

ÜBER DIE STRUKTUREN WEITERER CHINOLON-(2)-ALKALOIDE  
AUS PTELEA TRIFOLIATA<sup>+</sup>

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 - 9<sup>0</sup> (n-Hexan / Egester), MG 347 (M. s.) C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>1</sub>O<sub>5</sub>

λ<sup>MeOH</sup>: 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<sup>-1</sup>  
max.

Pt/6: Schmp.: 145 - 6<sup>0</sup> (n-Hexan / Azeton), MG 333 (M. s.) C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>1</sub>O<sub>5</sub>

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  $\text{cm}^{-1}$

Pt/10: Schmp.: 118 - 9<sup>o</sup> (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  $\text{cm}^{-1}$

Pt/23: Schmp.: 133 - 5<sup>o</sup> (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

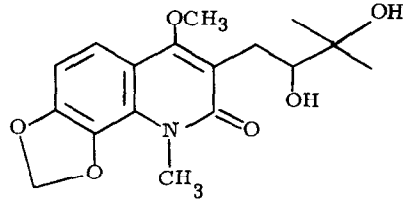
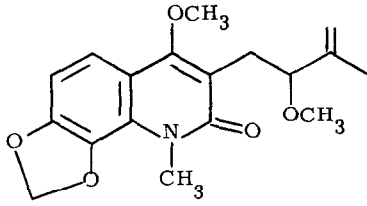
$\lambda_{\text{min.}}^{\text{MeOH}}$ : 279, 248 nm.  $\log \epsilon$ : 3,59; 4,14

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

Bei allen aufgeführten Verbindungen ist  $[\alpha]_{365-589 \text{ nm}}^{23^{\circ}} = 0$  ( $c = 0,35 - 1,3$ ; MeOH). Die UV-Spektren zeigen bei  $p_{\text{H}}$ -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<sup>++</sup>. Je eine Methylenedioxy-Gruppe enthalten Pt/3 ( $\delta = 6,10$  s (2H)); Pt/10 und Pt/23 ( $\delta = 6,03$  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  $\text{C}_5$  und  $\text{C}_6$  ( $\delta_{\text{A,B}} = 6,8; 7,35$  qu.  $J = 8,5$  c/s), Pt/3 am  $\text{C}_5$  unsubstituiert ( $\delta = 6,95$  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  $\beta$ -Fission unterliegt, und im IR-Spektrum die Bande bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$  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:  $=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_3$  ( $\delta = 1,8$  s);  $\text{CH}_2=$  ( $\delta = 4,9$  br. s);  $\text{HC}-\text{O}-$  ( $\delta_{\text{x}} = 4,1$  m); aliph.  $-\text{O}-\text{CH}_3$  ( $\delta = 3,2$ ) und  $-\text{CH}_2-$  ( $\delta_{\text{A,B}} = 2,9$  m).



I : Ptelefolidin-methyläther (Pt/23)

II : Hydroxylunidin (Pt/14)

III : Ptelefructin (Pt/3)

R' + R'' = -O-CH<sub>2</sub>-O-; R''' = -OCH<sub>3</sub> (++++)

IV : Iso-ptelefolin (Pt/6)

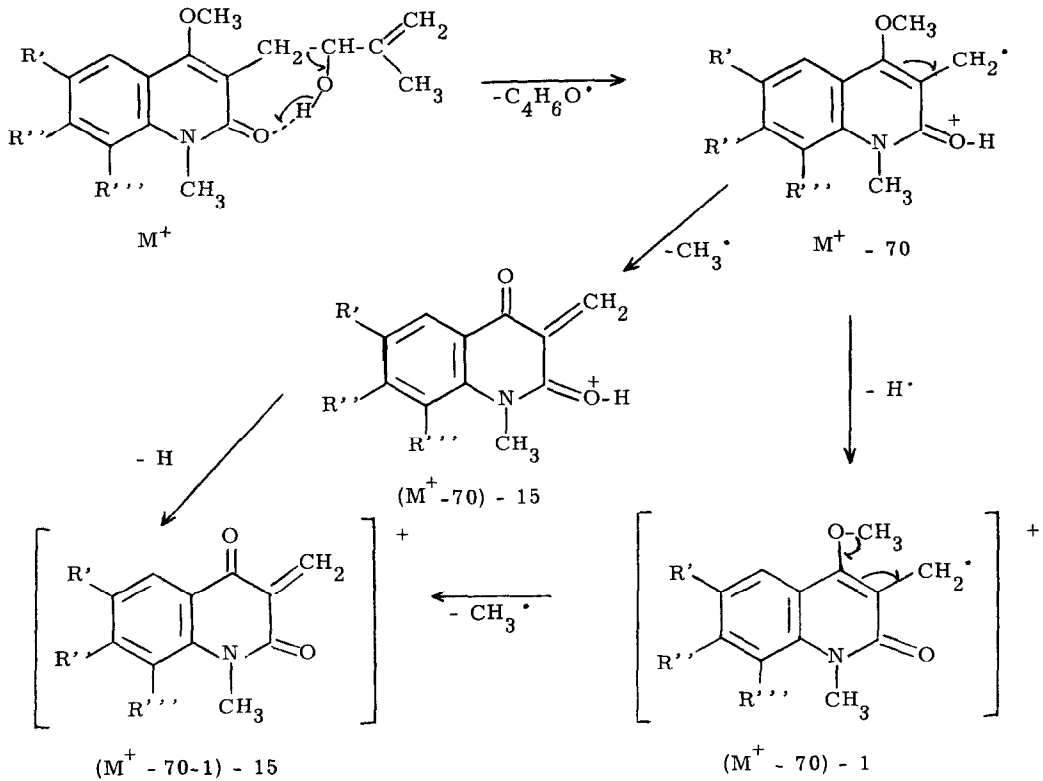
R' = -H; R'' und R''' = -OCH<sub>3</sub>

V : Ptelefolidin (Pt/10)

R' = -H; R'' und R''' = -O-CH<sub>2</sub>-O-

VI : Ptelefolin (Pt/13)

R' und R''' = -OCH<sub>3</sub>; R'' = -H



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

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