

INHALTSSTOFFE DER BLÜTEN VON PTELEA TRIFOLIATA:
ARCTIGENIN-METHYLÄTHER, (+)-HYDROXYLUNIN UND PTELEFOLIN⁺

J. Reisch, K. Szendrei, I. Novák, E. Minker und V. Pápay

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster/Westf., Pharmakognostisches Institut und Pharmakologisches Institut
der Medizinischen Universität, Szeged (Ungarn)

(Received in Germany 14 July 1969; received in UK for publication 18 August 1969)

Kürzlich berichtete Dreyer über einige Cumarine und Alkaloide des Genus Ptelea (1). Dies veranlaßt uns, Teilergebnisse laufender Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von Ptelea trifoliata mitzuteilen. Aus dem Methanol-Extrakt der Blüten dieser Pflanze konnten bisher folgende - als Inhaltsstoffe von Ptelea trifoliata noch nicht beschriebene - Verbindungen isoliert werden. (Arbeitsbez. Pt 11, Pt 12, Pt 13) (2):

Pt 11: Schmp.: 129 - 131° (MeOH), MG 386 (M. s.) C₂₂H₂₆O₆

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 1760, 1610 u. 1590 cm⁻¹; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 279, 230, 207 nm

(log ϵ : 3,93; 4,39; 4,76)

$[\alpha]_{25}^{\circ} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \quad 365 \text{ nm}}{-30^{\circ} \quad -32^{\circ} \quad -38^{\circ} \quad -73^{\circ} \quad -92^{\circ} \quad -134^{\circ}} \quad (c = 1,3 \text{ CHCl}_3)$

In den physikalischen und spektralen Daten (3), sowie im Fragmentierungsmechanismus im Massenspektrum (4) zeigt Pt 11 Übereinstimmung mit dem Arctigenin-methyläther (Formelbild I). Über das natürliche Vorkommen dieser Verbindung ist u. W. bisher nichts bekannt geworden.

Pt 12: Schmp.: 224 - 227° (MeOH), MG 303 (M. s.) C₁₆H₁₇N₁O₅

$$[\alpha]^{25^\circ} = \frac{589}{+6^\circ} \frac{578}{+6^\circ} \frac{546}{+10^\circ} \frac{436}{+21^\circ} \frac{405}{+30^\circ} \frac{365}{+60^\circ} \text{ nm} \quad (c = 0,59 \text{ Äthanol})$$

Pt 12 ist in allen Eigenschaften identisch mit dem Hydroxylunin (5) (Formelbild II). Im Gegensatz zu der letztgenannten Verbindung ist Pt 12 das optische Isomere.

Pt 13: Schmp.: 91 - 93° (MeOH/H₂O), MG 333 (M. s.) C₁₈H₂₃N₁O₅

$$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} : 3410 \text{ s}, 1635 \text{ s}, 1615 \text{ s}, 1595 \text{ s}, 1085 \text{ s}, 940 \text{ m cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} : 350, 294, 284, 257, 236, 218 \text{ nm} \quad (\log \epsilon : 3,73; 3,99; 4,03; 4,45; 4,53; 4,56). \text{ Keine Verschiebung bei pH-Veränderung.}$$

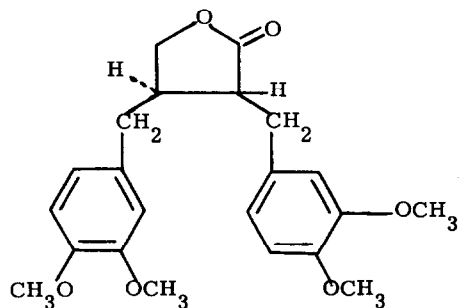
KMR (DCCl₃):

$$\begin{aligned} \delta &= 1,3 \text{ s (3H)}; \quad \delta_{\text{AB}} = 3,0 \text{ m (2H)}; \quad \delta = 3,9 \text{ (12H)}; \quad 4,3 \text{ m (1H)}; \\ \delta_{\text{X}} &= 4,4 \text{ s (1H)}; \quad 4,8 \text{ s (1H)}; \quad 5,0 \text{ s (1H)}; \quad 6,65 \text{ d (1H)} \\ &(J = 2,5 \text{ cps}); \quad 6,8 \text{ d (1H)} \quad (J = 2,5 \text{ cps}) \end{aligned}$$

Pt 13 ist optisch inaktiv. Aus den spektralen Daten ergibt sich für Pt 13 die in Formelbild III wiedergegebene Struktur. Das UV-Spektrum entspricht dem ähnlich gebauter Chinolon-(2)-Alkaloide (vgl. 5). Die für diesen Verbindungs-Typ auffällig verschobene Carbonylbande beruht auf Ausbildung einer sterisch begünstigten Wasserstoffbindung zwischen der Hydroxylgruppe der Seitenkette und dem Chinolon-Carbonyl, die sich außerdem durch eine scharfe Bande bei 3410 cm⁻¹ zu erkennen gibt (6). Der 100%-Peak M⁺-70 bestätigt die Struktur der Seitenkette.

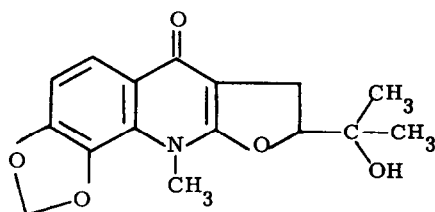
Neben den aufgeführten Substanzen konnten durch Vergleich mit authentischem Material⁺⁺ durch DC folgende Alkaloide erstmalig in *Ptelea trifoliata* nachgewiesen werden:

Lunin, Lunidin, Hydroxylunidin und O-Methyl-luninium.



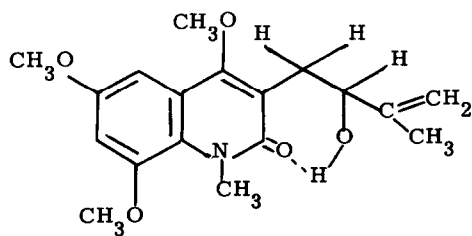
Arctigenin-methyläther

Formelbild I



(+)-Hydroxylunin

Formelbild II



Ptelefolin

Formelbild III

L I T E R A T U R

- + 26. Mitt.: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie
25. Mitt.: J. Reisch, K. Szendrei, E. Minker und I. Novák,
Pharmazie im Druck

++ Für authentisches Material danken wir

Herrn Dr. D. W. Stauffacher, Pharmazeutisch-chemische Forschungs-
Laboratorien, Sandoz AG, Basel
und Herrn Dr. N. K. Hart, Division of Organic Chemistry, CSIRO
Chemical Research Laboratories, Melbourne.

- (1) D. L. Dreyer, Phytochemistry 8, 1013 (1969)
(2) K. Szendrei u. Mitarb., Acta Pharmac. Hung. im Druck
(3) K. Freudenberg und L. Knof, Chem. Ber. 90, 2857 (1957)
(4) A. M. Duffield, J. Heterocyclic. Chem. 4, 16 (1967)
(5) S. Goodwin, A. F. Smith, A. A. Velasquez u. E. C. Horning,
J. Amer. chem. Soc. 81, 6209 (1959)
(6) J. R. Price u. J. B. Willis, Austral. J. Chem. 12, 589 (1959)