

DREI NEUE CHINOLON-(2)-ALKALOIDE

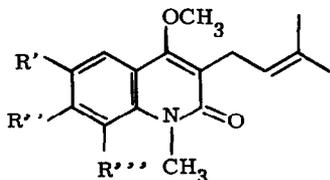
AUS PTELEA TRIFOLIATA [†]

J. Reisch, K. Szendrei, I. Novák, E. Minker, J.Körösi und K. Csedö ^{††}

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

(Received in Germany 13 December 1971; received in UK for publication 31 December 1971)

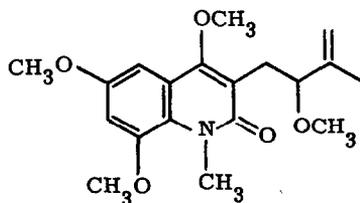
Durch ihr breites Chinolin-Alkaloid-Spektrum dürfte *Ptelea trifoliata* (1-5) für das Studium der biogenetischen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Strukturtypen dieser Naturstoff-Gruppe (6) besonders geeignet sein. Die bemerkenswerte Variabilität der C3-ständigen isoprenoiden Seitenkette am Chinolon-(2)-Grundgerüst wird durch die neuen Alkaloide I-III weiter verdeutlicht.



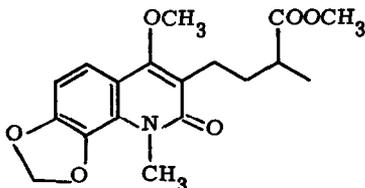
I: (Pt 30), Ptelecortin

R' u. R'' = -O-CH₂-O-; R''' = -OCH₃
vgl. hierzu Fußnote (††††) in (2)

Ia: R', R'' u. R''' = H



II: (KPt 5), Ptelefolin - methyläther



III: (Pt 24), Pteleolin

Die UV-Spektren von I-III verändern sich nicht bei pH-Verschiebung. Zusammen mit den IR-Banden bei 1640 cm^{-1} charakterisiert dies die Verbindungen I-III als Chinolon-(2)-Derivate. Die Anordnung der Substituenten am Aromaten ergibt sich u. a. aus den UV-Spektren, welche bei I mit dem des Ptelefructins (2), bei II mit dem des Ptelefolins (1) und bei III mit dem des Ptelefolidins bzw. seines Methyläthers (2) übereinstimmen. Signal-Lage und -Form (δ -Werte) der aromatischen Protonen bestätigen die Substitutionstypen (I: 6,96 1H s; II: 6,9 u. 6,7 je 1H d ($J=2,5\text{ c/s}$); III: 7,35 u. 6,8 2H dd ($J=8,5\text{ c/s}$)).

I besitzt eine Methylendioxy-Gruppe (6,04 2H s) sowie zwei CH_3O - und eine CH_3N -Gruppe (3,92 3H s u. 3,84 6H). Die Signale der C3-ständigen Seitenkette (3,25 d u. 5,25 tr ($J=7\text{ c/s}$); 1,80 d u. 1,68 d ($J=1\text{ c/s}$)) decken sich mit den entsprechenden shifts des 4-Methoxy-1-methyl-3-(3',3'-dimethylallyl)-chinolon-(2) (Ia) (7). Auch im m.s. Zerfall zeigt I Analogien zu Ia: Der Basispeak m/e 289 entsteht durch Verlust eines C_3H_6 -Bruchstücks aus M^+ .

II besitzt drei CH_3O - und eine CH_3N -Gruppe (3,90 6H u. 3,93 6H), die KMR-Signale der Seitenkette decken sich mit denen des Ptelefolidin-methyläthers (2,9 2H m, 3,18 3H s (aliph. CH_3O -), 4,15 H m, 4,9 2H br. s, 1,8 3H s). Der m.s. Zerfall m/e 347 (M^+) \longrightarrow m/e 262 (100 %) entspricht dem Verlust eines 85 ME schweren Bruchstückes durch β -fission und findet seine Analogie im MS des Ptelefolidin-methyläthers (3).

III enthält am Aromaten eine 7,8-Methylendioxy-Gruppe (6,04 2H s). Da dem KMR-Spektrum außerdem die Anwesenheit von zwei CH_3O - und einer CH_3N -Gruppe im Molekül zu entnehmen ist (3,9; 3,8 u. 3,7 je 3H s), muß eine CH_3O -Gruppe als Methylester in der Seitenkette gebunden sein. Diese Annahme wird durch die IR-Bande 1730 cm^{-1} und durch die Fragment-Ionen M^+ -31 -28 bestätigt. Das 3H d ($J=7\text{ c/s}$) bei 1,25 ppm muß der $\text{CH}-\text{CH}_3$ -Gruppe und das Multiplett bei 1,9 (2H) der β -ständigen Methylengruppe zugeordnet werden (8), während in dem 2,6 (3H) m die Signale der α -Methylen- und der γ -Methin-Gruppe überlagert sind (9). Im Einklang mit der Struktur III tritt im MS als 100 % peak m/e 260 auf, da die Spaltung der γ -Bindung bei dieser Seitenkette stark begünstigt ist.

I (Arbeitsbez. Pt 30): Schmp.: $126-8^{\circ}$ (n-Hexan) MG 331 (M.s.) $C_{18}H_{21}N_1O_5$

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{MeOH}}$: 350 (sh), 335, 312, 258, 228 nm. log ϵ : 3,80; 4,00; 4,03; 4,35; 4,62

$\lambda_{\text{min.}}^{\text{MeOH}}$: 329, 273, 251 nm. log ϵ : 3,98; 3,47; 4,33

$\nu_{\text{max.}}^{\text{KBr}}$: 1640 s; 1595 s cm^{-1}

II (Arbeitsbez. KPt 5): Öl; MG 347 (M.s.) $C_{19}H_{25}N_1O_5$

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{MeOH}}$: 350 (sh), 336, 292, 283, 257, 236 nm. log ϵ : 3,79; 3,84; 4,14; 4,17;
4,54; 4,69

$\lambda_{\text{min.}}^{\text{MeOH}}$: 312, 276, 248 nm. log ϵ : 3,73; 4,13; 4,48

$\nu_{\text{max.}}^{\text{KBr}}$: 1640 s, 1620 s, 1595 m, 1585 m cm^{-1} ; $[\alpha]_{578 \text{ nm}}^{25^{\circ}} = -13,7^{\circ}$ (c=1,45 CHCl_3)

III (Arbeitsbez. Pt 24): Öl; MG 347 (M.s.) $C_{18}H_{21}N_1O_6$

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{MeOH}}$: 331 (sh), 315, 265, 259, (sh), 235 (sh), 226 nm. log ϵ : 3,97; 4,05;
4,43; 4,40; 4,47; 4,54

$\lambda_{\text{min.}}^{\text{MeOH}}$: 278, 248 nm. log ϵ : 3,76; 4,24

$\nu_{\text{max.}}^{\text{Film}}$: 1730, 1640, 1625, 1590 cm^{-1}

$$[\alpha]^{25^{\circ}} = \frac{589 \quad 578 \quad 436 \quad 405 \text{ nm}}{-1,8^{\circ} \quad +3,7^{\circ} \quad +12,5^{\circ} \quad +12,5^{\circ}} \quad (c = 1,12 \text{ CHCl}_3)$$

- + 35. Mitt.: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie
34. Mitt.: J. Reisch, K. Szendrei, Zs. Rózsa, I. Novák u. E. Minker,
Phytochemistry, im Druck
- ++ K. Cs.: Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung.
Heimatadresse: Pharmakognostisches Institut der Pharmazeutischen
Fakultät, Tirgu-Mures (Rumänien).
- (1) J. Reisch, K. Szendrei, I. Novák, E. Minker u. V. Pápay,
Tetrahedron Letters 1969, 3803
- (2) J. Reisch, K. Szendrei, V. Pápay, E. Minker u. I. Novák,
Tetrahedron Letters 1970, 1945
- (3) J. Reisch, K. Szendrei, V. Pápay, I. Novák u. E. Minker,
Tetrahedron Letters 1970, 3365
- (4) D.L. Dreyer, Phytochemistry 8, 1013 (1969)
- (5) L.A. Mitscher, M.S. Bathala u. J.L. Beal, Chem. Comm. 1971, 1040
- (6) K. Szendrei, E. Minker, I. Novák u. J. Reisch,
Herba Hungarica 9, 33 (1970)
- (7) F. Bohlmann u. V.S. Bhaskar Rao, Chem. Ber. 102, 1774 (1969)
- (8) J. Rahm u. J. Štamberg, Collect. czechoslov. chem. Commun.
36, 2701 (1971)
- (9) N.S. Bhacca, D.P. Hollis, L.F. Johnson u. E.A. Pier,
"NMR Spectra Catalog", Varian Associates Palo Alto 1963