

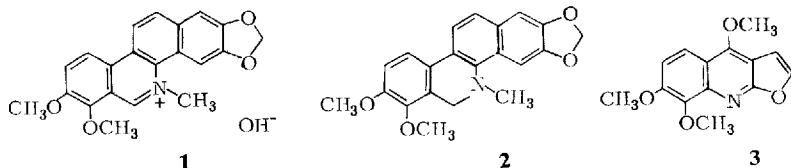
Notiz über die Alkaloide von *Xanthoxylon tsihanimposa* H. Perr.

Nikolaus Weber

Pharmakologisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Hauptstraße 47–51

Eingegangen am 28. Juni 1973

Aus den Wurzeln von *X. tsihanimposa*, einer *Rutacee* Madagaskars, wurden drei Alkaloide isoliert: Chelerythrin (**1**), Dihydrochelerythrin (**2**) und Skimmianin (**3**). In den Stengeln der Pflanze konnte nur **3** nachgewiesen werden.



Die Identifizierung von **1**, **2** und **3** wurde mit Hilfe spektroskopischer Methoden und Vergleich mit authent. **1** und **3** durchgeführt.

Die gleichen Alkaloide **1**, **2** und **3** wurden schon in *Fagara xanthoxyloides* (*X. senegalense*) gefunden¹⁾.

Die *Farbwerke Hoechst AG*, Frankfurt/Main, haben das Pflanzenmaterial dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

Herrn Prof. *Slávik*, Universität Prag, danke ich für eine authent. Probe Chelerythrinchlorid, Herrn Dr. *Waterman*, University of Strathclyde, Glasgow, für authent. Proben von Chelerythrinchlorid und Skimmianin.

Experimenteller Teil²⁾

Extraktion von *X. tsihanimposa*: 110 g der gemahlenden Wurzeln wurden analog *Schlittler et al.*³⁾ extrahiert und auf Alkaloide aufgearbeitet. Es wurden 1.5 g braunes Rohbasengemisch (B. 1) erhalten.

Isolierung von Chelerythrin (1**) und Skimmianin (**3**):** 1.5 g B. 1 wurden an einer Säule von 130 g Al₂O₃ (neutral, Woelm) chromatographiert (Tab. 1):

¹⁾ F. G. Torto, P. Sefcowsics, B. A. Dadson und J. A. Mensah, Ghana J. Science **9**, 3 (1969) [C. A. **72**, 87149p (1970)].

²⁾ Die Schmp. sind unkorrigiert. Das NMR-Spektrum wurde mit einem Varian-A 60-Instrument in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die Wurzeln und Stengel von *X. tsihanimposa* wurden im August 1967 in Betsipotika/Morondava (Madagaskar) gesammelt.

³⁾ E. Schlittler und N. Weber, Helv. Chim. Acta **55**, 2061 (1972).

Tab. 1. Chromatographie von B. 1 an Al_2O_3 ⁴⁾

Fraktion	gef. Basen	Laufmittel in % $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$		Volumen (ml)	Gewicht (g)
1	keine Alkaloide	98.5	1.5	300	0.1
2	1 und 3	98.5	1.5	300	0.8
3	Alkaloidgemische	90	10	500	0.5
					gesamt: 1.4

Nach Destillation des Lösungsmittels und Aufnahme des Rückstandes in Methanol fielen aus der 2. Fraktion 150 mg rötliche Kristalle von **1** aus. Nach Filtration von **1** wurde die Mutterlauge eingeeengt und mit wenig Äther versetzt. Beim Aufbewahren im Kühlschrank fielen nach einiger Zeit 80 mg gelbliche Kristalle von **3** aus.

Isolierung von Dihydrochelerythrin (2): Nach Filtration von **3** und Destillation des Lösungsmittels blieben noch 500 mg eines gelben Basengemisches (B. 2) zurück, das an einer Säule von 60 g Al_2O_3 (neutral Woelm) chromatographiert folgende Fraktionen ergab (Tab. 2):

Tab. 2. Chromatographie von B. 2 an Al_2O_3 ⁴⁾

Fraktion	gef. Basen	Laufmittel in % $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$		Volumen (ml)	Gewicht (g)
1	2	100	—	500	0.1
2	Alkaloidgemische	90	10	500	0.4
					gesamt: 0.5

Nach Destillation des Lösungsmittels und Aufnahme des Rückstandes in Methanol/Äther fielen aus der 1. Fraktion 20 mg farblose Kristalle von **2** aus.

Reindarstellung der Alkaloide

Chelerythrin (1): Nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Methanol lag der Schmp. bei 203–206°C (nach Lit.⁵⁾: 207–208°C). Der Labat-Test⁶⁾ war positiv.

Chelerythrinchlorid: Durch Ansäuern einer alkohol. Lösung von **1** mit methanol. HCl; umkristallisiert aus Äthanol: gelbe Kristalle vom Schmp. 201–203°C (nach Lit.⁷⁾: 198 bis 199°C). Der Misch-Schmp. mit authent. Material war nicht erniedrigt. Die Spektren (UV, IR) stimmten mit denen der Vergleichsproben und der Lit.⁷⁾ überein.

Dihydrochelerythrin: Durch Reduktion von **1** mit NaBH_4 ⁸⁾: nach dem Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 165–166°C (nach Lit.⁸⁾: 165–166°C). Die Spektren (UV, NMR) stimmten mit der Lit.^{9,10)} überein.

⁴⁾ Das fortschreitende Chromatogramm wurde dünnschichtchromatographisch kontrolliert: Adsorbens: Al_2O_3 neutral (Typ T) (Merck). Laufmittel: Tab. 1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.5\%$ Methanol, Tab. 2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Petroläther}$ (1:1).

⁵⁾ H.-G. Boit, Ergebnisse der Alkaloidchemie bis 1960, S. 363, Akademie Verlag, Berlin 1961.

⁶⁾ M. A. Labat, Bull. Soc. Chim. France **5**, 745 (1909).

⁷⁾ F. Fish und P. G. Waterman, J. Pharm. Pharmacol. **23**, 67 (1971).

⁸⁾ A. Chatterjee, S. Bose und C. Ghosh, Tetrahedron **7**, 255 (1959).

⁹⁾ D. B. MacLean, D. E. F. Gracey, J. K. Saunders, R. Rodrigo und R. H. F. Manske, Can. J. Chem. **47**, 1951 (1969).

¹⁰⁾ A. W. Sangster und K. L. Stuart, Chem. Rev. **65**, 69 (1965).

Dihydrochelerythrin (2): Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 164–165°C. Der Misch-Schmp. mit dem aus **1** hergestellten Dihydrochelerythrin war nicht erniedrigt. Der Labat-Test⁶⁾ war positiv. Die Spektren (UV, IR) stimmten mit denen der synthet. Vergleichsprobe überein.

Skimmianin (3): Nach dem Umkristallisieren aus Methanol lag der Schmp. bei 178°C (nach Lit.^{7,11)}: 175–176°C, 178°C). Der Labat-Test⁶⁾ war negativ. Der Misch-Schmp. mit authent. Material war nicht erniedrigt. Die Spektren (UV, IR) stimmten mit denen der Vergleichsprobe sowie mit der Lit.^{7,10)} überein.

¹¹⁾ The Merck Index of Chemical Drugs, 7th Ed., S. 941, Merck & Co., Inc., Rahway, N. J. 1960.