

Die Kristallstruktur des Mauritins-A

The Crystal Structure of Mauritine-A

A. KIRFEL und G. WILL

Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn.

R. TSCHESCHE und H. WILHELM

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn.

(Z. Naturforsch. **31b**, 279-280 [1976]; eingegangen am 7. Oktober 1975)*Ziziphus mauritiana* Lam. Rhamnaceae, Cyclopeptide Alkaloid, Mauritine-A, X-ray

The constitution and conformation of the known cyclopeptide alkaloid mauritine-A were determined by X-ray diffraction methods. All amino acids belong to the L-series, 3-hydroxy proline has *trans*-configuration. As indicated by the UV-spectrum, the 14-membered ring system is considerably strained.

Mauritin-A ist das Hauptalkaloid aus der Rinde von *Ziziphus mauritiana* Lam¹. Es zählt zu den cyclischen Peptidalkaloiden mit 14-gliedrigem Ring-system. Durch physikalische und chemische Methoden wurde die Struktur (Abb. 1) ermittelt. Wegen der im Molekül festgelegten Spannung, die sich durch mangelnde UV-Absorption ausdrückt, erschien eine Überprüfung durch Röntgenstrukturanalyse wünschenswert. Eine weitere Anomalität zeigt das Molekül im NMR-Spektrum im Gebiet des 3-Hydroxyprolins. Danach sollte ein *cis*-3-Hydroxyprolin vorliegen; bei der Hydrolyse wird jedoch die *trans*-Form gefunden.

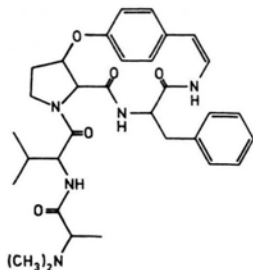
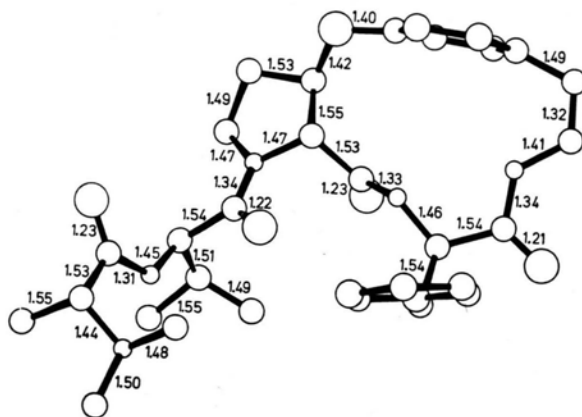


Abb. 1. Mauritin-A.

Die Kristalle für die dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Chloroform-Petroläther-Lösung gewonnen. Kristallographische Daten: $a = 13,968$ (5) Å, $b = 9,577$ (2) Å, $c = 13,538$ (5) Å, $\beta = 114,61$ (1)°, $D_{\text{ber}} = 1,233$ g/cm³. Die

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. TSCHESCHE, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1, BRD.

Raumgruppe ist monoklin, $P2_1-C_2^2$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $C_{32}H_{41}N_5O_5$, und wie die fortschreitende Verfeinerung der Röntgendaten zeigte, zwei Moleküle Wasser. Auf einem automatischen 4-Kreis-Diffraktometer wurden 6132 Reflexe ($\theta < 27^\circ$) mit Mo-K α -Strahlung ($\theta/2\theta$ scan) ausgemessen. Aus 3810 unabhängigen Reflexen, von denen 1465 Reflexe als nicht beobachtet gewertet wurden ($I < 3\sigma$), gelang die Strukturlösung durch direkte Methoden mit Hilfe des Computer-Programmes MULTAN². Dabei wurden die Positionen von 36 Atomen der asymmetrischen Einheit gefunden. Differenz-Fourier-Synthesen zeigten zunächst die restlichen Atome C, N und O. Strukturverfeinerungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) ergaben mit isotropen Temperaturfaktoren einen R -Wert von 12,0%. Im Verlauf von Verfeinerung und Differenz-Fourier-Rechnung zeigte sich auch die Anwesenheit von Kristallwasser im Gitter. Aus einer anschließenden weiteren Differenz-Fourier-Synthese konnten die Positionen sämtlicher Wasserstoffatome bestimmt werden, und weitere Verfeinerungszyklen, jetzt auch mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome, ergaben schließlich R -Werte von R (gesamt) = 8,0% und R_w (ohne nichtbeob.) = 3,9%. In den letzten Zyklen waren die Veränderungen der Parameter durchgehend kleiner als die Standardabweichungen. Die große Zahl freier und damit variabler Parameter (757) erforderte bei den Berechnungen stets überlappende Zyklen. Weiterer Rechenaufwand wurde daher in diesem Stadium als nicht mehr sinnvoll betrachtet, und die Verfeinerung wurde abgebrochen. Das Ergebnis, die Molekülstruktur, zeigt Abb. 2.

Abb. 2. Räumliche Darstellung des Moleküls aus der Röntgenstrukturanalyse - Blickrichtung ungefähr entlang der b -Achse.

Konstitution und Konformation stimmen mit den nach Hydrolyse gefundenen Daten der Einzelbausteine überein. Alle Aminosäuren gehören der L-

Reihe an. Neben der Klärung der speziellen Probleme am Ringsystem des Mauritins-A bieten diese Ergebnisse eine Grundlage für die Stereochemie weiterer Cyclopeptidalkaloide mit 13-, 14- und 15-gliedrigem Ringsystem, wie sie in den letzten Jahren aus verschiedenen Pflanzenfamilien isoliert wurden und die teilweise auch D-Aminosäuren enthalten³.

Besondere Erwähnung verdient die im UV-Absorptionsspektrum angedeutete Spannung im Ringsystem des Moleküls, die durch die Röntgenstrukturanalyse voll bestätigt wurde, wobei außerdem im 3-Hydroxyprolin die *trans*-Konfiguration sichergestellt wurde. Die Feststellung von Wasser

im Molekül erklärt auch die abweichenden Ergebnisse der Elementaranalysen.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrometer sowie für die Gewährung von Sachmitteln und eines Forschungsstipendiums des einen Autors (A. K.).

¹ R. TSCHESCHE, H. WILHELM und H.-W. FEHLHABER, *Tetrahedron Letters* **26**, 2609 [1972].

² G. GERMAIN, P. MAIN und M. M. WOOLFSON, *Acta Crystallogr. A* **27**, 368-76 [1971].

³ R. TSCHESCHE und E. AMMERMANN, *Chem. Ber.* **107**, 2274 [1974].