

BUXEN UND N-METHYLBUXEN, ZWEI NEUE STEROID-ALKALOIDE AUS BUXUS SEMPERVIRENS L.

W. Döpke und R. Härtel

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

H.-W. Fehlhaber

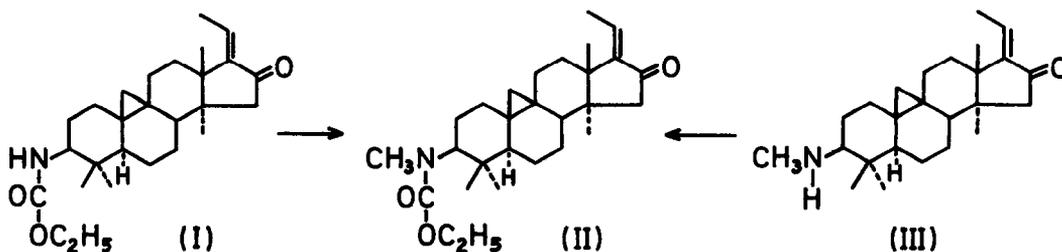
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, BRD

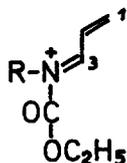
(Received in Germany 23 September 1969; received in U.K. for publication 29 September 1969)

Aus dem Basengemisch von Buxus sempervirens L. konnten wir durch mehrstufige Chromatographie an Aluminiumoxid neben Buxpiin¹⁾, Buxpsiin²⁾ und Buxenon³⁾ zwei neue Alkaloide abtrennen, die wir als Buxen (I) und N-Methylbuxen (II) bezeichnet haben.

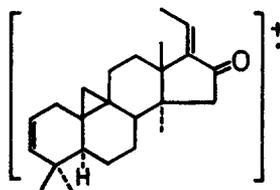
Für Buxen (I), das aus Aceton in Nadeln vom Schmp. 202-204° kristallisiert, wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie die Summenformel $C_{27}H_{41}NO_3$ bestimmt. Ein UV-Absorptionsmaximum (in Methanol) bei 243 m μ ($\log \epsilon = 3.94$) sowie IR-Banden (in KBr) bei 1725 und 1645 cm^{-1} wiesen auf eine Δ^{17} -En-16-on-Gruppierung, und eine IR-Absorption bei 1700 cm^{-1} zeigte die Anwesenheit einer zweiten Carbonylfunktion an. Das in geringer Menge als Begleiter des Buxens auftretende N-Methylbuxen (II) ($C_{28}H_{43}NO_3$; Schmp. 180-182°; $[\alpha]_D = -104^\circ$ in Chloroform) lieferte völlig analoge Absorptionsspektren.

Im Massenspektrum beider Alkaloide entspricht der base peak dem Fragment-Ion a, ein für β -Aminosteroide⁴⁾ typisches, bei Anwesenheit einer 4.4-Dimethylgruppierung⁵⁾ allerdings meist nur in geringer Intensität auftretendes Bruchstück. Den zweitstärksten Fragmentpeak lieferte das Olefin-Ion b, das durch





a, R=H (I): m/e 128
R=CH₃ (II): m/e 142



b, m/e 338

eine McLafferty-Umlagerung - unter Eliminierung von Carbaminsäureäthylester - entstand und damit das Vorliegen einer Amidgruppierung⁶⁾ bewies. Es fehlte bemerkenswerterweise ein Bruchstück, das bei gewöhnlichen 3-Aminosteroiden^{4,5)} stets beobachtet wird und das die basische Gruppe und die C-Atome 2 und 3 umfaßt; offenbar wurde seine Bildung durch die Urethangruppierung unterdrückt.

Die Struktur beider Alkaloide ließ sich durch Verknüpfung mit Buxenon (III), dessen Struktur und Stereochemie eindeutig geklärt sind⁷⁾, absichern: Buxen (I) ergab durch Methylierung mit Formaldehyd/Ameisensäure N-Methylbuxen (II), das seinerseits aus Buxenon (III) durch Umsetzung mit Chlorameisensäure-äthylester gewonnen werden konnte.

Dank. Der Stiftung Volkswagenwerk sei für die dem Organ.-Chem. Institut der Universität Bonn zur Verfügung gestellten Massenspektrometer bestens gedankt.

Literaturzitate.

- 1) J. Tomko und Z. Votický, Tetrahedron Letters, 3579 (1965).
- 2) J. Tomko, O. Bauerova, Z. Votický, R. Goutarel und P. Longevialle, Tetrahedron Letters, 915 (1966).
- 3) W. Döpke, W. Müller und P.W. Jeffs, Pharmazie 21, 643 (1966).
- 4) L. Dolejš, V. Hanuš, V. Černý und F. Šorm, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 28, 1584 (1963); W. Vetter, P. Longevialle, F. Khuong-Huu-Laine, Qui Khuong-Huu und R. Goutarel, Bull. Soc. Chim. France, 1324 (1963).
- 5) L. Dolejš, V. Hanuš, Z. Votický und J. Tomko, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 30, 2869 (1965).
- 6) vgl. Z. Pelah, M.A. Kielczewski, J.M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2470 (1963).
- 7) T. Nakano, S. Terao und Y. Saeki, J. Chem. Soc. (C), 1412 (1966).