Ein neues Peptidalkaloid aus *Discaria febrifuga* Mart

A New Peptide Alkaloid from *Discaria febrifuga* Mart

Ademir Morel, Rolf Herzog, Jakob Biermann und Wolfgang Voelter*

Abteilung für Physikalische Biochemie des Physiologisch-chemischen Instituts der Universität Tübingen, Hoppe-Seylerstr. 1, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **39b**, 1825–1827 (1984); eingegangen am 13. Juli 1984

Peptide Alkaloids, Discarine, Spectroscopic Structure Elucidation, Degradation Reaction

On the basis of spectroscopic investigations (^1H NMR, UV, IR and MS spectroscopy), elemental analysis and degradation reaction the structure of a new alkaloid, discarine F, from the bark extract of *Discaria febrifuga* Mart is elucidated.

In einer früheren Veröffentlichung [1] berichteten wir über die Isolierung und Strukturermittlung von 6 Peptidalkaloiden aus der Wurzelrinde von *Discaria febrifuga* Mart. Aus dem gleichen Rohbasengemisch

Abb. 1. Struktur des Peptidalkaloids.

konnten wir nun eine weitere Dragendorff-positive Substanz erhalten.

Die Struktur wird durch chemische Abbaureaktion und spektroskopische Untersuchungen ermittelt.

Elementaranalyse und Massenspektrum

Durch Elementaranalyse und ein Massenspektrum (Abb. 2) wird die Summenformel für Discarin-F (Schmp.: 264 °C, $[\alpha]_D^{20} = -191^\circ$ in CHCl_3) zu $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$ MG: 486,67 ermittelt.

Die für den Molekülaufbau charakteristischen Bausteine sind durch folgende Fragmente gekennzeichnet (Abb. 3): Der Basispeak *a* mit seinem sekundären Aminfragment belegt die N-terminale Aminosäure. Das *p*-Hydroxystyrylamin wird durch das Ion *i* charakterisiert. Das Fragment *m* gilt als Beweis für das β -Hydroxyleucin. Die Verknüpfung der Bausteine ist aus folgenden Fragmenten sichtbar: *f* belegt die Veretherung von β -Hydroxyleucin mit *p*-Hydroxystyrylamin, das Ion *h* beweist die Verknüpfung der ringständigen Aminosäure mit dem *p*-Hydroxystyrylamin. Aus dem Fragment *e* folgt eine Peptidbindung zwischen β -Hydroxyleucin und der N-terminalen Aminosäure. Um die ringständige Aminosäure zu bestätigen, wird die Verbindung einer sauren Totalhydrolyse unterworfen, und als Isoleucin identifiziert.

IR- und UV-Spektrum

Das UV-Spektrum (Abb. 4) zeigt eine Aromateneabsorption mit Schultern bei 280 nm und 255 nm.

Abb. 2. Massenspektrum von Discarin-F. Ionenquellentemperatur: 200 °C; Elektronenenergie: 70 eV.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Voelter.

Abb. 3. Strukturen charakteristischer Fragmentationen im Massenspektrum von Discarin F.

Abb. 4. UV-Spektrum (Methanol) von Discarin F.

Das in KBr aufgenommene IR-Spektrum zeigt für Peptidalkaloide folgende typischen Absorptionsbanden:

3300 cm^{-1} (sekundäres Amid), 2840 cm^{-1} (N-Methylgruppe), 1645 cm^{-1} (C=C-Doppelbindung) und 1235 cm^{-1} (Phenoether).

Kernresonanzspektrum (Abb. 5)

Im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 erscheinen die Signale der Methylgruppen des N-Methyleucins, des β -Hydroxyleucins und des Isoleucins bei $\delta = 0,75$ bis

Abb. 5. 90 MHz ^1H -NMR-Spektrum von Discarin-F in CDCl_3 .

$\delta = 1,25$ ppm, die Resonanz der 3 N-Methylprotonen ist bei $\delta = 2,21$ ppm als Singulett sichtbar.

Zwei charakteristische Doppeldoublets treten für das α - und β -Proton der β -Hydroxyleucineinheit auf ($\delta_\alpha = 4,4$ ppm mit $J = 8$ Hz; 10 Hz und $\delta_\beta = 4,95$ ppm mit $J = 8$ Hz; 2 Hz).

Nach dem H/D-Austausch des leicht ersetzbaren [2] NH-Protons erkennt man für das α -Proton nur

noch ein Doublet mit $J = 8$ Hz. Die Kopplungskonstante von 8 Hz kann nur durch einen α_H/β_H -Winkel von $0-20^\circ$ oder $150-180^\circ$ erklärt werden. Im 14-gliedrigen Ringsystem ist jedoch nur der Winkel zwischen $150-180^\circ$ möglich, dies bedeutet, daß die β -Hydroxyleucineinheit in der erythro-Konfiguration vorliegen muß [2–5].

-
- [1] M. Digel, A. Morel, H. Layer, J. Biermann und W. Voelter, Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem. **364**, 1641 (1983).
[2] H. Haslinger, Tetrahedron Lett. **34**, 685 (1971).
[3] M. Takai, K. I. Kuwai, Y. Ogihara, Y. Itaka und S. Shibata, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1974**, 653.

- [4] M. Takai, Y. Ogihara, Y. Itaka und S. Shibata, Chem. Pharm. Bull. **23** (11), 2556 (1975).
[5] G. Sierra, O. A. Mascaretti, F. J. Diaz, E. A. Ruveda, C. J. Chang, M. Hagmann und E. Wenkert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 915.