

ZUR STRUKTUR EINES NEUEN ALKALOIDS AUS CHLIDANTHUS FRAGANS

C. Nogueiras

Escuela de Química, Universidad de la Habana, Cuba

W. Döpke

Sektion Chemie der Humboldt Universität, Berlin DDR

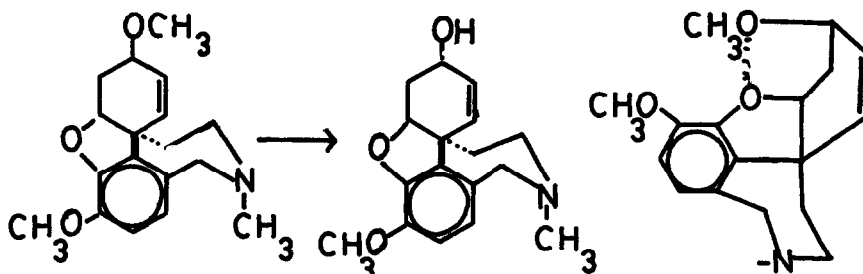
G. Lehmann

Institut für Organische Chemie der DAdW, Berlin DDR

(Received in Germany 3 July 1971; received in UK for publication 24 July 1971)

Bei dem Versuch aus einer Restbasenfraktion von *Chlidanthus fragans* neben Galanthamin, Tazettin und Lycorin weitere Mengen Chlidanthin zu isolieren, haben wir durch wiederholte chromatographische Trennungen eine ölige Base abtrennen können, die in ihrem spektroskopischen Verhalten auf eine weitgehend Galanthamin-ähnliche Struktur hinwies. Dieses schwach basische Alkaloid erwies sich als eine tert. Base mit einer allylalkoholischen Methoxygruppe sowie einer N-Methylfunktion und einer Äthergruppierung, die durch reduktive Entmethoxylierung mit Na/Isoamylalkohol, neben einer Reihe von Produkten u. a. auch in Galanthamin überführbar war, das durch Oxydation mit aktivem Mangandioxyd zu Narwedin oxydiert werden konnte. Das IR-Spektrum der Base in Chloroform wies Banden bei 890, 1120 und  $1645\text{ cm}^{-1}$  auf und das UV-Spektrum in Methanol zeigte keine atypischen Banden. Die damit ableitbare Struktur eines Galanthamin-O-methyläthers konnte durch die Methylierung des Galanthamins bestätigt werden. Da die allylständige Hydroxygruppe des Galanthamins<sup>1)</sup> auf Grund der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung und der sterisch ungünstigen Lage nicht zu methylieren war, wurde das Galanthamin mit heißer

Mineralsäure zum Epigalanthamin epimerisiert und anschließend mit Thionylchlorid, sowie Versetzen mit Natriummethylat in Methanol ver-



äthert. Die Chromatographie des Reaktionsproduktes lieferte zwei Produkte von denen sich das eine als ein Dien<sup>2)</sup>, Schmp. 93-95°; UV-max (Äthanol) 260 nm (log  $\epsilon$  4032): NMR: 3,33 $\tau$ (S,aromatische Protonen), 3,8 $\tau$ (M,4 Vinylprotonen), 5,11 $\tau$ (D,J=5,3 Hz); 5,68 und 6,28 $\tau$  (Q,J=14,5 Hz; 6,12 $\tau$ (S,OCH<sub>3</sub> und 7,60 $\tau$ (S,N-CH<sub>3</sub>)) MS: M=269 m/e erwies, während das andere ölige Produkt nach der anschließenden Methylierung mit Methyljodid in das Galanthaminmethyläther-jodmethylat, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>3</sub>J, Schmp. 272-73°C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -90° (c=1,0 Methanol) übergeführt werden konnte. Damit ist zugleich die Stereochemie dieser Base gesichert.

1) D. J. Williams, D. Rogers Proc. Chem. Soc. 357 (1964)

2) J. G. Bhandarkar, G. W. Kirby J. Chem. Soc. (C) 1224 (1970)