

ÜBER DIE STRUKTUREN WEITERER CHINOLON-(2)-ALKALOIDE
AUS PTELEA TRIFOLIATA⁺

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

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

(Received in Germany 13 March 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

Früchte, Blüten und Blätter von *Ptelea trifoliata* enthalten zahlreiche Chinolin-Alkaloide (1), die sich z. T. nur sehr geringfügig in ihrem Substitutionsmuster unterscheiden. Bei einigen Chinolon-Alkaloiden (Arbeitsbez. Pt/3, Pt/6 (aus Fructus Pteleae); Pt/10, Pt/23 (aus Folia Pteleae)) ist die biogenetische Verwandtschaft zu dem - von uns früher (2) beschriebenen - Ptelefolin (VI) besonders auffällig.

Pt/3: Schmp.: 146 - 9⁰ (n-Hexan / Egester), MG 347 (M. s.) C₁₉H₂₅N₁O₅

λ^{MeOH}: 350 (sh), 337, 314, 259, 228 nm. log ε: 3,78; 3,92; 3,96; 4,29; 4,56
max.

MeOH
λ: 330, 275, 251 nm. log ε: 3,91; 3,40; 4,25
min.

KBr
ν: 3420 s; 1625 s; 1620 s; 1590 s cm⁻¹
max.

Pt/6: Schmp.: 145 - 6⁰ (n-Hexan / Azeton), MG 333 (M. s.) C₁₈H₂₃N₁O₅

MeOH
λ: 332 (sh), 322, 300-314, 260, 252 (sh), 232 (sh), 225 nm
max.
log ε: 3,99; 4,10; 4,05; 4,25; 4,23; 4,54; 4,88

$\lambda_{\text{min.}}^{\text{MeOH}}$: 272, 246 nm. $\log \epsilon$: 3,78; 4,22

$\nu_{\text{max.}}^{\text{KBr}}$: 3420 s, 1625 s, 1610 s, 1580 s, 1560 s cm^{-1}

Pt/10: Schmp.: 118 - 9^o (n-Hexan / Egester), MG 317 (M. s.) $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_1\text{O}_5$

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{MeOH}}$: 332 (sh), 316, 266, 262 (sh), 236 (sh), 228 nm
 $\log \epsilon$: 3,77; 3,96; 4,39; 4,35; 4,37; 4,43

$\lambda_{\text{min.}}^{\text{MeOH}}$: 280, 248 nm. $\log \epsilon$: 3,26; 4,08

$\nu_{\text{max.}}^{\text{KBr}}$: 3400 s, 1630 s, 1580 s, 1620 s cm^{-1}

Pt/23: Schmp.: 133 - 5^o (n-Hexan), MG 331 (M. s.) $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_1\text{O}_5$

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{MeOH}}$: 332 (sh), 316, 266, 260 (sh), 236 (sh), 226 nm
 $\log \epsilon$: 3,76; 3,98; 4,39; 4,34; 4,39; 4,35

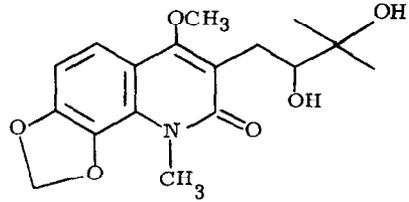
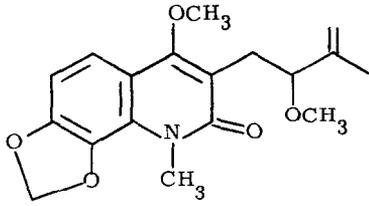
$\lambda_{\text{min.}}^{\text{MeOH}}$: 279, 248 nm. $\log \epsilon$: 3,59; 4,14

$\nu_{\text{max.}}^{\text{KBr}}$: - , 1640 s, 1600 s, 1590 s cm^{-1}

Bei allen aufgeführten Verbindungen ist $[\alpha]_{365-589 \text{ nm}}^{23^{\circ}} = 0$ ($c = 0,35 - 1,3$; MeOH). Die UV-Spektren zeigen bei p_{H} -Änderung keine Verschiebung (3,4).

Die KMR-Spektren von Pt/3, Pt/6 und Pt/10 decken sich bezüglich der Seitenketten-, $-\overset{\cdot}{\text{N}}-\text{CH}_3$ und 4-MeO-Signale mit den entsprechenden Spektrenabschnitten des Ptelefolins⁺⁺. Je eine Methylenedioxy-Gruppe enthalten Pt/3 ($\delta = 6,10 \text{ s}$ (2H)); Pt/10 und Pt/23 ($\delta = 6,03 \text{ s}$ (2H)). Pt/3 besitzt zusätzlich eine am Aromaten gebundene Methoxyl-Gruppe. Pt/6 hat zwei aromatische Methoxyl-Gruppen und ist somit dem Ptelefolin isomer. Pt/6, Pt/10 und Pt/23 sind am C_5 und C_6 ($\delta_{\text{A,B}} = 6,8; 7,35 \text{ qu.}$ $J = 8,5 \text{ c/s}$), Pt/3 am C_5 unsubstituiert ($\delta = 6,95 \text{ s}$).

Einige typische Hauptfragment-Ionen von Pt/3, Pt/6, Pt/10, Pt/13 (Ptelefolin) und Pt/23 sind in der Tabelle wiedergegeben. Für alle genannten Verbindungen - mit Ausnahme von Pt/23 - kann der im Formelbild schematisierte Fragmentierungsmechanismus diskutiert werden. Da Pt/23 ausschließlich - unter Verlust eines 85 ME schweren Bruchstückes - der β -Fission unterliegt, und im IR-Spektrum die Bande bei 3400 cm^{-1} fehlt (sh. (2)), kommt ihm die Struktur I zu. Das KMR-Spektrum von Pt/23 zeigt in Übereinstimmung mit der Struktur für die Seitenkette Signale bei: $=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ($\delta = 1,8 \text{ s}$); $\text{CH}_2 =$ ($\delta = 4,9 \text{ br. s}$); $\text{HC}^{\cdot}-\text{O}-$ ($\delta_{\text{x}} = 4,1 \text{ m}$); aliph. $-\text{O}-\text{CH}_3$ ($\delta = 3,2$) und $-\text{CH}_2-$ ($\delta_{\text{A,B}} = 2,9 \text{ m}$).



I : Ptelefolidin-methyläther (Pt/23)

II : Hydroxylunidin (Pt/14)

III : Ptelefructin (Pt/3)

R' + R'' = -O-CH₂-O-; R''' = -OCH₃ +++++)

IV : Iso-ptelefolin (Pt/6)

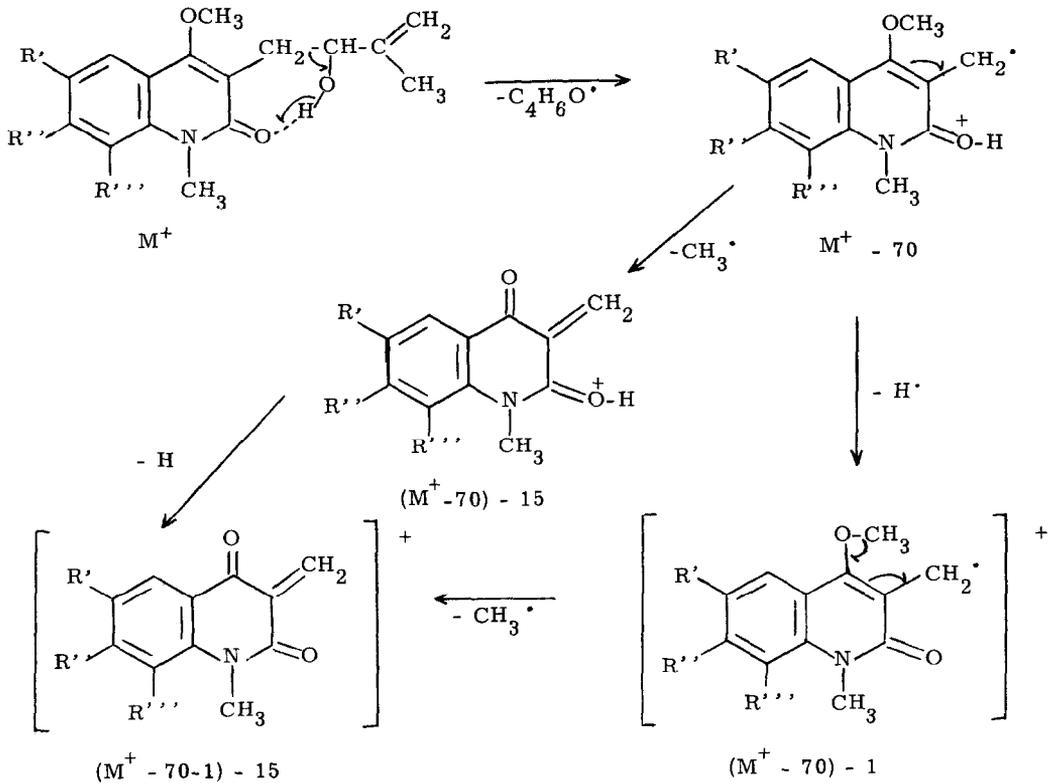
R' = -H; R'' und R''' = -OCH₃

V : Ptelefolidin (Pt/10)

R' = -H; R'' und R''' = -O-CH₂-O-

VI : Ptelefolin (Pt/13)

R' und R''' = -OCH₃; R'' = -H



Ein weiteres in den Blüten enthaltenes Chinolon-(2)-Alkaloid (Arbeitsbez. Pt/14) ist mit Hydroxylunidin (II) identisch (5, 6). ⁺⁺⁺

	Pt/3	Pt/6	Pt/10	Pt/13	Pt/23
M ⁺	347 (9%)	333 (6%)	317 (5%)	333 (30%)	331 (16%)
M ⁺ -70	277 (98%)	263 (88%)	247 (100%)	263 (70%)	-----
(M ⁺ -70)-1	276 (100%)	262 (100%)	246 (92%)	262 (45%)	-----
(M ⁺ -70)-15	262 (45%)	248 (52%)	232 (34%)	248 (100%)	246 (100%)
(M ⁺ -70-1)-15	261 (28%)	247 (5%)	231 (10%)	247 (38%)	-----

LITERATUR

- +) 28. Mitt.: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie.
 27. Mitt.: J. Reisch, K. Szendrei, I. Novák und E. Minker, Pharmazie im Druck
- ++) Durch Schreibfehler in (2) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ falsch: $\delta = 1,3$ ppm s,
 richtig: $\delta = 1,8$ ppm s.
- +++) Für authentisches Material danken wir
 Herrn Dr. D. W. Stauffacher, Pharmazeutisch-chemische Forschungs-laboratorien, Sandoz AG, Basel
- ++++) Die Lage der Methylendioxy-Brücke kann nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen nicht zweifelsfrei angegeben werden. Im Hinblick auf die bisher bekannten Chinolin-Alkaloide wurde der 6-, 7-Stellung der Vorrang gegeben.
- (1) I. Novák, K. Szendrei, V. Pápay, E. Minker u. M. Koltai, Herba Hungarica im Druck
 - (2) J. Reisch, K. Szendrei, I. Novák, E. Minker u. V. Pápay, Tetrahedron Letters 1969, 3803
 - (3) H. Rapoport u. K. G. Holden, J. Amer. chem. Soc. 82, 4395 (1960)
 - (4) F. N. Lahey, M. McCamish u. T. McEwan, Austral. J. Chem. 22, 447 (1969)
 - (5) S. Goodwin, A. F. Smith, A. A. Velsquez u. E. C. Horning, J. Amer. chem. Soc. 81, 6209 (1959)
 - (6) A. Rügger u. D. Stauffacher, Helv. chim. Acta 46, 2329 (1963)