

PTELEFOLIN - EIN CHINOLON-(4)-ALKALOID

AUS PTELEA TRIFOLIATA L.⁺

J. Reisch, K. Szendrei, V. Pápay, I. Novák und E. Minker

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster/W., Pharmakognostisches Institut und Pharmakologisches Institut der Medizinischen Universität Szeged (Ungarn)

(Received in Germany 4 July 1970; received in UK for publication 19 July 1970)

Neben Furochinolinen (Lit. sh. (1)) enthält Ptelea trifoliata mehrere Chinolon-(2)-Alkaloide mit der ungewöhnlichen 2-Hydroxy-3-methylbuten-(3)-yl-Seitenkette in 3-Stellung (2, 3). Die Furochinoline entstehen auf einem experimentell gesicherten Biosyntheseweg aus den 3-Isopentenyl-chinolon-(2)-Alkaloiden (4). Da hier die zugehörigen Dihydrofurochinoline als Zwischenstufen auftreten, war zu erwarten, daß Ptelea trifoliata auch diesen Alkaloid-Typ bilden müßte. Wie vor kurzem gezeigt werden konnte, enthält diese Spezies tatsächlich Hydroxy-lunin (II) neben seinem vermutlich unmittelbaren Präkursor Hydroxy-lunidin (I) (2, 5).

Aus den Blättern und Blüten von Ptelea trifoliata ließ sich nun ein weiteres Alkaloid (Arbeitsbez. Pt/22) isolieren, dem nach Auswertung der spektralen Daten die Struktur IV zukommt. Diese Verbindung ist somit das den 3-(2'-Hydroxy-3'-methylbuten-(3')-yl-Chinolonen-(2) entsprechende Dihydrofuran-Derivat.

Pt/22: Schmp. 70 - 71° (n-Hexan-Azeton), MG 301 (M. s.) C₁₇H₁₉O₄N

ν_{max} KBr: 1585, 1560, 1510 cm⁻¹

λ_{max} MeOH: 337, 329, 299, 246, 224 nm; log ε: 3, 90; 3, 97; 4, 00; 4, 79; 4, 25

λ_{min} MeOH: 311, 269, 207 nm; log ε: 3, 87; 3, 67; 4, 20

$\lambda_{\text{max}}^{\text{HCl}}$: 335, 301, 255, 214 nm; $\log \epsilon$: 3, 70; 3, 94; 4, 75; 4, 50

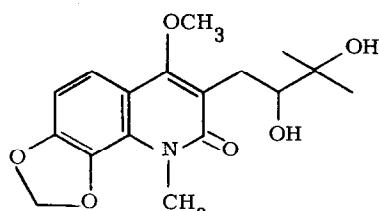
$\lambda_{\text{min}}^{\text{HCl}}$: 316, 272, 237 nm; $\log \epsilon$: 3, 56; 3, 74; 4, 27

$$[\alpha]^{28^\circ} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \quad 365}{+1, 9^\circ \quad +2, O^\circ \quad +2, 3^\circ \quad +4, 4^\circ \quad +5, 6^\circ \quad +7, O^\circ} \quad (c=1,5, \text{ Chloroform})$$

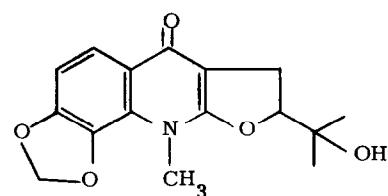
Die UV- und IR-Spektren kennzeichnen Pt/22 als Chinolon-(4)-Derivat (6, 7, 8). Die Methoxylsubstitution am Phenylkern entspricht dem Ptelefolin (III) (2) ($H-7 = 6, 7$ ppm (d), $J = 2, 5$ cps). Das Signal des $H-5$ ist gegenüber dem Ptelefolin durch den Einfluß des peri-Carbonyls in das tiefere Feld verschoben und bildet ein Dublett bei 7, 55 ppm ($J = 2, 5$ cps). Zwei MeO - und eine MeN -Gruppe finden sich als drei 3H-Signale bei 3, 9 ppm.

Die Struktur des Dihydrofuran-Ringanteils ergibt sich aus den folgenden Daten: das Methylsignal des Isopropenylrestes liegt bei 1, 8 ppm und ist durch Kopplung mit den geminalen Allylprotonen schwach aufgespalten. Diese Protonen erscheinen als zwei unaufgelöste Multiplette (H_{cisoid} bei 5, 0 ppm, H_{transoid} bei 5, 15 ppm). Diese Signale werden teilweise durch den X-Teil des ABX-Systems des Dihydrofuran-Ringes (1H bei ca. 5, 3 ppm (m)) überlagert. Der AB-Teil ist ein Multiplett bei 3, 3 ppm und gleicht in Signallage, Form und Kopplungskonstanten den gem. Methylenprotonen des Dihydrofuran-Ringanteils von Lunacrin und Lunin (9).

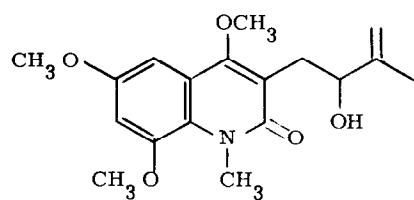
Der 100% Peak im Massenspektrum von Pt/22 wird durch Verlust eines 15 M. E. schweren Bruchstücks aus M^+ und Bildung des stabilen Benzopyrylium-Ions (V) hervorgerufen. Die für α -substituierte, hydrierte Furan-Abkömmlinge bevorzugte α -Spaltung wird durch die Doppelbindung weitgehend unterbunden (10). Hydroxyisopropyl-dihydrofuran-Derivate unterliegen zwar meist der α -Spaltung (11), untergeordnet entsteht auch hier unter Wasserverlust das Isopropenyl-Derivat, das sich nun durch Abspaltung von 15 M. E. ebenfalls zum Benzopyrylium-Ion stabilisieren kann (12, 13).



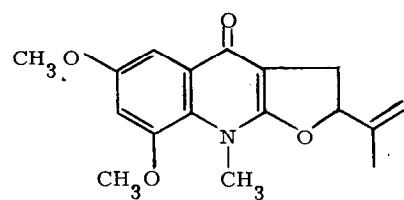
I



II

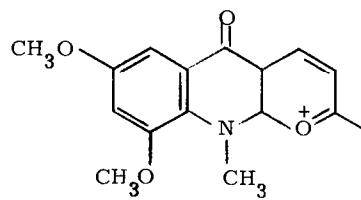


III



IV

m/e 301 (87%)



V

m/e 286 (100%)

LITERATUR

- + 30. Mitt.: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie

29. Mitt.: J. Reisch, H. Alfes, T. Kaniewska und B. Borkowski,
Tetrahedron Letters 1970, 2113

(1) V. Pápay, Dissertation. Szeged. 1970

(2) J. Reisch, K. Szendrei, I. Novák, E. Minker u. V. Pápay,
Tetrahedron Letters 1969, 3803

(3) J. Reisch, K. Szendrei, I. Novák, V. Pápay u. E. Minker,
Tetrahedron Letters 1970, 1945

(4) J. F. Collins u. M. F. Grundon, Chem. Commun. 1969, 621

(5) K. Szendrei et al., Herba Hungarica im Druck

(6) S. Goodwin et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 1908, 6209 (1959)

(7) H. Rapoport u. K. G. Holden, J. Amer. chem. Soc. 82, 4395 (1960)

(8) F. N. Lahey, M. McCamish u. T. McEwan, Austral. J. Chem. 22, 447
(1969)

(9) S. Goodwin et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 3066 (1959)

(10) C. F. Seidel, D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Pallny
u. M. Stoll, Helv. Chim. Acta 44, 598 (1961)

(11) sh. u. a. J. Reisch, K. Szendrei, E. Minker u. I. Novák,
Pharmazie (1969)

(12) G. Ohloff, K. -H. Schulte-Elte u. B. Willhalm, Helv. Chim. Acta 47,
602 (1964)

(13) J. Rondest, B. C. Das, M. -N. Ricroch, C. Kan-Fan, P. Potier u.
J. Polonsky, Phytochemistry 7, 1019 (1968)