

(λ_{\max} bei 351 nm (3.8), 268 nm (4.1) und 225 nm (4.3). Das UV-Spektrum von Dihydro-zizyphin-F bekräftigt mit Absorptionen bei 225 nm (4.0) und 289 nm (3.4) ebenfalls das Vorliegen eines 13-gliedrigen Ringsystems. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) erkennt man Absorptionen für die sek. Butyl- ($\delta = 0.95$ ppm) und N,N-Dimethylgruppe ($\delta = 2.23$ ppm) sowie für Olefin- und Aromatenprotonen ($\delta = 5.9$ und 6.5 - 6.8 ppm).

Das Massenspektrum von 1 (Abb.1) entspricht dem des Zizyphins-A ²⁾, wobei jedoch wegen der nicht methylierten Hydroxylgruppe alle Peaks, welche die Styrylamineinheit enthalten, um 14 mu nach niedrigeren Massenwerten verschoben sind. Die Elementarzusammensetzungen der benannten Bruchstückionen (s. Abb.1) wurden durch Hochauflösung gesichert.

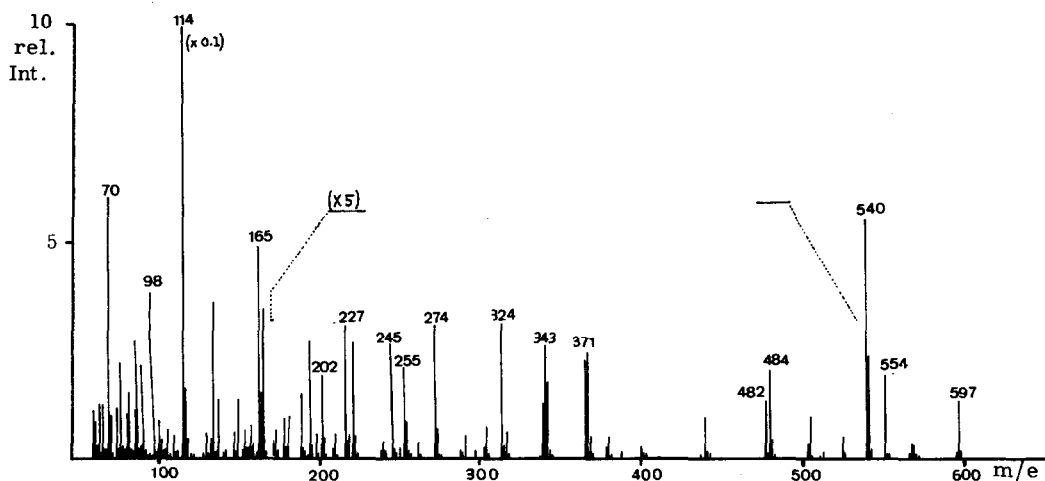


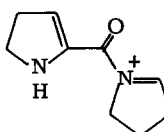
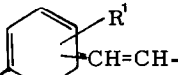
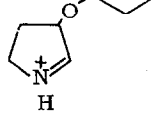
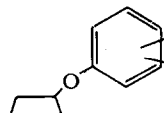
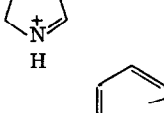
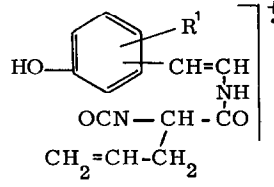
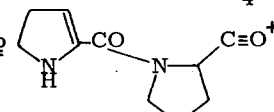
Abb.1. Massenspektrum von Zizyphin-F

Durch Methylierung mit Diazomethan konnte 1 in methanolischer Lösung in Zizyphin-A übergeführt werden. Die Identität wurde durch vergleichende Dünnschichtchromatographie in verschiedenen Fließmittelsystemen sowie durch Mischschmelzpunkt sichergestellt.

Zizyphin-G (Schmp. 130° aus Aceton; $[\alpha]_D^{20} = -185^\circ$ ($c = 0.19$ in Methanol); $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (massenspektr.)) wurde nach dem gleichen Verfahren isoliert (0.005%). 2 ließ sich durch katalytische Hydrierung in ein Dihydroderivat überführen, dessen saure Hydrolyse, Dansylierung des Hydrolysats und anschließende Chromatographie den Nachweis für Prolin und Isoleucin erbrachten. IR- und UV-Spektren sind denen anderer Alkaloide des 14-gliedrigen Typs analog (vgl. 1. c. ⁶⁾). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2 zeigt neben den Resonanzen der sek. Butylgruppe ($\delta = 0.96$ ppm) und der Olefin- und Aromatenprotonen ($\delta = 6.1$ - 6.7 ppm) ein breites Signal bei $\delta = 1.6$ ppm, das von der primären Aminogruppe verursacht wird. Umsetzung von 2 mit Acetanhydrid in Pyridin führte zu einem amorphen N-Acetyl-zizyphin-G.

Die Elektronenstoß-induzierte Fragmentierung von 2 (Abb. 2) erfolgt wie für 14-gliedrige Hydroxyprolin-haltige Cyclopeptidalkaloide mit verkürzter Seitenkette beschrieben ⁶⁾.

Tabelle: Charakteristische Bruchstückionen in den Massenspektren von Zizyphin-F und -G.
X steht für das vollständige 13- bzw. 14-gliedrige Ringsystem einschließlich 3-Hydroxyprolin.
Zur Bezeichnung der Ionen vergleiche l. c. 2) u. 6).

Ion	Struktur	m/e		Ion	Struktur	m/e	
		<u>1</u>	<u>2</u>			<u>1</u>	<u>2</u>
		R ¹ =OH R ² =CH ₃	R ¹ =H R ² =H			R ¹ =OH R ² =CH ₃	R ¹ =H R ² =H
<u>M</u> ⁺		597	440				
<u>a</u>	$R_2^+N=CH$ C_4H_9	114	86	<u>g</u>		165	165
<u>b</u>	$R_2^+N=CH-CONH-CH-CO-X$ C_4H_9	540					
<u>b'</u>	$R_2^+N=CH-CO-X$		383	<u>r</u>		245	229
<u>c</u>	$H-CONH-CH-CO-X$ C_4H_9	484		<u>r</u>			
<u>d</u>	$OCN-CH-CO-X$ C_4H_9	482					
<u>f</u>	$OHC-X$	371	355	<u>s</u>		219	203
<u>g</u>	$O=C-X$	370	354				
<u>h</u>	H_2-X	344	328				
<u>i</u>	$H-X$	343	327	<u>t</u>		202	186
<u>i</u>	X^+	342	326				
<u>k</u>	$R_2^+N-CH-CONH-CH-CO-N^+$ C_4H_9 C_4H_9	324					
<u>k'</u>	$R_2^+N-CH-CO-N^+$ C_4H_9	183		<u>u'</u>		274	258
<u>l</u>	$R_2^+N-CH-CONH-CH-C=O^+$ C_4H_9 C_4H_9	255					
<u>m</u>	$R_2^+N-CH-CO-NH=CH$ C_4H_9	227					
<u>p</u>		193	193				

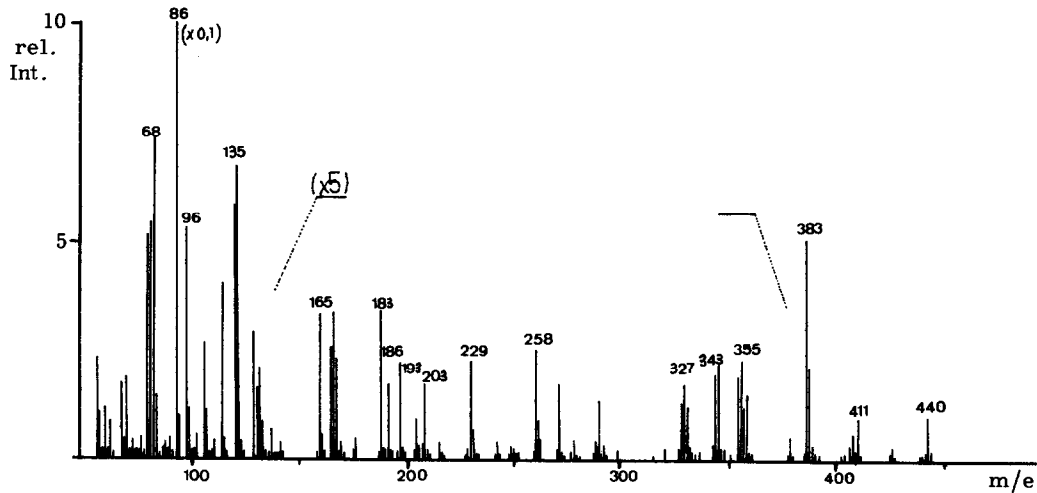


Abb. 2. Massenspektrum von Zizyphin-G

In den mikrobiologischen Untersuchungen der Hydrochloride von Zizyphin-F und -G mit *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Phytium debaryanum* und *Trichoderma viride* zeigte sich weder antibakterielle noch fungizide Wirksamkeit.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die zur Anschaffung des Massenspektrometers bereitgestellten Mittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Sachmitteln sowie Herrn Prof. Dr. Schönbeck, Universität Bonn, für die Durchführung der mikrobiologischen Untersuchungen. I. K. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

Literatur

1. XXV. Mitteilung: R. Tschesche, G. A. Miana und G. Eckhardt, Chem. Ber., im Druck
2. R. Tschesche, E.U.Kaufmann und G. Eckhardt, Tetrahedron Letters 1973, 2577
3. M. Pailer, E. Haslinger und E. Zbiral, Monatsh. Chem. 100, 1608 (1969)
4. B.K.Cassels, G. Eckhardt, E.U.Kaufmann und R. Tschesche, Tetrahedron, im Druck
5. R. Tschesche, S.T.David, J. Uhlendorf und H.W.Fehlhaber, Chem. Ber. 105, 3106 (1972)
6. R. Tschesche, Ch. Spilles und G. Eckhardt, Chem. Ber. 107, 686 (1974)
7. R. Tschesche, L. Behrendt und H.W.Fehlhaber, Chem. Ber. 102, 50 (1969)