

1252, 1235, 1215, 1160, 1120, 1065, 1050, 840, 805, 772, 735, 725  $\text{cm}^{-1}$ ; PMR  $\delta$  (in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) 6.86 (2H), 6.64 (1H), 6.50 (1H), 5.35 (1H), 3.59 (9H), 2.65 (6H), 3 (6H); MS  $m/e$  339, 283, 268, 255, 212, 167, 165, 152, 58 (base peak); found C 70.51; H 7.62, N 3.85%; OMe 7.57%,  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_4$  requires C 70.58, H 7.56, N 3.92%; OMe 8.68% (for 3 OMe groups).

**Zanthoxyphylline hydroiodide.** The alkaloid (100 mg) in 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , on treatment with 1 ml HI gave a hydroiodide (90 mg), mp above  $300^\circ$ .

**Partial synthesis of zanthoxyphylline.** Isothebaine (80 mg),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (500 mg) and MeI (5 ml) were refluxed in  $\text{Me}_2\text{CO}$  (20 ml) for 36 hr. Excess solvent was removed by distillation and the residue extracted with MeOH and passed through an Amberlite IR 410 column. The eluate yielded a crystalline compound (70 mg) which did not depress the mp of zanthoxyphylline when mixed.

**Corydine.** The alkaloid was recrystallized from  $\text{CHCl}_3$ , mp  $166\text{--}168^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  246, 285, 338 nm;  $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$  3200, 1605, 1580, 1500, 1460, 1390, 1350, 1338, 1314, 1295, 1264, 1245, 1228, 1208, 1186, 1177, 1166, 1145, 1108, 1088, 1070, 1051, 1025, 995, 975, 961, 935, 900, 872, 855, 928, 820, 790, 770, 760, 730  $\text{cm}^{-1}$ ; PMR

( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  6.88 (2H), 6.67 (1H), 3.82 (6H), 3.65 (3H), 2.45 (3H), 2.86 (6H); found C 70.56, H 6.86, N 4.2%;  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$  requires C 70.38, H 6.74, N 4.05%.

**Acknowledgements**—The authors thank Drs D. S. Bhakuni, Central Drug Research Institute, Lucknow and T. R. Govindachari, Ciba-Geigy Research Centre, Bombay for their help in the spectral studies and Prof. A. R. Battersby, (Cambridge) who kindly provided a sample of isothebaine.

## REFERENCES

1. Hooker, J. D. (1973) *Flora of British India* 1, 494.
2. Chopra, R. N., Nayar, S. L. and Chopra, I. C. (1956) *Glossary of Indian Medicinal Plants*, p. 260. CSIR, New Delhi.
3. Chatterjee, A. and Mukherjee, K. S. (1964) *J. Ind. Chem. Soc.* 41, 857.
4. Shamma, M. and Slusarchyk, W. A. (1964) *Chem. Rev.* 64, 59.
5. Ohkuma, S. (1955) *J. Pharm. Soc. Japan* 75, 1124.
6. Bick, I. R. C., Mason, J. H., Sheppard, N. and Vernengo, M. J. (1961) *J. Chem. Soc.* 1896.

## JASMINIDIN, EIN NEUES MONOTERPENALKALOID AUS *SYRINGA VULGARIS*

HELMUT RIPPERGER

Institut für Biochemie der Pflanzen, Forschungszentrum für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, Halle (Saale), DDR

(Eingegangen 21 October 1977)

**Key Word Index**—*Syringa vulgaris*; Oleaceae; alkaloids; jasminidine; jasminine; tyrosol.

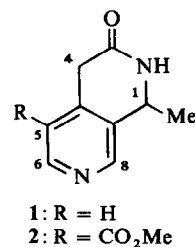
Bei Screening-Untersuchungen wurden in Blättern von *Syringa vulgaris* L. (Oleaceae) dragendorffpositive Substanzen nachgewiesen [1]. Wie im folgenden beschrieben, konnten die Monoterpenalkaloide Jasminidin und Jasminin isoliert werden, wenn die Blätter im Mai geerntet wurden. Dagegen erwiesen sich im September geerntete Blätter als alkaloidfrei.

Nach hochauflösender MS besitzt Jasminidin die Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Eine starke IR-Bande bei  $1682\text{ cm}^{-1}$  zeigt an, daß ein N-Atom zu einer Amidgruppe gehört. Das gleichzeitige Vorkommen des schon strukturell aufgeklärten Jasminins (2) in dieser Pflanze (vgl. unten) legt nahe, für Jasminidin die Struktur des 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-2,7-naphthyridin-3-ons (1) anzunehmen, die mit den spektroskopischen Eigenschaften in Einklang steht. Das Absorptionsmaximum bei 259 nm entspricht einem 3,4-disubstituierten Pyridin [2]. Im PMR-Spektrum läßt sich die MeCH-Gruppierung durch ein Dublett bei  $\delta$  1.58 und ein Quartett bei 4.72 ppm erkennen. Die Protonen an C-4 ergeben ein Singulett, dessen Lage bei 3.58 ppm mit der Erwartung übereinstimmt [3]. Das 5-H-Dublett bei 7.07 ppm beweist ortho-Kopplung mit 6-H, die  $\alpha$ -Protonen des Pyridinrings liefern ein Multiplett bei 8.45 ppm.

Das Hauptalkaloid besitzt nach hochauflösender MS die Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  und nach IR eine Ester- sowie Amidgruppe. Es erwies sich nach Schmelzpunkt, Drehwert, UV, PMR und MS als Jasminin (2) [4]. Im PMR-Spektrum verschwindet

nach Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$  das Signal bei  $\delta$  7.70 ppm (NH) und das Multiplett bei 4.78 ppm (1-H) vereinfacht sich zu einem Quartett, was bei einer NHCHMe-Struktur zu erwarten ist. Abweichend vom beschriebenen Spektrum von 2 [4] befindet sich das Multiplett für die nichtäquivalenten Protonen an C-4 bei 4.05 ppm. Jasminin wurde bisher aus den Oleaceen *Jasminum gracile*, *J. lineare* und *Ligustrum novoguineense* isoliert [4]. Es ist kein Artefakt, das bei der Aufarbeitung mit  $\text{NH}_3$  entsteht, sondern ein natürlich vorkommendes Alkaloid [4].

Jasminidin (1) und Jasminin (2) besitzen negative



Cotton-Effekte bei etwa 256 ( $\alpha -10.9^\circ$ ) bzw. 267 nm ( $\alpha -2.0^\circ$ ). Aufgrund des chiroptischen Vergleichs mit Venoterpin und Actinidin [5] sollte ihnen die S-Konfiguration zukommen.

Neben den Alkaloiden wurde Tyrosol isoliert, das bereits aus Blüten von *Osmanthus fragrans* var. *auranticus* [6] sowie Blättern von *Ligustrum ovalifolium* [7] (beide Oleaceae) erhalten wurde.

#### EXPERIMENTELLES

**Pflanzenmaterial.** Leg. et det. H. Ripperger, Mai 1977 in Halle (Saale); Vergleichsmaterial befindet sich im Besitz des Autors.

**Tyrosol.** Frische Blätter von *S. vulgaris* wurden mit MeOH bei Raumtemperatur extrahiert. Nach Einengen des Extrakts i. Vak. versetzte man den Rückstand mit 0.5 N HCl, reinigte durch Ausschütteln mit  $C_6H_6-Et_2O$  (1:1), versetzte mit  $NH_3$  und extrahierte mit  $CHCl_3-EtOH$  (2:1). Nach SC an Si gel mit  $CHCl_3-MeOH$  (99:1) und Kristallisation aus  $Me_2CO-CHCl_3$  wurde Tyrosol in 0.007proz. Ausbeute erhalten; Schmp. 91–92.5° (Lit. [6]: 93°).  $\nu_{max}^{Nujol} cm^{-1}$ : 3396, 3140 (OH), 3025, 1615, 1599, 1516, 822 (Aromat).  $\lambda_{max}^{EtOH} nm$  (log  $\epsilon$ ): 279 (3.23), 224 (3.89). PMR (60 MHz,  $Me_2CO-d_6$ , TMS):  $\delta$  2.72 (2 H, t,  $J = 7$  Hz,  $C_6H_5CH_2$ ), 3.52 (1 H, s,  $CH_2OH$ ), 3.74 (2 H, t,  $J = 7$  Hz,  $CH_2OH$ ), 6.76 (2 H, d,  $J = 8$  Hz, m-H), 7.09 (2 H, d,  $J = 8$  Hz, o-H), 8.41 ppm (1 H, s, phenolisches OH). MS 80 eV  $m/e$  (rel. Int.): 138 (M: 34), 120 (M –  $H_2O$ : 2), 107 (Tropylumspaltung; 100).

**Jasminin (2).** Bei der oben beschriebenen SC an Si gel wurde mit  $CHCl_3-MeOH$  (49:1) 2 eluiert; aus  $CHCl_3-Et_2O$  Kristalle vom Schmp. 170–173° und  $[\alpha]_D^{25} = 29.8^\circ$  ( $CHCl_3$ ; c 1.01) (Lit. [4]: Schmp. 174.5–176°,  $[\alpha]_D = 37.5^\circ$ ,  $CHCl_3$ ); Ausbeute 0.001%.  $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3190 (NH), 3065, 1580, 1480, 1209, 1048, 783 (Pyridinring), 1728, 1296, 1175 ( $CO_2Me$ ), 1680 (NHCO).  $\lambda_{max}^{EtOH} nm$  (log  $\epsilon$ ): 270 (3.24), 214 (3.81). ORD (EtOH):  $[\phi]_{274} = 610^\circ$  (Tal),  $[\phi]_{260} = 410^\circ$  (Gipfel). PMR (100 MHz,  $CDCl_3$ , TMS):  $\delta$  1.56 (3 H, d,  $J = 7$  Hz, 1-Me), 3.95 (3 H, s,  $CO_2Me$ ), 4.05 (2 H, m, 4-H), 4.78 (1 H, m, nach Schütteln mit  $D_2O$  q,  $J = 7$  Hz 1-H), 7.70 (1 H, breites Signal, verschwindet nach Schütteln mit  $D_2O$ , NH), 8.59 (1 H, s, 8-H), 9.04 ppm (1 H, s, 6-H). Elektronenanlagerungs-MS 2–4 eV  $m/e$  (rel. Int.): 220 (M; 100), 218 (99), 204 (94), 190 (39), 176 (28), 161 (M –  $CO_2Me$ ; 39). Elektronenstoss-MS 70 eV  $m/e$  (rel. Int.): 220.0831 ( $C_{11}H_{12}N_2O_3$ , M; 1), 218.0680 (M – 2 H; 1), 205.0609 (M – Me; 100),

189.0685 (M – Me; 12), 173.0338 (M – MeOH – Me; 91), 161.0706 (M –  $CO_2Me$ ; 4), 145.0419 (M – MeOCHO – Me; 19).

**Jasminidin (1).** Bei der oben beschriebenen SC an Si gel wurde mit  $CHCl_3-MeOH$  (97:3) 1 eluiert und erneut an  $Al_2O_3$  (Akt. III) mit  $CHCl_3$  chromatographiert; aus  $CHCl_3-Et_2O$  Kristalle vom Schmp. 190–194° (Zers., Sublimation bei 145°) und  $[\alpha]_D^{27} = 3.2^\circ$  ( $CHCl_3$ ; c 0.35); Ausbeute 0.0001%.  $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3227 (NH), 3060, 1604, 1488, 1058, 769 (Pyridinring), 1682 (NHCO).  $\lambda_{max}^{EtOH} nm$  (log  $\epsilon$ ): 266 (3.22), 259 (3.31). ORD (EtOH):  $[\phi]_{268} = 470^\circ$  (Tal),  $[\phi]_{245} = 620^\circ$  (Gipfel). PMR (80 MHz,  $CDCl_3$ , TMS):  $\delta$  1.58 (3 H, d,  $J = 6.7$  Hz, 1-Me), 3.58 (2 H, s, 4-H), 4.72 (1 H, q,  $J = 7$  Hz, 1-H), 7.07 (1 H, d,  $J = 4.9$  Hz, 5-H), 7.60 (1 H, breites Signal, NH), 8.45 ppm (2 H, m, 6-H und 8-H). Elektronenanlagerungs-MS 2–4 eV  $m/e$  (rel. Int.): 161 (M – H; 100); 146 (161 – Me; 26), 133 (161 – CO; 30). Elektronenstoss-MS 70 eV  $m/e$  (rel. Int.): 162.0806 ( $C_9H_{10}N_2O$ , M; 12), 161.0702 (M – H; 12), 147.0553 (M – Me; 100), 119.0616 (M – Me – CO; 65), 92.0492 (119 – HCN; 33).

**Anerkennung**—Herrn Dr P. Franke, Berlin, danke ich für Elektronenstoss-Massenspektren sowie den Herren Dr G. Lehmann, Berlin, und Doz. Dr A. Zschunke, Halle, für PMR-Spektren.

#### LITERATUR

1. Aurich, O., O. ske, G., Pufahl, K., Romeke, A., Rönsch, H., Schreiber, K. und Sembdner, G. (1965) *Kulturpflanze* **13**, 621.
2. Thummel, R. P. und Kohli, D. K. (1977) *J. Org. Chem.* **42**, 2742.
3. Mathieson, D. W. (1967) *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*. Academic Press, London.
4. Hart, N. K., Johns, S. R. und Lamberton, J. A. (1968) *Australian J. Chem.* **21**, 1321.
5. Mitscher, L. A., Ray, A. B. und Chatterjee, A. (1971) *Experientia* **27**, 16.
6. Karrer, W. (1958) *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*. Birkhäuser Verlag, Basel.
7. Karrer, W., Cherbuliez, E. und Eugster, C. H. (1977) *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, Ergänzungsband 1 Birkhäuser Verlag, Basel.

## A NEW STEROIDAL ALKALOID FROM *SOLANUM HAINANENSE*\*

G. ADAM\*, H. TH. HOUNG†, M. LISCHESKI\* and N. H. KHOI†

\*Institute for Plant Biochemistry, Halle/Saale, of the Academy of Sciences of the GDR, German Democratic Republic; †Institute for Sciences, Hanoi, Socialist Republic Vietnam

(Received 21 October 1977)

**Key Word Index**—*Solanum hainanense*; Solanaceae; steroidal alkaloids; spirosolanes; solasodenone.

As a part of our studies on Vietnamese plants of biological and medical interest, we have investigated *Solanum hainanense* Hance, used in Vietnamese folk medicine as an antiphlogistic. We now wish to report the isolation and structure of the new steroidal alkaloid solasodenone (1) from this plant.

$Al_2O_3$  chromatography of the chloroform extracts of dried roots or leaves yielded 0.03% of the new alkaloid  $C_{27}H_{41}NO_2$  (M<sup>+</sup> 411.3131), mp 178°, showing the

presence of a spiroaminoketal system [1] (883, 913, 965, 978  $cm^{-1}$ ) as well as an  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone (1621, 1680  $cm^{-1}$ ) in its IR spectrum. The UV data with  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) at 242 (15000) and 310 (138) indicated also an enone chromophore. The measured ORD curve was in agreement with the Cotton effect, well known for  $\Delta^4$ -3-keto steroids ( $\Delta\epsilon_{315} = 1.1$ ) [2]. The 100 MHz  $^1H$  NMR spectrum gave signals at  $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$  0.83 (d,  $J = 6$  Hz, 27- $H_3$ ) [3], 0.86 (s, 18- $H_3$ ), 0.94 (d,  $J = 7$  Hz, 21- $H_3$ ) [3], 1.20 (s, 19- $H_3$ ), 2.63 (m, 26- $H_2$ ), 4.30 (dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 7$  Hz, 16 $\alpha$ -H), 5.74 (s, 4-H). Mass fragmentation pattern indicates that 1 is a steroidal alkaloid having spirosolane

\*Part 106 of the series 'Solanum Alkaloids'. For part 105 see: Ripperger, H. (1978) *Pharmazie* in press.