

ALKALOIDE AUS RHAMNACEEN, X¹⁾

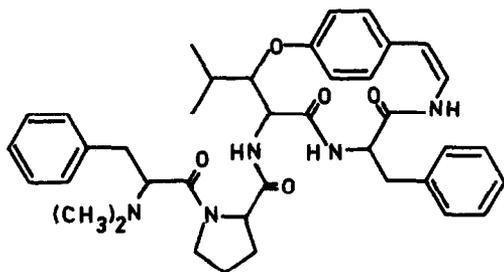
Scutianin-B, ein weiteres Peptidalkaloid aus Scutia buxifolia Reiss.

R.Tschesche, E.Ammermann und H.-W.Fehlhaber*

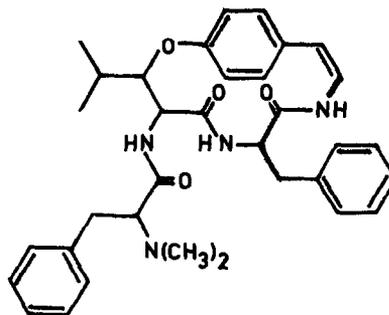
Organisch-Chemisches Institut der Universität, D-53 Bonn, Germany

(Received in Germany 1 October 1971; received in UK for publication 15 October 1971)

Aus der Rinde des brasilianischen Baumes Scutia buxifolia Reiss. isolierten wir neben dem früher²⁾ von uns beschriebenen Scutianin-A^{***} (I) ein weiteres Peptidalkaloid mit 14-gliedrigem Ringsystem.



I (Scutianin-A)



II (Scutianin-B)

Scutianin-B (II) wurde durch mehrstufige Säulen- und Schichtchromatographie an Kieselgel isoliert und ist mit einer Ausbeute von 0.004 % in der Luft-trockenen Rinde enthalten.^{***} Die R_F -Werte betragen nach fünfmaliger Ent-

*) Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, D-6230 Frankfurt 80.

**) Ursprünglich²⁾ hatten wir das Hauptalkaloid als "Scutianin" bezeichnet, zur Unterscheidung von den Nebenalkaloiden nennen wir es nunmehr Scutianin-A.

***) Der Alkaloidgehalt verschiedener Proben war sehr unterschiedlich; die untersuchte Rinde wurde in der Umgebung von Julio Castilhos und Tupancireta im Staate Rio Grande do Sul gesammelt.

wicklung im System Chloroform/Essigester/Aceton (20:10:2) auf präparativen Kieselgelschichten für Scutianin-A 0.415 und für Scutianin-B 0.805. Aus Methylchlorid/Cyclohexan liefert Scutianin-B Nadeln vom Schmp. 248-50°; $[\alpha]_D^{20} = -296^\circ$ ($c = 0.1$, Chloroform).

Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde die Summenformel von Scutianin-B zu $C_{34}H_{40}N_4O_4$ ermittelt. Das Massenspektrum (Fig. 1)* läßt sich nach dem früher aufgestellten^{3,4)} Fragmentierungsschema deuten, daher werden auch die Fragmente mit den dort eingeführten Symbolen bezeichnet.

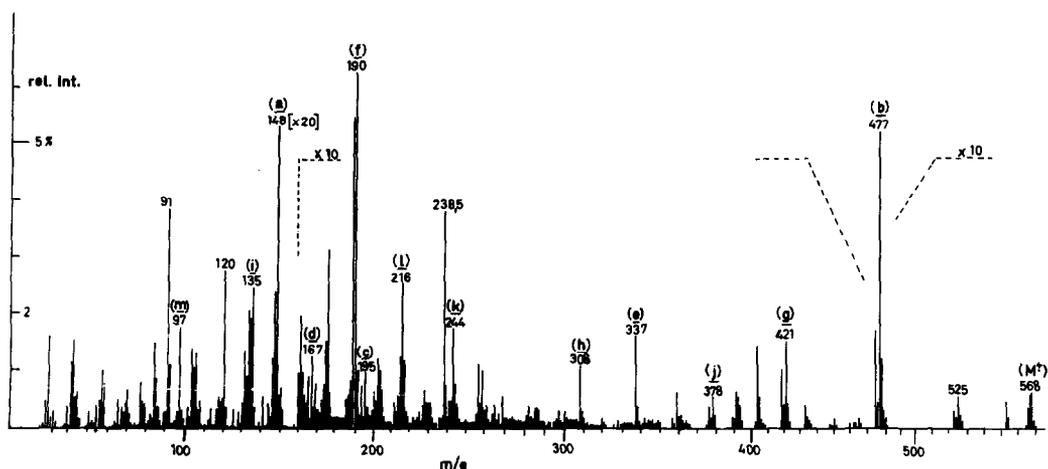
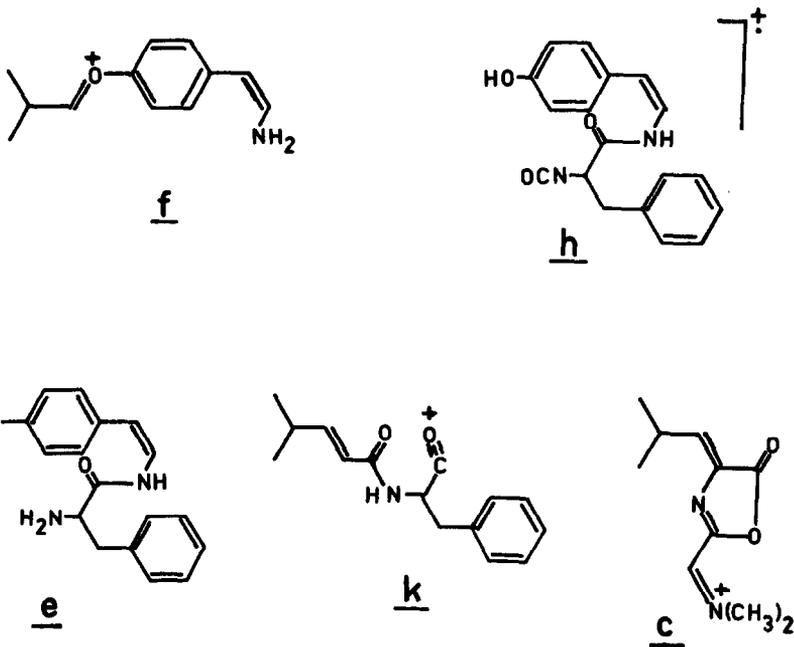


Fig. 1 Massenspektrum von Scutianin-B

Anhand der intensivsten Peaks im unteren Massenbereich kann auf die Bausteine des Moleküls geschlossen werden, nämlich durch das Fragment a $[C_6H_5-CH_2-CH=N^+(CH_3)_2]$ auf das N,N-Dimethylphenylalanin, durch i $[HO-C_6H_4-CH=CH-NH_2]^+$ auf p-Hydroxystyrylamin, mit Hilfe von m

* Die Aufnahme des Massenspektrums und die Bestimmung der Elementarzusammensetzung für Molekül- und Fragment-Ionen erfolgte mit dem Massenspektrometer MS 9 (A.E.I.) durch direkte Einrührung der Substanz in die Ionenquelle (Temperatur 200°C, Elektronenenergie 70 eV).

$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+]$ auf 3-Hydroxyleucin und durch m/e 120 $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{NH}_2^+]$ auf Phenylalanin. Die Verknüpfung der Bausteine ergibt sich aus folgenden Fragmenten: f beweist die Verätherung des 3-Hydroxyleucins mit dem p-Hydroxystyrylamin, h die Bindung des Phenylalanins an die Hydroxystyrylamin-Einheit und die Fragmente e und k belegen das Ringsystem; das Fragment c zeigt die Peptidbindung des N,N-Dimethylphenylalanins an das 3-Hydroxyleucin.



Nach einer sauren Hydrolyse von Dihydroscutianin-B wurden N,N-Dimethylphenylalanin, Phenylalanin, 3-Hydroxyleucin und p-Tyramin chromatographisch identifiziert. Das p-Tyramin läßt sich von den ortho- und meta-Isomeren papierchromatographisch eindeutig unterscheiden⁵⁾.

Die Absorptionsspektren stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang.

IR (CHCl_3): 3390 (NH), 2785 (NCH_3), 1685 (Amid), 1620 (C=C), 1230 und 1030 cm^{-1} (Phenoläthner).

UV (CH_3OH): starke "Endabsorption" mit einer Schulter bei 275 $\text{m}\mu$ ($\lg \epsilon = 3,3$).

CD (Dioxan): $\Delta\epsilon = +1,4$ (289 $\text{m}\mu$), $-24,0$ (241 $\text{m}\mu$), $-10,1$ (220 $\text{m}\mu$).

NMR (CDCl_3): $\tau = 2,75 - 3,25$ (m, 14 aromatische Protonen), $\tau = 3,53$ und $4,05$ (je d, 2 olefinische Protonen), $\tau = 7,83$ (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 $\tau = 8,75$ und $9,03$ (je d, Isopropylgruppe des 3-Hyleu).

Herrn Dr.G.Gemballa, Santa Catarina (Brasilien), danken wir sehr für die Beschaffung der Rinde, der Stiftung Volkswagenwerk für die zur Anschaffung des Massenspektrometers bereitgestellten Mittel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Sachmitteln.

Literatur:

- 1) IX. Mitteilung: R.Tschesche, E.Frohberg und H.-W.Fehlhaber, Chem.Ber. 103, 2501 (1970).
- 2) R.Tschesche, R.Welters und H.-W.Fehlhaber, Chem.Ber. 100, 323 (1967).
- 3) R.Tschesche, J.Rheingans, H.-W.Fehlhaber und G.Legler, Chem.Ber. 100, 3924 (1967).
- 4) H.-W.Fehlhaber, Z.analyt.Chem. 235, 91 (1968).
- 5) L.Reio, J.Chromatography 4, 458 (1960).