

## $\Delta^5$ -DEHYDROSKYTANTHIN UND $\delta$ -SKYTANTHIN IN *TECOMA STANS*

D. GROSS, W. BERG und H. R. SCHÜTTE

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und  
Medizin der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle (Saale)

(Eingegangen 23. Mai 1972. Angenommen 15. August 1972)

**Key Word Index**—*Tecoma stans*; Bignoniaceae; alkaloids;  $\delta$ -skytanthine;  $\Delta^5$ -dehydroskytanthine.

**Abstract**—The structures of two new alkaloids extracted from *Tecoma stans* were determined by IR, NMR, MS and m.ps of their picrates and methiodides. The compounds were characterized as  $\Delta^5$ -dehydroskytanthine and  $\delta$ -skytanthine.

BEREITS 1899 ist über das Vorkommen von Alkaloiden in *Tecoma stans* Juss. berichtet worden.<sup>1</sup> 1963 gelang die Strukturaufklärung von Tecomanin,<sup>2</sup> Tecostanin<sup>3</sup> und Tecostidin.<sup>4</sup> Einige Jahre später wurden Boschniakin, 4-Noractinidin, *N*-Normethylskytanthin sowie 5- und 9-Hydroxyskytanthin isoliert und charakterisiert.<sup>5</sup> Diese Verbindungen bilden mit einigen anderen strukturverwandten Basen aus verschiedenen höheren Pflanzen, z.B. *Skytanthus acutus* Meyen, *Valeriana officinalis* L., *Boschniakia rossica* (Cham. et Schldl.) oder *Pedicularis olgae* Rgl., die Gruppe der monoterpenoiden Pyridin- und Piperidin-alkaloide (vgl.<sup>6,7</sup>).

Im Rahmen von Biosyntheseuntersuchungen der *Tecoma*-Alkaloide<sup>8</sup> haben wir uns ebenfalls für das Alkaloidspektrum dieser Pflanze interessiert. Im Gegensatz zu anderen Autoren, die bei *Tecoma stans* verschiedener Herkunft (Ägypten, Florida, Kuba, Mexiko) signifikante Unterschiede in der Basenzusammensetzung festgestellt haben,<sup>5</sup> fanden wir in Pflanzenmaterial aus Ghana, Hong Kong und Indien jeweils das gesamte Alkaloidspektrum, allerdings in unterschiedlicher quantitativer Zusammensetzung.<sup>9</sup>

Neben den bisher bekannten *Tecoma*-Alkaloiden konnten wir zwei neue Verbindungen isolieren und als  $\Delta^5$ -Dehydroskytanthin und  $\delta$ -Skytanthin charakterisieren. Letzteres war bisher nur aus *Skytanthus acutus* Meyen bekannt,<sup>10-12</sup> während  $\Delta^5$ -Dehydroskytanthin nicht mit dem früher bereits aus *Skytanthus acutus* isolierten  $\Delta^8$ -Dehydroskytanthin (Pikrat,

<sup>1</sup> G. E. BOORSMA, *Meded. Lands. Plantent* **31**, 136 (1899).

<sup>2</sup> G. JONES, H. M. FALES und W. C. WILDMAN, *Tetrahedron Letters* 397 (1963).

<sup>3</sup> Y. HAMMOUDA, M. PLAT und J. LE MEN, *Ann. Pharm. Fr.* **21**, 699 (1963); *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2802 (1963).

<sup>4</sup> Y. HAMMOUDA und J. LE MEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2901 (1963).

<sup>5</sup> E. M. DICKINSON und G. JONES, *Tetrahedron* **25**, 1523 (1969).

<sup>6</sup> D. GROSS, *Fortschr. Bot.* **32**, 93 (1970); *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* **28**, 109 (1970); **29**, 1 (1971).

<sup>7</sup> W. C. WILDMAN, J. LE MEN und K. WIESNER, in *Cyclopentanoid Terpene Derivatives* (Hrsg. A. R. BATTERSBY und W. J. TAYLOR), p. 239, Marcel Dekker, New York (1969).

<sup>8</sup> D. GROSS, W. BERG und H. R. SCHÜTTE, *Biochem. Physiol. Pflanzen*, im Druck.

<sup>9</sup> D. GROSS, W. BERG und H. R. SCHÜTTE, in Vorbereitung.

<sup>10</sup> H. H. APPEL und B. MÜLLER, *Scientia (Valparaiso)* **28**, 5 (1961).

<sup>11</sup> C. G. CASINOVY, J. A. GARBARINO und G. B. MARINI-BETTOLO, *Chem. & Ind.* 253 (1961).

<sup>12</sup> C. DJERASSI, J. P. KUTNEY und M. SHAMMA, *Tetrahedron* **18**, 183 (1962).

F.  $127^\circ$ <sup>13-15</sup> identisch ist und somit ein neuartiges Skyanthinalkaloid darstellt. Die Strukturaufklärung erfolgte im wesentlichen durch IR, NMR und MS und beim  $\delta$ -Skyanthin außerdem durch Vergleich mit den in der Literatur für dieses Alkaloid beschriebenen Daten (Drehwert, F. von Pikrat und Methojodid).  $\Delta^5$ -Dehydroskyanthin erwies sich dünnsschichtchromatographisch identisch mit einem Produkt, das bei der Reduktion nach Huang Minlon aus Tecomanin erhalten wurde, und ließ sich außerdem katalytisch zu Skyanthin hydrieren.

### EXPERIMENTELLES

Etwa 7 Monate alte, im Gewächshaus aus ghanesischem oder indischem Samenmaterial angezogene Pflanzen von *Tecoma stans* wurden nach dem Trocknen bei  $60^\circ$  alkalisch mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Nach einer  $\text{HCl-NH}_3$ -Passage erfolgte DC an Kieselgel H oder HF ( $\text{CHCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6-\text{MeOH}$ , 10:2:1). Die beiden unbekannten Dragendorff-positiven Verbindungen (A:  $R_f$ , 0,18; B:  $R_f$ , 0,34) wurden nach ihrer Rechromatographie ( $\text{Et}_2\text{O-C}_6\text{H}_6-\text{MeOH}$ , 10:2:1) eluiert und in die Pikrate bzw. Methojodide überführt.

$\delta$ -*Skyanthin*. Diese Base macht bei ghanesischem Pflanzenmaterial etwa 60% des Gesamalkaloidgehaltes aus. Freie Base  $[\alpha]_D^{26} +10,0^\circ$  ( $c$  1,2;  $\text{CHCl}_3$ ); Pikrat, F.  $144-146^\circ$  ( $\text{EtOH}$ ); Methojodid, F.  $300-302^\circ$  (Zers.) (Iso-PrOH),  $[\alpha]_D^{26} -20,8^\circ$  ( $c$  1,4;  $\text{MeOH}$ ). Das Molgewicht der freien Base wurde MS zu 167 bestimmt (Molpeak  $\text{M}^+$  167; 40%), das entspricht einer Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ . Das MS zeigt weitere Peaks bei  $m/e$  166 (M-1), 152 (M-15), 110 (M-57), 84 ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH-N}^+(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ), 58 ( $\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CH}_2$ ) und 44 ( $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ ). Die durch metastabile Peaks belegten Fragmente bei  $m/e$  58 (100%), 44 (80%) und ein allylstabilisiertes Radikal  $m/e$  109 sowie eine starke H-Abspaltung sind besonders charakteristisch für *N*-methylierte Skyanthine (vgl.<sup>3,16,17,19</sup>). Die *N*-Methylgruppe wurde darüber hinaus durch einen modifizierten Abbau nach Alworth *et al.*<sup>18</sup> als Methyltrimethylammoniumjodid nachgewiesen. Das von uns isolierte Skyanthin zeigt im Drehwert und in den Schmelzpunkten der genannten Derivate weitgehende Übereinstimmung mit dem  $\delta$ -Isomeren (Lit.  $[\alpha]_D +9^\circ$ ,<sup>19</sup> F. Pikrat  $145^\circ$ ,<sup>20</sup> Methojodid  $305^\circ$ <sup>17</sup>) und unterscheidet sich signifikant von den bisher für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Skyanthin bekannten Daten (vgl.<sup>10-12,17,19,20</sup>).

$\Delta^5$ -*Dehydroskyanthin*. Freie Base  $[\alpha]_D^{26} -89^\circ$  ( $c$  0,72;  $\text{CHCl}_3$ ); Pikrat, F.  $167^\circ$  ( $\text{EtOH}$ ); Methojodid, F.  $235-237^\circ$  (Iso-PrOH),  $[\alpha]_D^{26} -50,9^\circ$  ( $c$  0,61;  $\text{MeOH}$ ). Das IR-Spektrum zeigt bei  $1620 \text{ cm}^{-1}$  einen schwachen, für Olefine typischen Peak. Das MS weist einen Molpeak  $\text{M}^+$  165 (62%) (entspricht einer Summenformel von  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$ ) und die für Skyanthine charakteristischen Peaks bei  $m/e$  150, 122, 107, 79, 58 und 44 auf. Die katalytische Hydrierung über 5% iger Palladiumkohle<sup>5</sup> führte zu einem Produkt (Pikrat F.  $147^\circ$ ,  $\text{M}^+$  167), das dünnsschichtchromatographisch in verschiedenen Laufmittelsystemen mit dem als  $\delta$ -Skyanthin isoliertem Alkaloid identisches Laufverhalten zeigte. Die beim Pikratmischschmelzpunkt des Reduktionsproduktes und isolierten Alkaloids beobachtete Depression ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß bei der Hydrierung ein sterisch uneinheitliches Produkt entsteht. Die Reduktion von Tecomanin nach Huang Minlon<sup>5</sup> führte zu Hydroxyskyanthinen und in geringer Ausbeute zu einem Reaktionsprodukt, das dünnsschichtchromatographisch mit dem isolierten Alkaloid Identität zeigte. Das spricht für eine  $\Delta^5$ -Doppelbindung. Im NMR-Spektrum (60 MHz) mit Tetramethylsilan als externem Standard sind ein Dublett bei 1,0 und 1,3 ppm (zwei sekundäre C-Methylgruppen) sowie ein 3-Protonensingulett bei 2,90 ppm (N-Methylgruppe) zu sehen. Da bei 3,4 ppm ein Multiplettsignal für zwei benachbart zum Stickstoff stehende  $\text{CH}_2$ -Gruppen auftritt, entfallen Doppelbindungen in  $\Delta^1$ - und  $\Delta^3$ -Position. Bei 2,5 ppm erscheint ein Multiplett (3 tertiäre Protonen). Da zwei von ihnen durch die beiden sekundären Methylgruppen gegeben sind, bleibt für das dritte die Position 5 oder 9. Eine Doppelbindung in  $\Delta^{5,9}$ -Position ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, weil keine *trans*-dioxialen Protonen für eine Eliminierung zur Verfügung stehen. Im Modell sind für das Skyanthin-System in 5- und 9-Position nur *cis*-Protonen möglich. Eine Entscheidung zwischen  $\Delta^5$ - und  $\Delta^6$ -Dehydroskyanthin ergibt bei 5,5 ppm ein Signal für ein olefinisches Proton, das lediglich mit der  $\Delta^5$ -Position zu vereinbaren ist.

- <sup>13</sup> C. G. CASINOV, F. DELLE MONACHE, G. GRANDOLINI, G. B. MARINI-BETTOLO und H. H. APPEL, *Chem. & Ind.* 984 (1963).  
<sup>14</sup> G. ADOLPHEN, H. H. APPEL, K. H. OVERTON und W. D. C. WARNOCK, *Tetrahedron* **23**, 3147 (1967).  
<sup>15</sup> G. B. MARINI-BETTOLO, *Ann. Ist. Super. Sanita* **4**, 489 (1968); *Chem. Abs.* **71**, 91703 (1969).  
<sup>16</sup> H. BUDZIKIEWICZ, C. DIERASSI und D. H. WILLIAMS, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. 1, p. 225, Holden-Day, San Francisco (1964).  
<sup>17</sup> E. J. EISENBAU, H. AUDA, K. S. SCHORNO, G. R. WALLER und H. H. APPEL, *J. Org. Chem.* **35**, 1364 (1970).  
<sup>18</sup> W. L. ALWORTH, A. A. LIEBMAN und H. H. RAPORT, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3375 (1964).  
<sup>19</sup> E. J. EISENBAU, A. BRIGHT und H. H. APPEL, *Chem. & Ind.* 1242 (1962).  
<sup>20</sup> C. G. CASINOV, F. DELLE MONACHE, G. B. MARINI-BETTOLO, E. BIANCHI und J. GARBARINO, *Gazz. Chim. Ital.* **92**, 479 (1962).