

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 mußte. 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 KBr:
max: 1585, 1560, 1510 cm⁻¹

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

λ MeOH:
min: 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

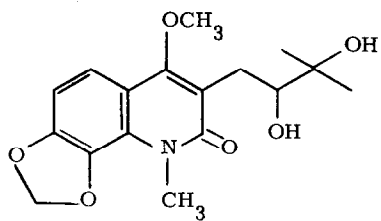
$\lambda_{\text{min}}^{\text{HCl}}$: 316, 272, 237 nm; $\log \epsilon$: 3, 56; 3, 74; 4, 27

$$[\alpha]^{28^\circ} = \frac{589}{+1,9^\circ} + \frac{578}{+2,0^\circ} + \frac{546}{+2,3^\circ} + \frac{436}{+4,4^\circ} + \frac{405}{+5,6^\circ} + \frac{365}{+7,0^\circ} \quad (c=1,5, \text{ Chloroform})$$

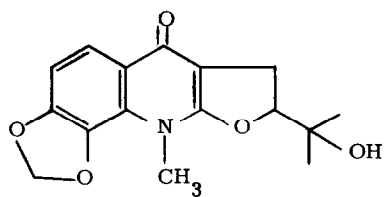
Die UV- und IR-Spektren kennzeichnen Pt/22 als Chinolon-(4)-Derivat (6, 7, 8). Die Methoxylsubstitution am Phenylkern entspricht dem Ptelefolin (III) (2) (H-7 = 6, 7 ppm (d), $J = 2, 5$ cps). Das Signal des H-5 ist gegenüber dem Ptelefolin durch den Einfluß des peri-Carbonyls in das tiefere Feld verschoben 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).

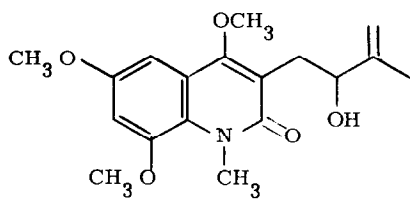
Der 100% Peak im Massenspektrum von Pt/22 wird durch Verlust eines 15 M. E. schweren Bruchstücks aus M^+ und Bildung des stabilen Benzopyrylium-Ions (V) hervorgerufen. Die für α -substituierte,hydrierte Furan-Abkömmlinge bevorzugte α -Spaltung wird durch die Doppelbindung weitgehend unterbunden (10). 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).



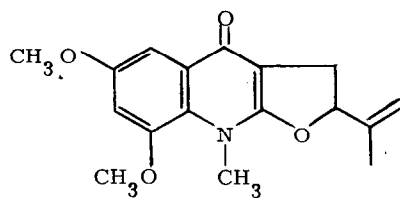
I



II

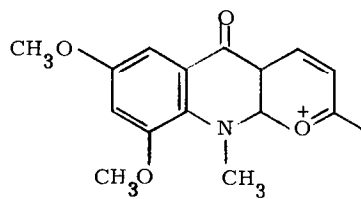


III



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)