ptelefolon* etc.) dar. Die in den folgenden Säulenfraktionen anfallende Substanz (Pt/45) erwies sich als *Ptelecortin* (2) welches bereits früher aus der Rinde der oberirdischen Teile der Pflanze gewonnen werden konnte [8]. Über die Strukturen der Substanzen Pt/41, 43, 44, 49 wird an anderer Stelle berichtet.



(1) $R_1 = R_3 = OMe$, $R_2 = H$

(2) $R_1 = OMe$, R_2 , $R_3 = O - CH_2 - O -$ *Ptelecortin*

EXPERIMENTELLES

Das Pflanzenmaterial (600 g) wurde zunächst mit Petroläther, dann mit MeOH perkoliert. Der Petroläther extrakt (Rückstand 115 g) enthält nur Spuren von Alkaloiden. Der MeOH extrakt wurde bis 600 g eingeengt, mit 600 ml H_2O verdünnt und in kleinen Anteilen mit insgesamt 2 l. Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der Benzollösung verblieben 19.5 g einer ölichen Masse, die auf einer Kieselgelsäule chromatographiert wurden.

* L. Mitt.: "Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie".
IL. Mitt.: Reisch, J., Khaled, S. A., Szendrei, K. und Novák, I. *Phytochemistry* (im Druck).

Die Elution erfolgte mit Petroläther, Petroläther-Dichlormethan, Dichlormethan und schließlich mit Dichlormethan-Aceton-Gemischen. *Aurapten*—mit CH_2Cl_2 eluiert, Schmp. 66–68° (MeOH). In DC, UV- und IR-Spektren identisch mit auth. *Aurapten*. *Imperatorin*—mit CH_2Cl_2 eluiert, Schmp. 101–102° (n-Hexan). In DC, UV- und IR-Spektren identisch mit auth. *Imperatorin*. *Phellopterin*—mit CH_2Cl_2 eluiert, Schmp. 101–103° (MeOH). In DC, UV- und IR-Spektren identisch mit auth. *Phellopterin*. *N-Methylflindersin* (*Pt*/42)—mit CH_2Cl_2 –Aceton (9:1) eluiert. Schmp. 83–85° (n-Hexan). In DC, UV-, IR- und KMR-Spektren identisch mit auth. *N-Methylflindersin* (hergestellt nach [10]). 4,6,8-Trimethoxy-3-(3',3'-dimethylallyl)-N-methylchinolon-(2) (1) (*Pt*/46) mit CH_2Cl_2 –Aceton (95:5) eluiert. Schmp. 69–71° (Petroläther). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 348, 295 infl., 283, 257, 237 nm; $\log \epsilon$: 3.76; 3.98; 4.07; 4.46; 4.60. IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 2960, 2850, 1640, 1620, 1580, 1480, 1465, 1450, 1370, 1270, 1200, 1060, 860 cm^{-1} . KMR: δ (CDCl_3 , TMS innerer Standard): 1.7, 1.9 (J 3 H *br.s.* =C(CH₃)₂; 3.4 (2 H *d* –CH₂–CH=); 3.95 (9 H *s* 3OMe); 3.97 (3 H *s* NCH₃); 5.3 (1 H *tr* –CH₂–CH=); 6.7 (1 H *d* H7); 6.9 (1 H *d* H5) ppm. MS: 317 (M^+ , 77%); 302 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%); 275 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$, 92%) (vgl. 8). *Ptelecortin* (2) (*Pt*/45)—mit Dichlormethan-Aceton (9:1) eluiert. Schmp. 122–124° (n-Hexan). In DC, UV und IR-Spektren identisch mit auth. *Ptelecortin*.

REFERENCES

1. Kowalska, M. (1963) *Acta Polon. Pharmac.* **20**, 458.
2. Kowalska, M. und Borkowski, B. (1966) *Acta Polon. Pharmac.* **23**, 295.
3. Frolova, V. I., Kusowkow, A. D. und Kibalchich, P. N. (1964) *Zh. Obsch. Khimii* **34**, 3499.
4. Mulvay, R. K. und Zalewsky, C. J. (1969) *Econ. Botany* **23**, 75.
5. Reisch, J., Szendrei, K., Minker, E., Novák, I. und Papay, V. (1969) *Tetrahedron Letters* 3806.
6. Reisch, J., Szendrei, K., Papay, V., Minker, E. und Novák, I. (1970) *Tetrahedron Letters* 1945.
7. Reisch, J., Szendrei, K., Papay, V., Novák, I. und Minker, E. (1970) *Tetrahedron Letters* 3365.
8. Reisch, J., Szendrei, K., Novák, I., Minker, E., Körösi, J. und Csedö, K. (1972) *Tetrahedron Letters* 449.
9. Adams, C. D., Taylor, D. R. und Warner, J. M. (1973) *Phytochemistry* **12**, 1359.
10. Brown, R. F. C., Hobbs, J. J., Hughes, G. K. und Ritchie, E. (1954) *Australian J. Chem.* **7**, 348.

Phytochemistry, 1975, Vol. 14, pp. 1679–1680. Pergamon Press. Printed in England.

NORCARPESTEROL AND A RELATED STEROL FROM *SOLANUM XANTHOCARPUM**

GENJIRO KUSANO and TSUNEMATSU TAKEMOTO

Pharmaceutical Institute, Tohoku University, Aobayama, Sendai, Japan

and

JOHN A. BEISLER and DAVID F. JOHNSON

National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases, National Institutes of Health, Bethesda, MD 20014, U.S.A.

(Received 13 December 1974)

Key Word Index—*Solanum xanthocarpum*; Solanaceae; steroids; norcarpesterol; 4 α -methyl-24 ζ -methylcholest-7-ene-3 β ,22 ζ -diol.

Plant and source. *Solanum xanthocarpum*. The plant material was supplied by Dr. Quentin Johnnes, New Crops Research Branch, U.S. Department of Agriculture, Beltsville, Md, U.S.A. **Previous work.** carpesterol [1, 2], cycloartenol, cycloartanol, 4 α -methyl-24 ζ -ethylcholest-7-en-3 β -ol [3], 4 α -methyl-24 ζ -ethylcholest-7-ene-3 β ,22 ζ -diol, 4 α -methyl-24 ζ -ethylcholest-7-en-6-one-3 β ,22 ζ -diol; 22 ζ -hydroxy-6-oxo-4 α -methyl-24 ζ -ethylcholest-7-en-3 β -yl *p*-(hydroxy)benzoate,

14 α ,22 ζ -dihydroxy-6-oxo-4 α -methyl-24 ζ -ethylcholest-7-en-3 β -yl benzoate, 14 β ,22 ζ -dihydroxy-6-oxo-4 α -methyl-24 ζ -ethylcholest-7-en-3 β -yl benzoate [4], phytosterols, β -solamargin, solamargin, solasonine [3].

Present work. Crude preparations of carpesterol and 4 α -methyl-24 ζ -ethylcholest-7-ene-3 β ,22 ζ -diol from *S. xanthocarpum* were subjected to preparative TLC, and yielded two new sterols, norcarpesterol and 4 α -methyl-24 ζ -methylcholest-3 β ,22 ζ -diol, respectively. *Norcarpesterol*. Colourless plates after recrystallization from EtOAc, mp

* cf. Ref. [4] for the preceding paper.