

## Notiz über die Alkaloide von *Xanthoxylon tsahanimposa* 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. tsahanimposa*, 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*) gefunden<sup>1)</sup>.

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 Teil<sup>2)</sup>

*Extraktion von X. tsahanimposa:* 110 g der gemahlenen Wurzeln wurden analog Schlittler et al.<sup>3)</sup> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Woelm) chromatographiert (Tab. 1):

- 1) F. G. Torto, P. Sefcowics, B. A. Dadson und J. A. Mensah, Ghana J. Science **9**, 3 (1969) [C. A. **72**, 87149 p (1970)].
- 2) Die Schmpp. 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. tsahanimposa* 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>4)</sup>

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	<b>1</b> und <b>3</b>	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 eingeengt 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral Woelm) chromatographiert folgende Fraktionen ergab (Tab. 2):

Tab. 2. Chromatographie von B. 2 an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>4)</sup>

Fraktion	gef. Basen	Laufmittel in % $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$		Volumen (ml)	Gewicht (g)
1	<b>2</b>	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.<sup>5)</sup>: 207–208°C). Der Labat-Test<sup>6)</sup> war positiv.

*Chelerythrinchlorid:* Durch Ansäubern einer alkohol. Lösung von **1** mit methanol. HCl; umkristallisiert aus Äthanol; gelbe Kristalle vom Schmp. 201–203°C (nach Lit.<sup>7)</sup>: 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.<sup>7)</sup> überein.

*Dihydrochelerythrin:* Durch Reduktion von **1** mit  $\text{NaBH}_4$ <sup>8)</sup>: nach dem Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 165–166°C (nach Lit.<sup>8)</sup>: 165–166°C). Die Spektren (UV, NMR) stimmten mit der Lit.<sup>9,10)</sup> überein.

4) Das fortschreitende Chromatogramm wurde dünnenschichtchromatographisch kontrolliert: Adsorbens:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral (Typ T) (Merck). Laufmittel: Tab. 1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.5\%$  Methanol, Tab. 2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 +$  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).

**Dihydrochelerythin (2):** Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 164–165°C. Der Misch-Schmp. mit dem aus **1** hergestellten Dihydrochelerythin war nicht erniedrigt. Der Labat-Test<sup>6)</sup> 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.<sup>11)</sup>: 175–176°C, 178°C). Der Labat-Test<sup>6)</sup> 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.<sup>10)</sup> überein.

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

[244/73]