

STRUKTUR UND STEREOCHEMIE DES MINIATINS

W. Döpke und M. Bienert

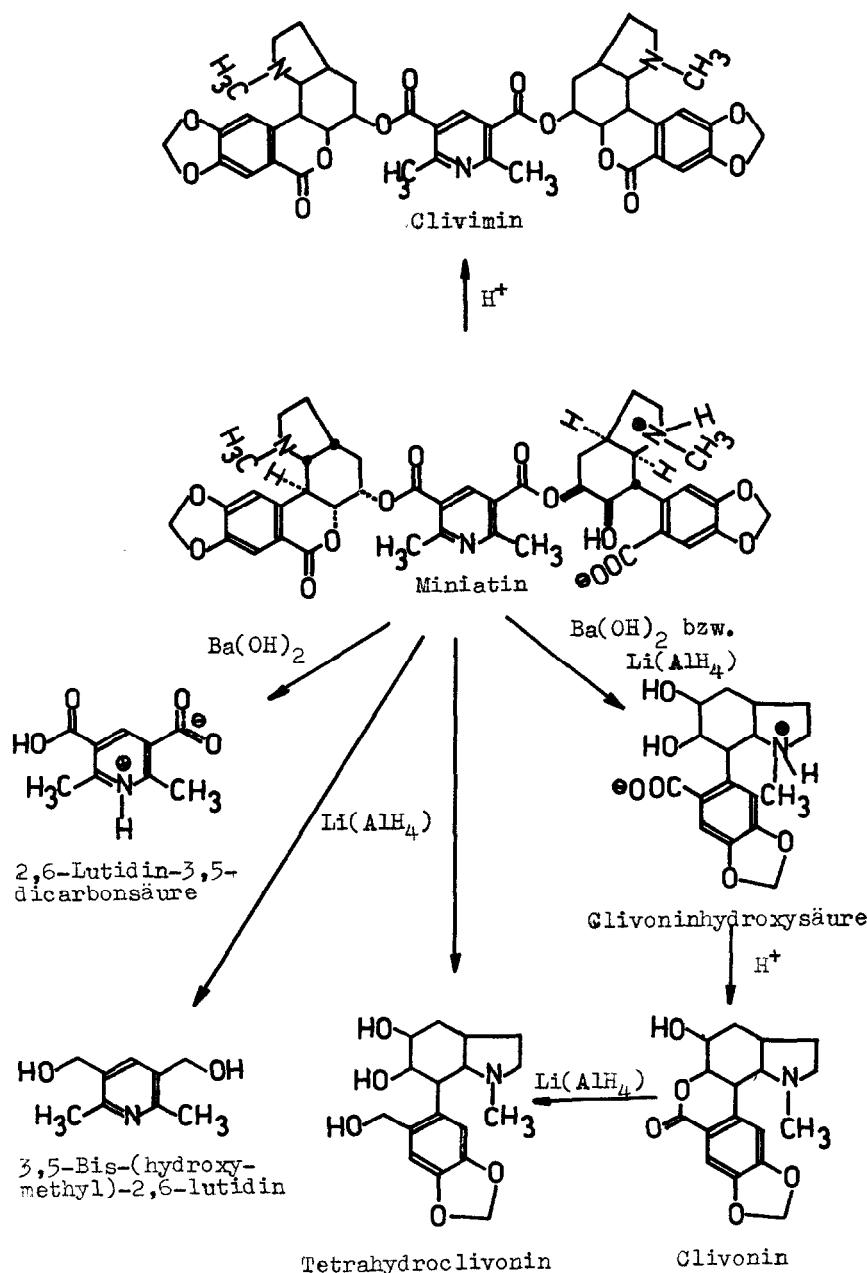
Sektion Chemie der Humboldt Universität, Berlin DDR

(Received in Germany 22 December 1969; received in UK for publication 26 January 1970)

Miniatin, eine aus *Clivia miniata* Regel isolierte¹⁾ schwerlösliche, schwach rechtsdrehende Base, $C_{43}H_{45}N_3O_{13}$ $[\alpha]_D^{+8}$ ($c = 0,2$ Dimethylformamid), kristallisiert aus Aceton in Blättchen vom Schmp. 206° . Da das IR-Spektrum mit Banden bei $935, 1040, 1595\text{ cm}^{-1}$ gewisse Gemeinsamkeiten mit dem des Clivimins aufweist, wurde gemäß unseren Strukturvorstellungen bei der Verseifung mit äthanolischem KOH nach Relactonisierung der entstandenen Hydroxyaminosäure das Alkaloid Clivonin, $C_{17}H_{19}NO_5$, F und MF $199-200^\circ$ erhalten²⁾. Die Verseifung des Miniatins mit wässriger $Ba(OH)_2$ -Lösung in Dioxan führte zu Clivononhydroxysäure, $C_{17}H_{21}NO_6$, F und MF $279-80^\circ$ ($c=0,2$ Methanol) und 2,6-Lutidindicarbonsäure, $C_9H_9NO_4$, F und MF $298-303^\circ$. In Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Clivoninhydroxysäure selbst als Strukturelement des Alkaloids vorliegt, konnte bei der einstündigen Erwärmung mit 1 N HCl das Alkaloid Clivimin²⁾, $C_{43}H_{45}N_3O_{12}$, F und MF $264-266^\circ$ ($c=1,0$ Chloroform) isoliert werden. Zur Abklärung der Frage, ob ein oder zwei Einheiten Clivoninhydroxysäure am Aufbau des Miniatins beteiligt sind, wurde das Alkaloid mit LiAlH₄ reduziert, wobei Clivoninhydroxysäure und Tetrahydroclivonin, $C_{17}H_{23}NO_5$, F und MF $172-173^\circ$, ($c=0,3$ Chloroform), das nur aus Clivonin entstanden sein konnte, identifiziert wurde.

Das MS des Miniatins, das keinen Molekularpeak aufweist, zeigte jedoch unter veränderten Aufnahmebedingungen ein dem Clivimin entsprechenden Molekular peak von m/e 793, so daß in der Ionenquelle sowohl eine Wasserabspaltung als auch eine Relactonisierung stattgefunden haben muß.

Das MS beweist damit zwar die Anwesenheit von Clivoninhydroxysäure, gibt -



aber keinen sicheren Anhaltspunkt darüber, ob im Miniatin ein oder zwei Einheiten Clivoninhydroxysäure vorliegen.

Eine Entscheidung hierüber wurde durch die Äquivalentgewichtsbestimmung mit Tetramethylammoniumhydroxid die zu einem Molekulargewicht von 811 führte, getroffen. Mit diesem Ergebnis war eindeutig bewiesen, daß das Miniatin als Cliviminmonohydroxysäure zu formulieren ist. Die in der voranstehenden Abbildung angegebene Stereochemie beruht auf vergleichenden NMR- und CD-Untersuchungen mit dem Clivonin und den Lacton-Alkaloiden der Lycorenin-Homolycorin-Reihe.

Auf Grund des Verhaltens des Clivimins bei der Chromatographie, hierbei wird Miniatin gebildet, ist anzunehmen, daß es sich beim Miniatin um ein artifact handelt.

- 1) B.Mehlis Naturwissenschaften 52,34(1965)
- 2) W.Döpke, M.Bienert, A.L.Burlingame, H.K.Schnoes, P.W.Jeffs. D.S. Farmer Tetrah. Letters 5,45(1967)