

ALKALOIDE AUS VINCA HERBACEA W.K. XI. NORFLUOROCURARIN¹

B. Pyuskyulev, I. Ognyanov, P. Panov

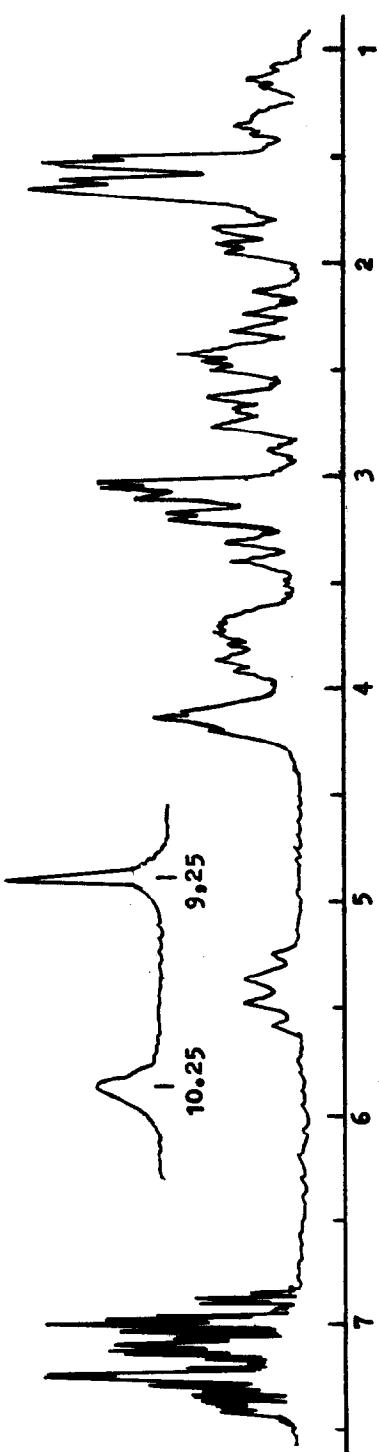
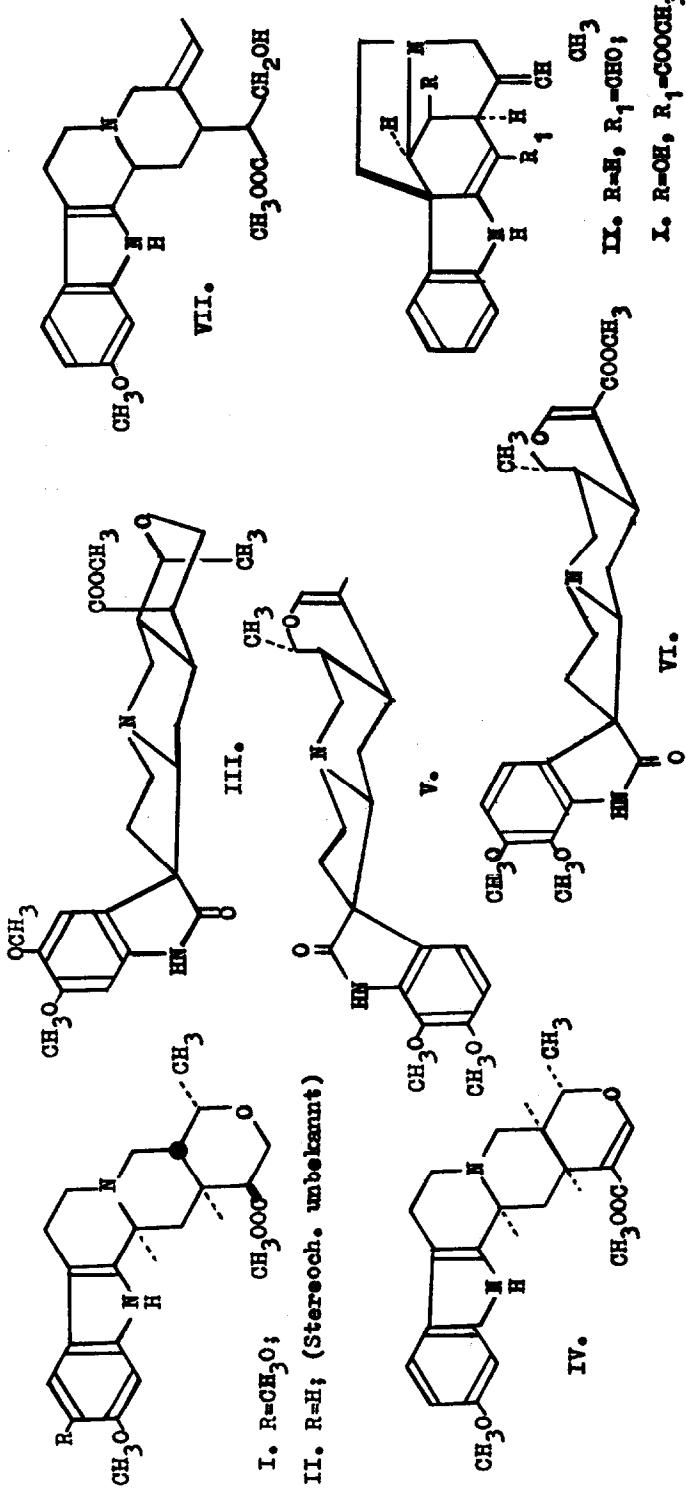
Institut für Organische Chemie und Botanisches Institut,

Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia 13

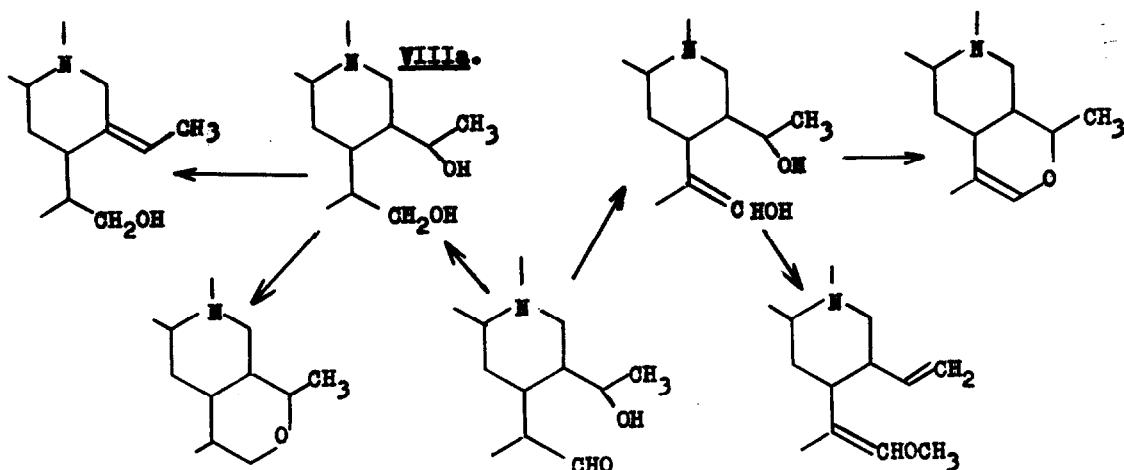
(Received in UK 6 August 1967)

Aus einer in Bulgarien verbreiteten Vinca herbacea W.K. wurden die Alkalioide Herbacein,^{2,3} (I), Herbain,^{2,4} (II) und Herbalin,^{3,5} (III) isoliert, die sich als erste Vertreter vom Heteroyohimbanalkaloiden mit einem hydrierten Ring E erwiesen haben. Außerdem konnten aus derselben Pflanze einige diesen ähnlichen Alkaloiden gewonnen werden - Reserpinin,⁶ (IV), Majdin (V) und Iso-majdin,^{1,6} (VI) und in letzter Zeit - das tetracyklische Hervin,⁷ (VII). Die gleichzeitige Anwesenheit dieser drei Alkaloidgruppen in ein und derselben Pflanze führt zur Annahme eines biogenetischen Zusammenhang zwischen ihnen.

Im Sinne von Wenkert's Vorstellungen,⁸ könnte z.B. die hypothetische Verbindung (VIII), (Schema I) als gemeinsamer Verläufer angenommen werden. Dieses Schema könnte in dem Falle zutreffen, wenn aus derselben Pflanze ein, dem Zwischendiol (VIIIa) entsprechendes Alkaloid isoliert werden könnte. Ein ähnliches Alkaloid müßte in der stark polaren Fraktion enthalten sein und chromatographische Flecke im Startgebiet aufweisen. Trotz unserer Skepsis nahmen wir eine Untersuchung der in dieser polaren Fraktion enthaltenen Alkalioide vor. Da die Indolalkaloide relativ unstabil sind, hängt das Ergebnis solcher Untersuchungen in hohem Maße davon ab, ob es gelingt das Alkaloid ausgangsgemisch so zu isolieren, daß es keine Veränderung erleidet. Andererseits ist es sehr wahrscheinlich, daß sich ein ähnliches Zwischenalkaloid, (VIIIa), schnell in ein Endprodukt verwandelt, weswegen es sich nicht in genügenden Mengen in der Pflanze anhäufen kann oder dann nur in gewissen Entwicklungsstadien oder gewissen Organen.



60 MHz-NMR Spektrum von Merfluoreurarin in CDCl_3 (TMS)

Scheme I.

VIII.

In diesem Zusammenhang wurden rohe Alkaloidgemische aus ober- und unterirdischen Pflanzenteilen gewonnen, welche von Pflanzen stammten, die sich in verschiedenen Entwicklungsstadien befanden und jeweils aus zwei verschiedenen Herkunftsgebieten kamen. Alle aus unterirdischen Pflanzenteilen isolierten Alkaloidgemische wiesen u.a. einen nur für diese Teile charakteristischen Fleck "X" mit einem R_f -Wert von 0.16 auf (Kieselgel G (Merck), Äther-Aceton-Äthanol 20:20:5). Um es präparativ zu erhalten, wurde 1 kg frische Wurzeln nach dem Verblühen der Pflanze, Anfang Juni, bearbeitet. Bei der chromatographischen Auftrennung von 5 g des Alkaloidgemisches an einer Kieselgelsäule, wurde mit derselben beweglichen Phase ein reines Alkaloid mit gleichem R_f -Wert wie der Fleck "X" isoliert. Nach wiederholter Säulenchromatographie und mehrmaligem Umkristallisieren aus abs. Äthanol entfiel es chromatographisch rein, Schmp. 182–186° (Zers., Kofler-Mikroskop), $[\alpha]_D^{20} -1248^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0.027\%$, CHCl_3). MS: $M^+ = 292$ m/e, Grundsignal bei m/e 121 (100%), vergl.⁹. Seine UV- und IR-Spektren stimmen vollkommen mit denen von Norfluoroorarín (IX)¹⁰, das zuerst in Diplorrhinchus condylecarpon, ssp. mosambicensis aufgefunden wurde,¹¹ und dann noch in Wurzeln von Vinca erecta,¹² Unser Alkaloid zeigte ebenfalls die charakteristische grüne Farbe mit FeCl_3 und gab einen Niederschlag mit salzsaurer Lösung vom 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Das in CDCl_3 aufgenommene 60 MHz-NMR Spectrum zeigt in der Aromaregion das typische Multiplett (4H) für einen ortho-substituierten Benzolkern und zwei Singulette - bei 10.25δ (1H, ind.NH, verschwindet bei Deuterierung mit D_2O) und bei 9.25δ (1H, CHO). Eine α thylen-Seitenkette wird vom Quartett des Vinylprotons (5.42δ , $J=6$ Hz) und vom Doublett der Methylgruppe (1.60δ , $J=5$ Hz) gezeigt. Diese NMR-Daten stimmen mit denen von ähnlichen Alkaloiden wie z.B. Mossambin,¹³(X) überein und bestätigen die Identität mit dem Norfluorocurarin, (IX). Darauf spricht auch die Ähnlichkeit zwischen seinem Massenspektrum und dem von 19,20-Dihydronorfluorocurarin,⁹. Trotzdem, daß (IX) als ein schwach basisches Alkaloid beschrieben worden ist (aus Al_2O_3 mit Benzol-Petroläther 1:1 eluiert),¹¹, erwies es sich an Dünnschichtchromatogramm (Woelm Al_2O_3 DC, neutral und alkalisch) als bedeutlich polarer: Benzol-Petroläther 1:1 und Benzol - R_f 0.0; Benzol-Äther 1:1 - R_f 0.40; Aceton - R_f 0.60; Äther - R_f 0.70.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Teil X. - I.Ognyanov, B.Pyuskyulev, I.Kompiš, T.Sniezay, G.Spiteller, M.Shamma und R.J.Shine, Tetrahedron, in Druck.
- 2) I.Ognyanov, B.Pyuskyulev, Chem.Ber., 99, 1008 (1966).
- 3) M.Shamma, I.Ognyanov, B.Pyuskyulev, J.A.Weiss und R.J.Shine, Chem.Commun. 579 (1967).
- 4) I.Ognyanov, B.Pyuskyulev und G.Spiteller, Monatsch., 97, 857 (1966).
- 5) I.Ognyanov, Chem.Ber., 99, 2052 (1966).
- 6) I.Ognyanov, P.Dalev, H.Dutschevska und N.Mollov, C.R.Acad.Bulgare Sci., 17, 152 (1964).
- 7) I.Ognyanov, B.Pyuskyulev, B.Bozjanov und M.Hesse, Helv.Chim.Acta, 50, 754 (1967).
- 8) E.Wenkert, Experientia, 15, 165 (1959); E.Wenkert und N.V.Bringi, J.Amer.Chem.Soc., 81, 1474 (1959).
- 9) H.Budzikiewicz, J.M.Wilson, C.Djerassi, J.Lévy, J.LeMen und M.-M.Janot, Tetrahedron, 19, 1265 (1963).
- 10) N.Neuss, Physical Data of Indole and Dihydroindole Alkaloids, Edn. 1962.
- 11) D.Stauffacher, Helv.Chim.Acta, 44, 2006 (1961).
- 12) S.Y.Yunusov und P.K.Yuldashev, J.alg.Chem.(UdSSR), 27, 2015 (1957); P.K. Yuldashev und S.Y.Yunusov, Dokl.Akad.Nauk Uzbek.SSR, No 1, 28 (1960); Uzbeksk.Khim.J., 1, 44 (1963).
- 13) L.Olivier, J.Lévy, J.LeMen, M.-M.Janot, H.Budzikiewicz und C.Djerassi, Bull.Soc.Chim.France, 1965, 868.