

ALKALOIDE AUS STERCULIACEEN, I¹⁾

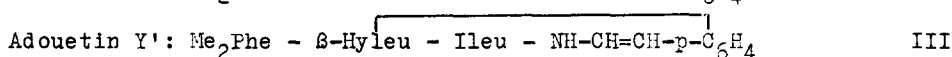
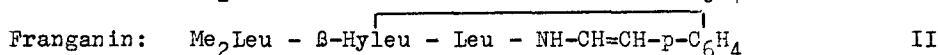
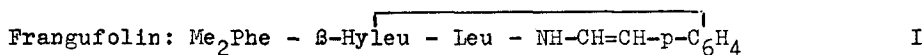
Über Peptidalkaloide aus Melochia corchorifolia.

R.Tschesche und I.Reutel

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 30 May 1968; received in UK for publication 4 June 1968)

Aus der Sterculiaceae Melochia corchorifolia wurden die Peptidalkaloide Frangufolin¹⁾, Franganin²⁾ und Adouetin Y'³⁾ isoliert.



Der in tropischen Ländern beheimatete Strauch wurde in der Gegend von Bamako (Afrika) gesammelt. Sowohl seine holzigen Bestandteile wie die Blätter wurden auf Alkaloide untersucht*. Es fanden sich in beiden die gleichen Verbindungen, nur reichlicher in den Blättern.

Die Gewinnung des Pflanzenextraktes und die Aufarbeitung des Rohalkaloidgemisches geschah nach herkömmlichen Methoden⁴⁾. Mit Hilfe von dünnenschichtchromatographischer Trennung in den Laufmittelsystemen Chloroform/Methanol 97/3 und Chloroform/Ather/Methanol 90/30/2 wurden 3 Peptidalkaloide isoliert, die in größerer Menge vorlagen. Auf Grund ihrer Massenspektren und durch die Untersuchung ihrer Hydrolyseprodukte gelang die Identifizierung. Frangufolin und Franganin sind kürzlich^{1,2)} erstmalig in der Rhamnaceae Rhamnus frangula aufgefunden worden. Adouetin Y' konnte dagegen bisher nicht in reiner Form isoliert werden. Es wurde vom Arbeitskreis Goutarel aus der Sterculiaceae Waltheria americana im Gemisch mit Adouetin Y gewonnen³⁾. Durch massenspektroskopische Messungen wurde bereits die Summenformel C₃₁H₄₂N₄O₄ ermittelt und die Struktur III vorgeschlagen.

Demnach sollte die Verbindung ein Strukturisomeres des Frangufolins sein. Die Massenspektren der beiden Peptidalkaloide ergeben dann auch eine völlige Über-

einstimmung in der Fragmentierung. Es handelt sich also um isomere und nicht um identische Verbindungen (siehe Peakintensitäten).

Fragmente entsprechend dem allgemeinen Fragmentierungsschema^{5,6)} und Intensitätsverhältnisse für III/I.

<u>b</u>	(m/e 443)	1,23	<u>c</u>	(m/e 195)	1,15
<u>h</u>	(m/e 274)	1,64	<u>f</u> -H	(m/e 189)	1,32
<u>b</u> ⁺⁺	(m/e 221,5)	1,74	<u>e</u>	(m/e 182)	1,03

Eine Möglichkeit der Isomerie liegt im Hydroxy-styrylamin-System vor. In den Hydrolyseprodukten des Dihydro-adouetins Y' ließ sich ebenfalls nur das aus Styrylamin entstandene p-Tyramin papierchromatographisch nachweisen. Eine weitere Isomeriemöglichkeit, die nicht aus dem Massenspektrum abzulesen ist, geht auf die Aminosäuren Leucin/Isoleucin zurück⁶⁾. Im Hydrolysat des Adouetins Y' ließ sich durch Chromatographie auf Celluloseplatten im System Methyläthylketon/Pyridin/Wasser/Eisessig 70/15/15/2 Isoleucin neben wenig Leucin nachweisen. Das Mengenverhältnis wurde mittels eines Aminosäureanalysers zu ca. 5:1 bestimmt. Die Intensität des β -Hydroxyleucins war noch geringer als die des Leucins. Es ist daher anzunehmen, daß Leucin ein Zersetzungsprodukt des β -Hydroxyleucins ist, wie auch schon anderweitig beobachtet wurde⁷⁾. Damit ergaben die chemischen Untersuchungen eine Bestätigung der von Goutarel für Adouetin Y' vorgeschlagenen Struktur. Die Substanz kristallisiert aus Chloroform/Äther in weißen Nadeln vom Schmp. 289–290,5°. Die optische Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -305^\circ$. Es sind damit Frangulolin und Franganin aus einer Rhamnaceae in einer anderen Pflanzenfamilie gefunden worden.

1,2) R.Tschesche und H.Last, Tetrahedron Letters 25, 2993 (1968)

3) M.Pais, J.Marchand, F.X.Jarreau und R.Goutarel, Bull.Soc.Chim.France 1968, Nr.3 S.1145

4) R.Tschesche, R.Welters und H.-W.Fehlhaber, Chem.Ber. 100, 323 (1967)

5) R.Tschesche, J.Rheingans, H.-W.Fehlhaber und G.Legler, Chem.Ber. 100, 3930 (1967)

6) H.-W.Fehlhaber, Z.Analyt.Chemie 235, 91 (1968)

7) Th.Wieland, H.Cords und E.Keck, Chem.Ber. 87, 1312 (1954)

* Die Beschaffung des Pflanzenmaterials besorgte Herr P.Garnier, Montpellier (Frankreich), dem hierfür besonders gedankt sei.