

**2-(*n*-UNDECYL)-CHINOLON-(4) AUS DEN BLÜTEN
VON *PTELEA TRIFOLIATA* UND DEN WURZELN VON
*RUTA GRAVEOLENS****

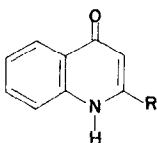
J. REISCH, Zs. RÓZSA, K. SZENDREI† und J. KÖRÖSI

Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms Universität Münster/W.
Pharmakognostisches Institut und Pharmakologisches Institut
der Medizinischen Universität, Szeged, Ungarn

(Eingegangen 17 September 1974)

Key Word Index—*Ptelea trifoliata*; *Ruta graveolens*; Rutaceae; pseudanes: 2-(*n*-undecyl)quinolone-4; 2-(*n*-dodecyl)quinolone-4; 2-(*n*-tridecyl)quinolone-4; 2-(*n*-tetradecyl)quinolone-4.

Pseudane wurden vor etwa 30 Jahren als Stoffwechselprodukte des Bakteriums *Pseudomonas aeruginosa* bekannt [1]. Wenig später fand man diese Alkaloide auch in einigen Rutaceen-Arten wie *Evodia rutaecarpa* [2], *Vepris ampody* [3] und *Haplophyllum acutifolium* [4]. Pseudane sind am isocyclischen Ringteil unsubstituierte Chinolon-4-Derivate, die in 2-Position eine lange aliphatische Seitenkette tragen (1a-d, 2).



- (1a) R = $-(CH_2)_{10}-Me$
 (1b) R = $-(CH_2)_{11}-Me$
 (1c) R = $-(CH_2)_{12}-Me$
 (1d) R = $-(CH_2)_{13}-Me$
 (2) R = 4'-(3',4'-Methylenedioxyphenyl)-*n*-butyl

Bei der Auftrennung von Benzolextrakten der Blüten von *Ptelea trifoliata* konnte ein Alkaloid (Pt/36) gewonnen werden, das durch seine Fluoreszenz auffällig wurde, die beträchtlich schwächer ist als die der früher aus dieser Pflanze isolierten Chinolon-2 und -4-Derivate [5]. Das UV-, IR- und KMR-Spektrum charakterisierten die unbekannte Verbindung als Pseudan. Über das Massenspektrum konnte es als 2-(*n*-Undecyl)-chinolon-4 (1a) identifiziert werden [6].

Die Struktur des früher aus *Ruta graveolens* isolierten 2-[4'-(3',4'-Methylen-dioxyphenyl)]-*n*-butylchinolon-4 (Rutaverin) (2) [7] ließ aufgrund biogenetischer Überlegungen [8] erwarten, daß auch diese Pflanze Pseudane synthetisieren kann. Aus dem benzolischen Wurzelextrakt ließ sich durch kombinierte Säulen- und Dünnschichtchromatographie ein Alkaloidgemisch (Rr/22) isolieren, welches in seinen Eigenschaften (Fluoreszenz, UV, IR) den Pseudanen glich. Aufgrund von Massen- und KMR-Spektren sowie der Gaschromatographie erwies sich das isolierte Produkt als ein Gemisch der homologen Pseudane 1a-1d, in dem 2-(*n*-Undecyl)-chinolon 4 (1a) als Hauptkomponente vorlag.

EXPERIMENTELLES

Über die Isolierung der Pseudane aus *Ptelea trifoliata* [9] und *Ruta graveolens* [10] wird an anderer Stelle ausführlich berichtet. 2-(*n*-Undecyl)-chinolon-4 (aus den Blüten von *Ptelea trifoliata*) Arbeitsbezeichnung Pt/36; Schmp. 130-132° (Aceton). UV-Spektrum: (MeOH): 330, 320, 238, 215 nm; log ϵ : 4,10; 4,10; 4,44; 4,40; (MeOH, H⁺): 302, 232 nm; log ϵ : 3,98; 4,75; (MeOH, OH⁻): 316, 246 nm; log ϵ : 2,96; 4,44. IR-Spektrum: (KBr): 1620 cm⁻¹ (Chinolon-4). KMR-Spektrum: (CDCl₃): 1,0 (-Me); 1,2-1,4 [$-(CH_2)_n$]; 2,4 (2Htr-CH₂-); 6,20 (1Hs H3); 7,5 (3Hm H6, H7, H8); 8,25 (1Hd H5). MS: 299 (8%), 172 (58%), 159 (100%).

Pseudan-Gemisch (aus den Wurzeln von *Ruta graveolens*) Arbeitsbezeichnung Rr/22; Schmp.: 134-135° (Aceton). UV-Spektrum: (MeOH): 332, 320, 239, 216 nm; log ϵ : 4,08; 4,07; 4,40; 4,35; (MeOH, H⁺): 303, 231 nm; log ϵ : 3,96; 4,72; (MeOH, OH⁻): 315, 242 nm; log ϵ : 2,94; 4,45. IR-Spektrum: (KBr): 1620 cm⁻¹ (Chinolon-4). KMR-Spektrum (CDCl₃): 1,0 (-Me); 1,2-1,4 [$-(CH_2)_n$]; 2,4 (2Htr-CH₂-); 6,24 (1Hs H3); 7,5 (3Hm H6, H7, H8); 8,30 (1Hd H5). MS: [341 (0,5%); [327 (2,5%); [313 (4,0%); 299 (11%); 172 (69%); 159 (100%).

* XLVIII Mitt.: 'Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie'. XLVII Mitt.: Reisch, J., Gombos, M., Szendrei, K. und Novák, J. (1974) *Arch. Pharmaz.* **307**, 814.

† Derzeitige Adresse: Scientific and Technical Section, United Nations Narcotic Division, Genève.

LITERATUR

1. Luckner, M. in *Biosynthese der Alkaloide* (herausg. v. Mothes, K. und Schütte, H. R.) VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften zu Berlin 1969 S. 539.
2. Tschesche, R. und Werner, W. (1967) *Tetrahedron* **23**, 1873.
3. Kan-Fan, Ch., Das, Bh. C., Boiteau, P. und Portier, P. (1970) *Phytochemistry* **9**, 1283.
4. Rassakowa, D. M., Bessonowa, J. A. und Yunussow, S. Yu. (1973) *Khim. Prir. Ssoed.* (2) 206.
5. Reisch, J., Mirhom, Y. W., Körösi, J., Szendrei, K. und Novák, I. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2552 und früher dort zit. Arbeiten.
6. Reisch, J., Pagnucco, R. und Jantos, N. (1968) *Phytochemistry* **7**, 997.
7. Reisch, J., Novák, I., Szendrei, K. und Minker, E. (1967) *Naturwissenschaften* **54**, 517.
8. Reisch, J., Szendrei, K., Novák, I. und Minker, E. (1974) *Acta Pharm. Hungarica* **44**, 107.
9. Körösi, J. (1974) Dissertation, Szeged.
10. Rózsa, Zs. (1972) Dissertation, Szeged.

Phytochemistry, 1975, Vol. 14, pp. 841-842. Pergamon Press. Printed in England.

COUMARIN, ALKALOID AND FLAVONOID CONSTITUENTS FROM THE ROOT AND STEM BARKS OF *ZANTHOXYLUM AVICENNAE*

FRANCIS FISH, ALEXANDER I. GRAY and PETER G. WATERMAN

Division of Pharmacognosy and Forensic Science, Department of Pharmaceutical Chemistry, University of Strathclyde,
Glasgow G1 1XW, Scotland

(Received 29 October 1974)

Key Word Index—*Zanthoxylum avicennae*; Rutaceae; flavanone; hesperidin; alkaloids; dihydroavicine; chelerythrine; nitidine; magnoflorine; candicine; tembetarine.

Plant. Zanthoxylum avicennae (Lam.) DC (syn. *Fagara avicennae* Lam.) [1]. *Voucher specimens*. S.P. Lau-STR.3 and S.P. Lau-STR.30 deposited at the herbarium of the Royal Botanic Garden, Edinburgh. *Source*. STR.3-Tsuen Wan, New Territory, Hong Kong; STR.30-Tai Tam Reservoir, Hong Kong. *Uses*. Used in Hong Kong as a remedy for sore throat and jaundice [2]. *Previous work*. Isolation and characterization of the flavonoids hesperidin and diosmin [2], the benzophenanthridine alkaloid avicine [3], and the pyranocoumarin avicennin, for which three isomeric structures were suggested [4]. *Plant parts*. Root bark of STR.30 (150 g) and root and stem barks of STR.3 (2.4 and 8.4 g, respectively).

Present work. The powdered barks were extracted separately in a Soxhlet apparatus successively with petrol (40–60°), CHCl_3 and MeOH. The petrol extract of STR.30 gave, on concentration, yellow crystals (3.55 g). Their identification as the novel pyranocoumarin avicennol, and its correlation with avicennin has been reported elsewhere [5]. An aliquot of the CHCl_3 extract yielded, on shaking with 3% HCl, a yellow-orange precipitate from which were separated, by column

chromatography [6], the benzophenanthridine alkaloids chelerythrine (25 mg) mp 198–200° (identical with an authentic sample by mmp, UV, IR and TLC) and nitidine (8 mg) mp 237–240° (identical with an authentic sample by mmp, UV, IR and TLC). The remainder of the CHCl_3 extract yielded dihydroavicine (4 mg) mp 210–212° (lit. [3] 211–212.5°) M^+ 333.0999, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ requires 333.1001. The MS breakdown pattern, with a major ion at m/e 317 ($\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_4$) for loss of H and Me, was very simple indicating the presence of two methylenedioxy groups as ring substituents and the concomitant absence of methoxyl groups, unlike chelerythrine and nitidine [7]. The MeOH extract, on concentration, gave hesperidin (1.4 g) mp 255–258° (identical with an authentic sample by mmp, UV, IR, TLC and hydrolysis to hesperetin). Examination of the MeOH extract, purified as previously described [8], by TLC and high voltage electrophoresis, showed the presence of small quantities of the quaternary alkaloids magnoflorine, tembetarine and candicine.

Similar examination of STR.3 revealed the presence of avicennol (20 mg from stem bark, 57 mg from root bark), hesperidin (50 mg from stem bark)