

ZUR STRUKTUR UND STEREOCHEMIE DES BUXIDINS UND BUXANDRINS

W. Döpke u. B. Müller, II. Chemisches Institut Humboldt-Universität, Berlin

G. Spitteller u. M. Spitteller-Friedmann, Institut für organische Chemie,
Göttingen

(Received in Germany 11 July 1967)

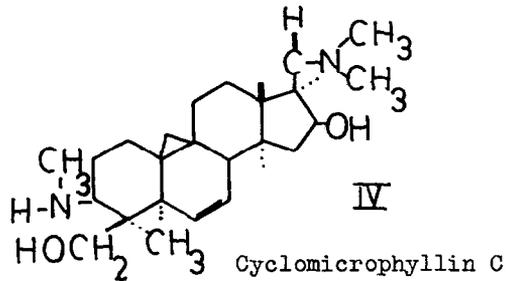
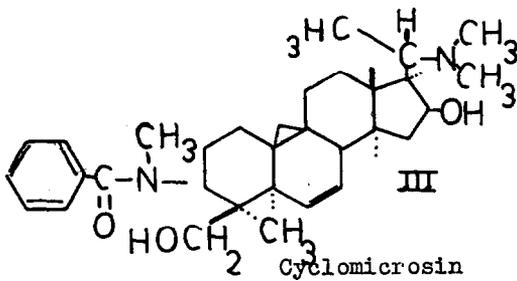
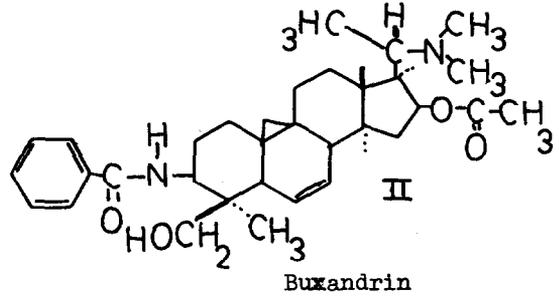
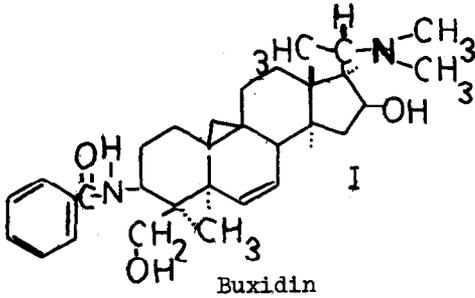
In den vorangegangenen Mitteilungen konnten wir über die Isolierung der Alkaloide Buxarin, Buxenin, Buxanin, Buxazidin-B, Buxeridin und Buxatin¹⁻⁴⁾ aus den oberirdischen Teilen einer in der Nähe von Berlin gesammelten Species von *Buxus sempervernis* L, Fam. Buxaceae (Buchsbaum) sowie über deren Strukturermittlung berichten und begründete Angaben zur Stereochemie dieser Alkaloide machen.

Bei einer erneuten Untersuchung konnten wir jetzt durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie der Basen einer weiteren Fraktion, neben bekannten, weitere Alkaloide erstmalig auffinden und in ihrer Konstitution sowie Stereochemie abklären.

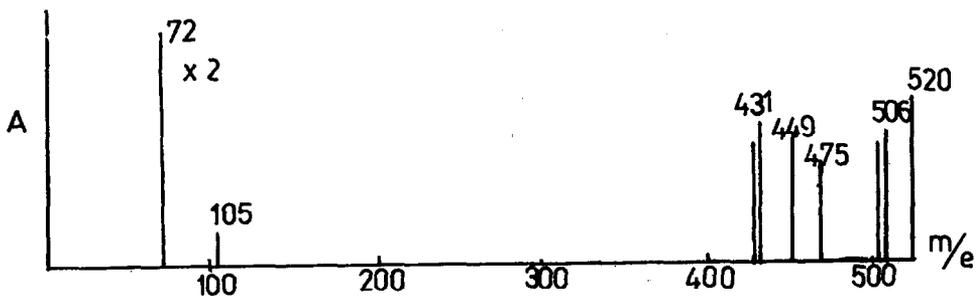
Nach den bisherigen Untersuchungen handelt es sich bei dem Alkaloid $C_{27}H_{46}N_2O$, Schmp. 198° , $[\alpha]_D^{24} = -62^\circ$, auf Grund des IR- und Massenspektrums, wahrscheinlich um Cyclovirobuxein-B. Das aus der gleichen Fraktion isolierbare Buxidin, $C_{33}H_{48}N_2O_3$ (520, Massenspektroskopisch bestätigt) Ber.: C 75,9 H 9,68 N 5,36; Gef.: C 75,4 H 9,58 N 5,30, $[\alpha]_D^{24} = +67,5^\circ$ (c = 0,2 Chloroform), kristallisiert aus Aceton in Nadeln, die bei $154-57^\circ$ schmelzen, zeigt im IR-Spektrum Banden bei 810,1455,1630 und 1665 cm^{-1} und im Massenspektrum intensive Spitzen bei m/e 105 (Benzoylgruppe) und m/e 72 (Dimethylaminogruppe am C_{20}).

Die Methylierung mit Formaldehyd/Ameisensäure führt zu einer Base $C_{34}H_{50}N_2O_3$, Schmp. 282° $[\alpha]_D -33^\circ$ (Chlf.), die identisch ist mit Cyclomicrosin⁵⁾ das seinerseits durch Hydrolyse mit verd. HCl im Einschlußrohr in Cyclomicrophyllin- $C^6)$ ($C_{27}H_{46}N_2O_2$) Schmp. 238° $[\alpha]_D -40^\circ$ (Chlf.) übergeführt werden konnte.

Andererseits führt die katalytische Hydrierung des Buxidins unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff zu dem ebenfalls kürzlich von uns isolierten Buxepidin⁷⁾.



Nach den vorliegenden chemischen Strukturuntersuchungen und den spektroskopischen Befunden kommt dem Alkaloid nunmehr die Struktur I zu, die auf Grund der Korrelierung mit III und IV zugleich die absolute Konfiguration wiedergeben dürfte. Die Position der Doppelbindung findet in der molaren Rotationsdifferenz zwischen Base und Dihydroverbindung ($\Delta^M = -400$) eine weitere Bestätigung.



Buxandrin, $C_{35}H_{52}N_2O_4$ (562) kristallisiert aus Aceton in Nadeln, die bei $289-90^{\circ}$ (Zers.) schmelzen. Das IR-Spektrum (Chloroform) zeigt Banden bei 810, 1640, 1455, 1235 und 1735 cm^{-1} und das MS ausgeprägte Spitzen bei M-15 sowie m/e 44, 72 und 105. Auf Grund der Korrelierung des Buxandrins mit dem Buxidin kommt dem Alkaloid die Struktur II zu.

Literatur

- 1) W. Döpke, B. Müller u. P.W. Jeffs, Pharmazie 21, 643 (1966)
- 2) W. Döpke, B. Müller, Pharmazie 21, 769 (1966)
- 3) W. Döpke, B. Müller, G. Spitteller u. M. Spitteller-Friedmann,
Naturwiss. 54, 200 (1967)
- 4) W. Döpke, B. Müller u. P.W. Jeffs, Naturwiss. 54, 249 (1967)
- 5) T. Nakano, S. Terao, J.Chem.Soc.(C) 16, 1412 (1966)
- 6) S. Terao, T. Nakano, Tetrah.Letters 18, 1035 (1964)
- 7) W. Döpke, B. Müller, Experientia (im Druck)