

171. Struktur von Coleon C, einem neuen Blattfarbstoff aus *Coleus aquaticus* Gürcke

von P. Rüedi¹⁾ und C.H. Eugster

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(21. VI. 71)

Summary. From the yellow glands on the leaves and inflorescences of *Coleus aquaticus* Gürcke (*Labiatae*) a new, yellow diterpenoid hydroquinone, coleon C, $C_{20}H_{26}O_6$, was isolated and its structure elucidated as **1**. The compound contains a novel 1-hydroxyprop-2-yl-side chain at C(13).

Mit der vorliegenden Publikation setzen wir die Reihe der Abhandlungen über chinoide Diterpene aus ostafrikanischen Labiaten, nämlich Fuerstion aus *Fuerstia africana* T.C.E.Fries [1], Coleon A [2] [3] und Coleon B [2] [4] aus *Coleus igniarius* Schweinf., sowie Dehydroroyleanon und Royleanon aus einer *Plectranthus species*²⁾ fort mit dem Ziel, Einblicke in die strukturelle Variationsbreite der neuen Blattfarbstoffe zu erhalten. Da es sich um botanisch sehr schwierige Gattungen handelt, die in systematischer Hinsicht einer Revision bedürfen, könnten unsere chemischen Befunde möglicherweise von taxonomischem Wert sein.

Von A.D.Q. Agnew, Nairobi, hatten wir 1967 die ersten Proben von getrockneten Blättern und Infloreszenzen von *C. aquaticus* Gürcke³⁾ erhalten⁴⁾, die auch keimfähige Samen enthielten, aus denen in der Folge in Zürich Pflanzen in genügender Menge für eine detaillierte Untersuchung gezogen werden konnten. Blätter, Stengel und besonders die Infloreszenzen tragen reichlich dunkelgelbe, sehr kleine rundliche Drüsen, die mit einer konzentrierten Farbstofflösung gefüllt sind (s. Tafel, Bild 1 und 2).

Durch milde Extraktion und Verteilung kann ein Rohfarbstoffgemisch zu ca. 1,6% bezogen auf die getrockneten Blätter gewonnen werden, woraus nach dem im experimentellen Teil beschriebenen Verfahren ein gelber (= Coleon C, 0,35%₀₀)⁵⁾ und ein roter Farbstoff (= Coleon D) rein dargestellt werden konnten. Weitere, in den Mutterlaugen verbliebene Farbstoffe sind noch nicht untersucht worden.

¹⁾ Diplomarbeit Universität Zürich 1969; Dissertation in Vorbereitung.

²⁾ Siehe Fussnote ²⁰⁾ in [4].

³⁾ Dr. Agnew bemerkt zur botanischen Identifizierung (8. 1. 1969): «*Coleus aquaticus* appears to be part of a complex of species which grades into *C. punctatus* in West Africa. The material which you have already analysed is of the large flowered form of the annual *C. edulis*. I am in doubt of its true name until a more detailed revision of this very critical group of species has been undertaken.» – Eine «Flora of the Herbs of Upland Kenya» von Dr. A. D. Q. Agnew ist zur Zeit im Druck (Oxford University Press Nairobi).

⁴⁾ *C. aquaticus* wächst in Kenya nur in höher gelegenen und feuchteren Gebieten. Die erste Probe (50 g) hatten wir am 14. 2. 1967 unter der Herbarnummer sp. 8877 erhalten; die 2. Probe (1,3 kg trocken) am 6. 12. 1967. Sie stammte aus Aberdares, S. Kinangop, Kenya.

⁵⁾ Die in Zürich gezogenen Pflanzen ergaben etwas geringere Farbstoffausbeuten (0,14–0,28%₀₀).

Coleon C ⁶⁾, $C_{20}H_{26}O_6$. *Eigenschaften*: Schwefelgelbe Kristalle (aus Methanol), Smp. 210° (Zers.), rein in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich; $[\alpha]_D^{25} = +27 \pm 2^\circ$ (Chloroform); stark saures, in verdünnter Hydrogencarbonatlösung mit roter Farbe lösliches Phenol. Das charakteristische UV./S.-Spektrum (Fig. 1) gleicht sehr den Spektren von Dihydrocoleon B, $C_{19}H_{22}O_6$ (**2a**), Dihydrocoleon-

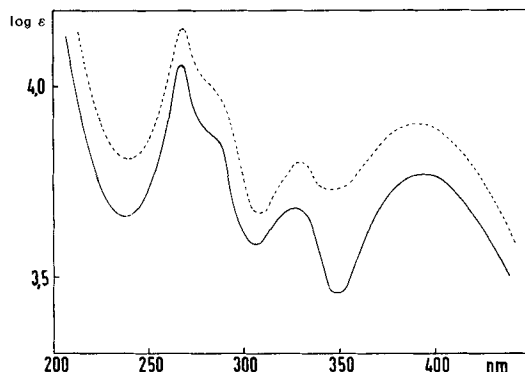


Fig. 1. UV./S.-Spektrum von *Coleon C* (**1**) (—) und *Dihydrocoleon B* (**2a**) (····) in Äthanol

B-alkohol, $C_{19}H_{24}O_6$ (**3a**) und verwandten Verbindungen (Formelschema 1), die im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von *Coleon B* hergestellt worden waren [4]; vergleiche Tab. 1.

Tabelle 1. *Chromophore von Coleon C, Dihydrocoleon B und einigen Derivaten*

Verbindung	$\lambda_{\max}^{\text{Äthanol}}$	(log $\epsilon_{\max}$) nm			
<i>Coleon C</i> (1)		266 (4,046)	280–286 (3,87)	327 (3,666)	395 (3,774)
<i>Dihydrocoleon B</i> (2a)		267 (4,153)	~283 (4,015)	329 (3,809)	389 (3,919)
<i>Dihydrocoleon-B-alkohol</i> (3a)		262 (3,99)	~285 (3,93)	333 (3,68)	390 (3,86)
<i>Desoxo-dihydrocoleon B</i> (4)		263	284	326	383
<i>Tetra-O-acetyl-coleon-C</i> (5a)	226 (4,046)	258 (4,09)	289 (3,899)	357 (3,789)	
<i>Tetra-O-acetyl-dihydrocoleon-B-alkohol</i> (3c)	229 (4,08)	256 (4,10)	290 (3,88)	360 (3,76)	
<i>Coleon-C-monomethyläther</i> (5b)		263	~283	321	394
<i>Dihydrocoleon-B-monomethyläther</i> (2b)		267	~285	315	395
<i>Colcon-C-tetramethyläther</i> (5f)		265 (4,007)	304 (3,827)	374 (3,756)	
<i>Dihydrocoleon-B-trimethyläther</i> (2c)		264 (4,07)	305 (3,81)	374 (3,74)	
(~ bedeutet Inflexion)					

⁶⁾ Der Name soll nicht verwechselt werden mit den provisorischen Bezeichnungen der in [3] erwähnten, farblosen Verbindungen, benannt «*Coleus-Substanz C*» und «*Coleus-Substanz D*» (beide $C_{30}H_{50}O$), die sich später [4] als α -Amyrin bzw. ein Gemisch von Spinasterin und Dihydrospinasterin erwiesen. Leider sind diese Namen in Chem. Abstr. 63, 4233 (1965) unrichtigerweise als *Coleon C* und *Coleon D* referiert worden.

Formelschema 1

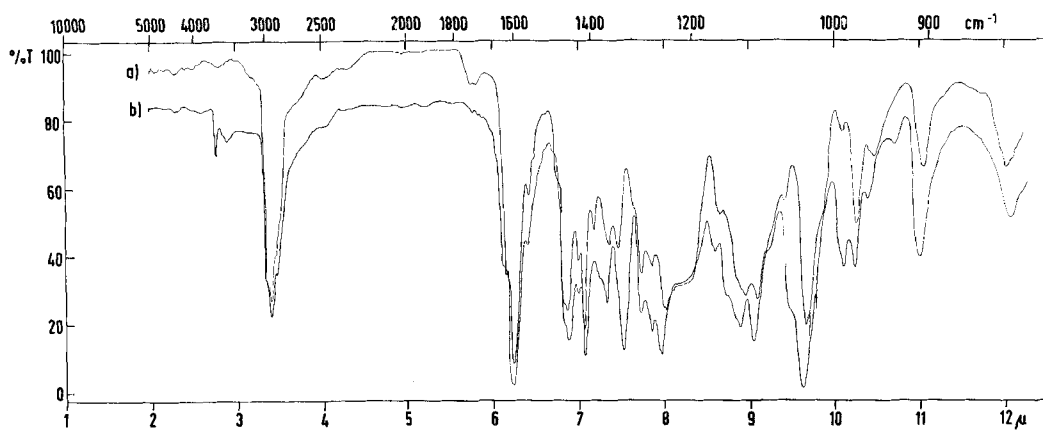
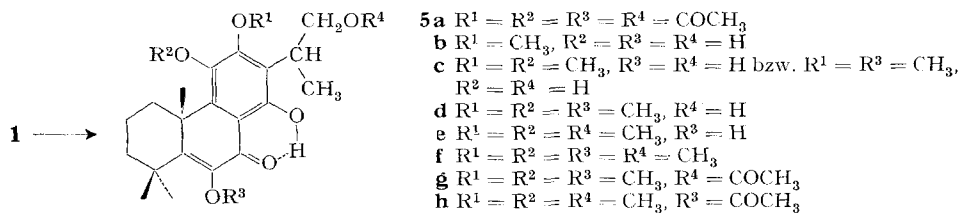
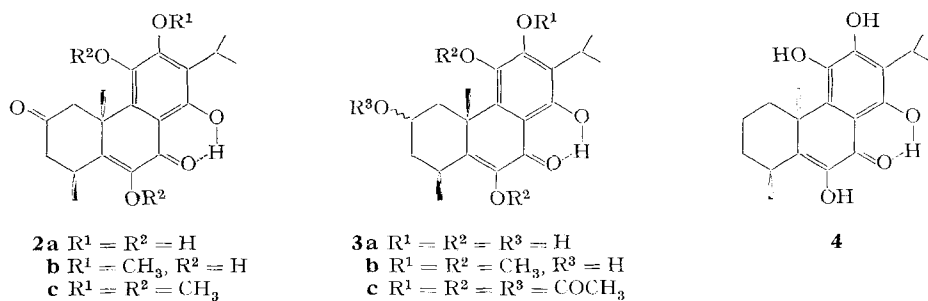
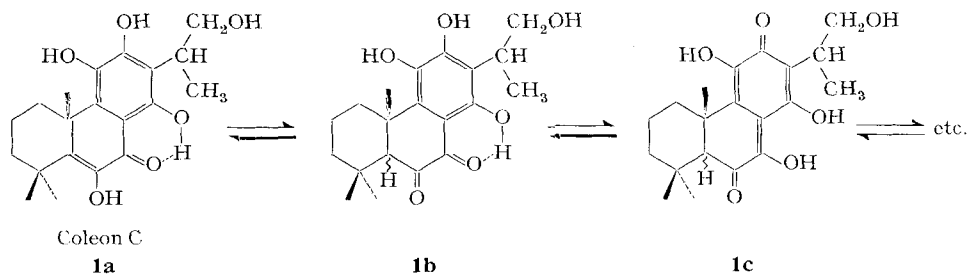


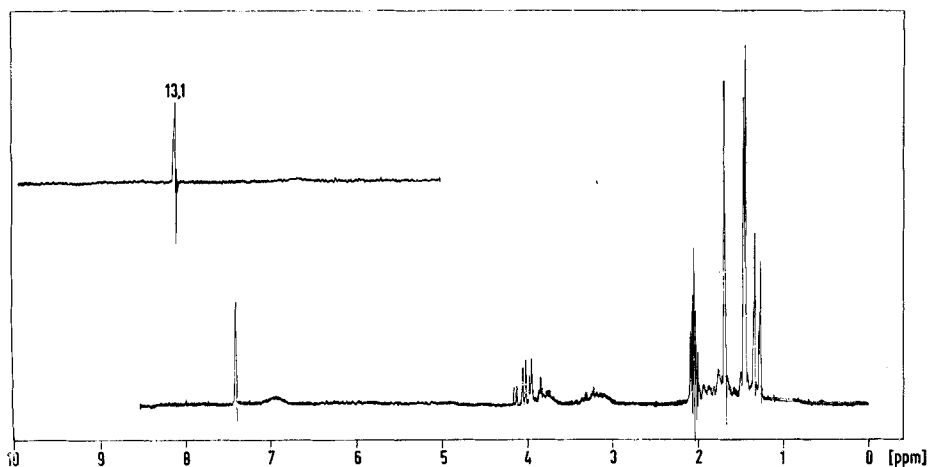
Fig. 2. IR.-Spektrum von Coleon-C-tetramethyläther (**5f**) (a) und Dihydrocoleon-B-alkohol-trimethyläther (**3b**) (b) in $CHCl_3$



Bild 1. *Coleus aquaticus* Gürcke
Blütenstand.
(Aufnahme 17. 10. 68, C. H. Eugster)



Bild 2. *Coleus aquaticus*
Einzelblüte mit Farbstoffdrüsen.
Lineare Vergrößerung 3,6:1.
(Aufnahme 20. 10. 68, C. H. Eugster)

Fig. 3. NMR.-Spektrum von Coleon C (**1**) in d_6 -Aceton

Auch die IR. (Fig. 2)- und NMR.-Spektren (Fig. 3) von Coleon C und Derivaten zeigen so viel Übereinstimmung mit denjenigen von Dihydrocoleon B und davon abgeleiteten Verbindungen (vergleiche Tab. 2 und 3), dass auf eine strukturell nahe Ver-

Tabelle 2. IR.-Spektren von Coleon C, Dihydrocoleon B und Derivaten

Verbindung Nr. (Lösungsmittel)	Wichtigste IR.-Banden (cm^{-1})					
1 (CHCl_3)	3515	3390	2941		1626	1597
2a (CHCl_3)		3425	2941	1701	1626	1603
3a (KBr)	3497	3460	2941		1626	1592
5f (CCl_4)			2941		1623	1597
2b (CHCl_3)			2941	1709	1630	1605
3b (CHCl_3)	3623	3460	2941		1627	1603

Tabelle 3. NMR.-Daten von Coleon C, Dihydrocoleon B und Derivaten (ppm)

Verbindung Nr.	Lösungsmittel	Isopropyl oder C(17)— CH_3	C(4)— CH_3	C(10)— CH_3	chel. OH
1	d_6 -Aceton	1,30	1,44/1,46	1,68	13,1
2a	d_6 -Aceton	1,36	1,43	1,80	13,1
3a	d_6 -Aceton	1,35	1,35	1,71	13,0
5d	CCl_4	1,33	1,44	1,63	12,91
2c	CDCl_3	1,36	1,46	1,75	13,3
3b	CDCl_3	1,33	1,35	1,65	13,4

wandtschaft geschlossen werden durfte. Coleon C zeigt wie Dihydrocoleon-B-alkohol (**3a**) im Bereich von $3\ \mu\text{m}$ mehrere OH-Banden (Fig. 4), darunter eine «freie» bei $2,76\ \mu\text{m}$ ($3622\ \text{cm}^{-1}$) und bildet wie dieses ein blassgelbes Tetraacetylderivat (**5a**), $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$, Smp. $207\text{--}209^\circ$, $[\alpha]_D^{24} = +31,2 \pm 2^\circ$ (Chloroform) mit NMR.-Signalen bei 1,99, 2,30, 2,32, 2,36 ppm (CH_3CO) und IR.-Banden bei 1778 und $1732\ \text{cm}^{-1}$, was die Anwesenheit von 3 phenolischen und 1 aliphatischen OH-Gruppe beweist. Die che-

lierte OH-Gruppe (Singulett bei 13,1 ppm) wird bei Acetylierung und Methylierung nicht angegriffen. Es wurde deshalb angenommen, dass Dihydrocoleon-B-alkohol (**3a**) die 18-Norverbindung von Coleon C darstelle⁷), was sich bei genauerer Untersuchung jedoch nicht bestätigen liess.

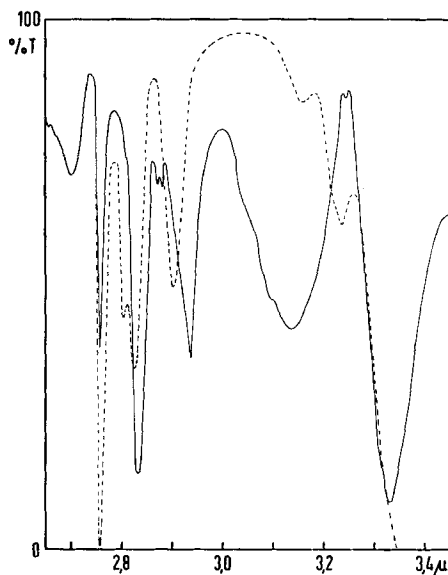


Fig. 4. Nah-IR.-Spektren von Coleon C (**1**) (—) und Dihydrocoleon-B-alkohol (**3a**) (····) in CCl_4

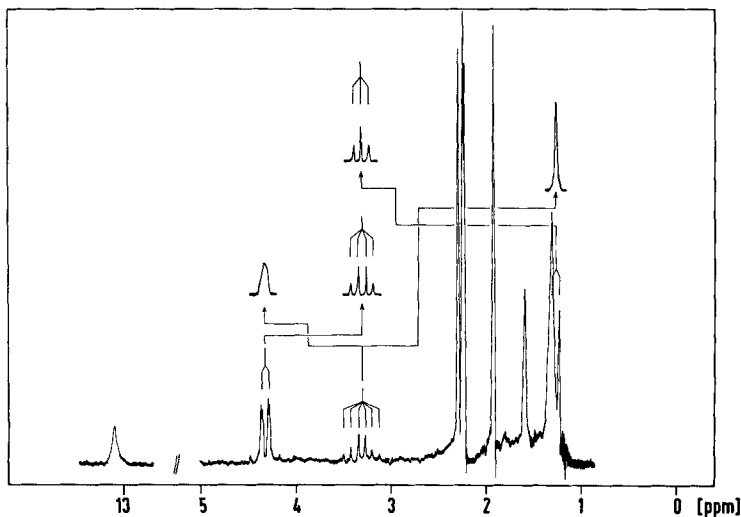


Fig. 5. NMR.-Spektrum und Entkopplungsexperimente von Tetra-O-acetyl-coleon-C (**5a**) in CDCl_3

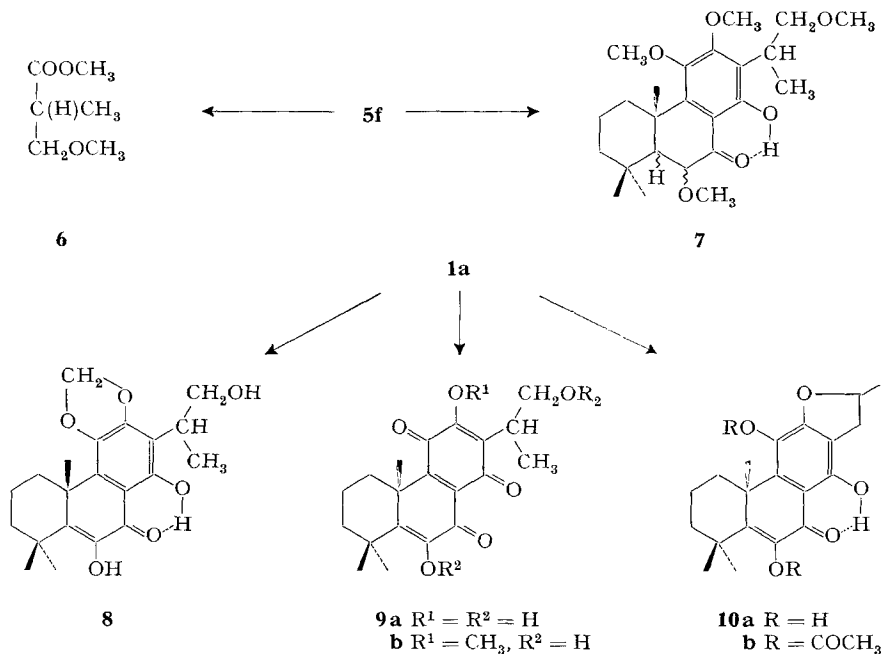
Struktur von Coleon C. NMR.- und Massenspektren beweisen, dass Coleon C eine primäre Hydroxylgruppe enthält, denn bei der Acetylierung erfahren 2 Protonen die

charakteristische paramagnetische Verschiebung um 0,4 ppm, und im Massenspektrum von Coleon C ist die leicht erfolgende Abspaltung von H_2O deutlich zu erkennen. Da laut NMR. (Fig. 3) Coleon C nur 4 Methylsignale aufweist, nämlich bei 1,30 (3 H, *D*, $J = 7$ Hz), 1,44/1,46 (je 3 H, *S*, gem. CH_3 an C(4)), 1,68 (3 H, *S*, tert. CH_3 an C(10)), ist offensichtlich eine der ursprünglichen 5 Methylgruppen zum Alkohol oxidiert worden. *Dass es sich dabei unerwarteterweise um die Isopropylgruppe (C(16) oder C(17)) handelt und nicht um eine bei tri- und tetracyclischen Diterpenen mit so zahlreichen Beispielen belegte Oxydation der C(18) oder C(19) oder C(20)-Methylgruppe, beweisen NMR.-Entkopplungsexperimente an Tetra-O-acetyl-coleon-C (5a) und Coleon-C-mono-methyläther (5b); siehe Fig. 5.*

Die aus diesen Versuchen abzuleitende Teilstruktur $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ kann auch im Spektrum von Coleon C selbst erkannt werden (siehe Fig. 3)⁸⁾. Mit diesem Nachweis können gleichzeitig auch Strukturen mit Hydroxymethyl-cyclopentanring (Typus Ceanothsäure [6] oder Colensanonlacton [7]) ausgeschlossen werden. Die spektroskopische Ableitung wird durch Massenspektren und Ozonolyse bestätigt.

Coleon-C-trimethyläther (5d) fragmentiert sich unter Abspaltung der Hydroxyisopropylseitenkette (Pik m/e 345 = $M^+ - 59$), und der Tetramethyläther (5f) analog unter Verlust von Methoxyisopropyl (Pik m/e 345 = $M^+ - 73$). In keinem Derivat von

Formelschema 2



⁷⁾ Vgl. Formel 62 in [4].

⁸⁾ Im Acetylderivat findet eine Vereinfachung des Signales der diastereotopen Protonen an C(16) statt; im vorliegenden $AA'X$ -System ist, da $\Delta\delta$ sehr klein und $J_{AX} = J_{BX}$, nur noch ein fein aufgespaltenes Dublett (4,40 ppm) zu beobachten. Ähnliche Vereinfachungen von komplizierten Signalen durch Acetylierung siehe z. B. [5].

Produkten mit überwiegend Dimethyläther **5c**, $C_{22}H_{30}O_6$, gelbes Öl, und Monomethyläther **5b**, $C_{21}H_{28}O_6$, gelbes Öl. Der Monomethyläther liefert bei der Oxydation mit MnO_2 ein *p*-Benzochinon **9b** und liegt in Lösung als Tautomerengemisch (Diosphenol-Diketon) vor, wodurch die Stellung der Methoxygruppe an C(12) gesichert ist. Der Dimethyläther stellt ein Gemisch dar (mit der 2. Methoxygruppe an C(11) oder C(6)).

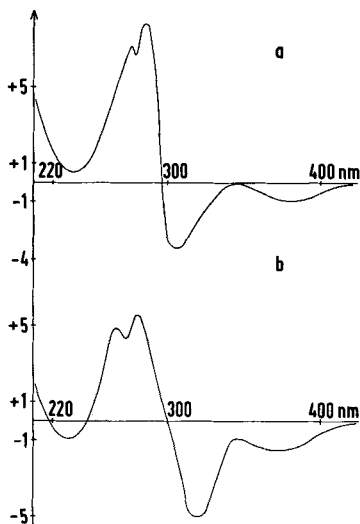


Fig. 6. CD-Spektren von Coleon C (**1**) (a) und Dihydrocoleon-B-alkohol (**3a**) (b) in Dioxan (Ordinate $\Delta\epsilon$)

Stärkere Methylierung mit Dimethylsulfat/ K_2CO_3 in Aceton führte hingegen zu einem Gemisch von Tri- und Tetramethyläthern, das erst durch mehrfache Chromatographie in die einzelnen Komponenten aufgetrennt werden konnte. Der polarste Äther erwies sich als ein Trimethyläther, $C_{23}H_{32}O_6$, gelbe Kristalle, Smp. $134-136^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = +34,2 \pm 2^\circ$ (Chloroform), Nah-IR.-Spektrum 3622 und 3545 cm^{-1} (aliphatische OH), NMR. $3,82\text{ ppm}$ (9 H entspr. 3 OCH_3). Er liess sich zu einem Monoacetat acetylieren (**5g**), $C_{25}H_{34}O_7$, gelbe Kristalle, Smp. $87-93^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = +63,6 \pm 3^\circ$ (Chloroform), IR. 1724 cm^{-1} , NMR. $1,95\text{ ppm}$ (3 H, S, CH_3O). Dieser Trimethyläther hat somit Struktur **5d**.

Der weniger polare Trimethyläther, der vom Tetramethyläther im Chromatogramm kaum zu trennen ist, ein gelbes, langsam erstarrendes Öl, hat Struktur **5e**; denn laut IR. (3400 cm^{-1}) und Farbreaktion ist noch eine phenolische OH-Gruppe frei, die sich acetylieren liess (IR. 1765 cm^{-1} ; **5h**), während die aliphatische veräthert ist ($3,25\text{ ppm}$, 3 H, S; $3,81\text{ ppm}$, 6 H, S; $6,9\text{ ppm}$ = Phenol-OH). Da auch er laut IR.-Spektrum ein Tautomerengemisch darstellt, nehmen wir an, dass die freie OH-Gruppe an C(6) steht.

Der Tetramethyläther, $C_{24}H_{34}O_6$, gelbe Kristalle, Smp. $75-79^\circ$ $[\alpha]_D^{25} = +58,5 \pm 2^\circ$ (Chloroform), NMR. $3,25$ (1 OCH_3), $3,80\text{ ppm}$ (3 OCH_3) enthält immer noch das stark chelierte C(7)-OH. Er hat demzufolge Struktur **5f**.

Die Methylierungsexperimente zeigen, dass die aliphatische Hydroxylgruppe unerwartet leicht reagiert. Dies dürfte auf die Nähe der phenolischen Hydroxylgruppen zu-

rückzuführen sein. Auch beim Dihydrocoleon-B-alkohol treten solche Verätherungen, wenn auch weniger leicht, ein, wie erneute Versuche ergeben haben. Dabei zeigte sich, dass der äquatoriale Alkohol bevorzugt reagiert.

b) *Oxydationen* (siehe Formelschema 2): Coleon C lässt sich durch Schütteln seiner Lösung in Benzol oder Chloroform mit Ag_2O , Ag_2CO_3 oder MnO_2 zum roten, öligen Chinon **9a**, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$, oxydieren, das unter milden Bedingungen wieder zum Ausgangsmaterial reduziert wird. Bei dieser Oxydation tritt die stark chelierte OH-Gruppe in Reaktion. Das Chinon zeigt die typischen Spektren eines Acyl-*p*-benzoquinons (IR. 1705, 1667 cm^{-1}); insbesondere stimmt das UV./S.-Spektrum mit dem von Dihydrocoleon-B-chinon [4] sehr schön überein, womit seine Struktur sichergestellt ist. Das Chinon verändert sich beim Aufbewahren nach kurzer Zeit unter Entstehung einer Reihe von noch unidentifizierten Produkten. Die Instabilität des Acylchinons dürfte auf Additionsreaktionen mit der benachbarten Hydroxylgruppe zurückzuführen sein.

Eine versuchte Retroaldolspaltung (Formaldehydabspaltung) am Chinon durch Verkochen mit verdünnter $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung führte zu keinem positiven Resultat.

c) *Wasserabspaltung und katalytische Reduktion* (siehe Formelschema 2): Bei Versuchen, an Coleon C aus der Seitenkette Wasser abzuspalten, wurden wir auf die ausgesprochene Säureelastizität der Verbindung aufmerksam. Mit starken Säuren entstanden unter verschiedenen Bedingungen eine Vielzahl von Substanzen, von denen aus Materialmangel nur eine identifiziert werden konnte, bei der es sich offensichtlich um das interessante Dihydrofuran **10a** (gelbes Öl, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$, mit unverändertem UV./S.-Spektrum; Diacetat **10b**, gelbe Kristalle, Smp. 50–59°) handelt. Eine nähere Untersuchung (ausser der spektroskopischen Charakterisierung) musste aus Materialmangel unterbleiben.

Ein auffälliger Unterschied in der Reaktivität von Coleon C gegenüber Coleon B kam bei Hydrierungsexperimenten zum Vorschein. Während sich Coleon B und seine Derivate katalytisch und chemisch sehr leicht zu einer Vielzahl von Produkten (vgl. [4]) reduzieren lassen, gelingt die Reduktion von Coleon C nur mit energischen Katalysatoren (Pt in Eisessig). Aus Coleon-C-tetramethyläther (**5f**) entstand dabei die Dihydroverbindung **7**, mit intakter C(7)-Ketogruppe (vergleiche Hexahydrocoleon-B-tetramethyläther (HBT) [4]), die den typischen 8-Hydroxy-1-tetralon-Chromophor mit ausgeprägten Maxima bei 282 und 360 nm aufweist. Die neue aliphatische Methoxygruppe erscheint im NMR. bei 3,62 ppm. Wahrscheinlich ist das unterschiedliche Verhalten von Coleon C gegenüber Coleon B auf die geminalen Methylgruppen an C(4) zurückzuführen.

Unsere Versuche beweisen, dass Coleon C Struktur **1** zukommt. Von den zahlreichen tautomeren Strukturen (**1a**, **1b**, **1c** usw.) scheint in Lösung **1a** vorzuherrschen, in Übereinstimmung mit unsern Erfahrungen in der Coleon-B-Reihe [4]. In gewissen Derivaten, z. B. Monomethyläther **5b**, Trimethyläther **5e**, den Chinonen **9a** und **9b**, kann man in IR.-Spektren in Lösung eine Bande schwacher bis mittlerer Intensität bei 1720–1735 cm^{-1} beobachten. Die Lage und Intensität stimmt mit den von Wenkert & al. [12] und Ribi & al. [4] gemessenen Werten an ähnlichen C(6)-C(7)-Diketonen überein. Die C(4)-Dimethylgruppe erschwert im allgemeinen die Enolisierung. Dass in Coleon C jedoch das Enol vorwiegt, dürfte auf den Einfluss des aromatischen Ringes sowie auf die Wasserstoffbrücke zurückzuführen sein. Ganz allgemein kristallisierten

die Derivate von Coleon C nur schwierig, mit Ausnahme der Acetate; die meisten Produkte mit freier Diosphenolgruppe blieben bisher ölig. Die in Lösung vorliegende tautomere Diketonstruktur erschwerte im allgemeinen die Interpretation der NMR.-Spektren, da einzelne Signale doppelt auftraten (geringe Verschiebungsunterschiede der Diosphenol- und Diketonstruktur).

Anhaltspunkte für das Vorliegen von **1c** haben wir keine. Coleon C ist unseres Wissens das erste tricyclische Diterpen mit einer Hydroxyisopropylgruppe¹⁰⁾. Als möglicher biogenetischer Vorläufer für Furano- und Dihydrofuranoditerpene vom Typus der Tanshinone aus *Salvia miltiorrhiza* Bge. (*Labiatae*) [14] lässt es voraussehen, dass solche Anhydroverbindungen auch in *Coleus species* vorkommen könnten.

Wir haben folgenden Personen und Institutionen für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken:

Herrn Dr. A. D. Q. Agnew, Universität College of Wales, Dept. of Botany, Aberystwyth, für die Beschaffung des Pflanzenmaterials; Herrn H. Krainz, Leiter der städtischen Sukkulentensammlung, Zürich, für Aufzucht und Vermehrung der Pflanzen, den Herren Prof. Dr. W. von Philipsborn, Dr. T. Winkler, P. Hamm und P. Iten für Aufnahmen von NMR.-Spektren und Spin-Entkopplungsexperimenten, sowie für wertvolle Diskussionen; Prof. Dr. M. Hesse für Massenspektren; Herrn R. Buchecker für CD.-Spektren; Herrn H. Frohofer und Mitarbeiterinnen für IR.-Aufnahmen und Verbrennungsanalysen; dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.113.69/5011.2) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Die Dr. Hellmuth Legerlotz-Stiftung hat dem Organisch-Chemischen Institut die Anschaffung eines Spektrophotometers Beckman Acta III ermöglicht, was hier ebenfalls verdankt sei.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen. – UV-/S.-Spektren wurden an Beckman Acta III, Beckman DK2, Beckman DU sowie Unicam SP 500, IR.-Spektren an Perkin-Elmer Spektrographen (Modell 21 mit NaCl-Optik und Modell 257 mit Gitteroptik), Nah-IR.-Spektren am Beckman DK 2¹¹⁾, Massenspektren (MS.) am CEC-Gerät Typ 21-110 B, CD.-Spektren am Roussel-Jouan Dichrographen Modell 185, NMR.-Spektren an Varian A 60 MHz und HA 100 MHz Spektrometern mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen.

Für die Säulenchromatographie an Kieselgel diente Kieselgel «Mallinckrodt» (nach Ramsay und Patterson, 100 mesh) («Kieselgel») oder ein Gemisch von 3 Gewichtsteilen dieses Adsorbens mit 1 Teil Celite 535 («Kieselgel-Celite»). Zur Chromatographie an Magnesiumsulfat verwendete man MgSO₄ puriss. sicc. DAB 6, welches nach Küng [16] entwässert wurde. Für die Chromatographie an Cellulose diente «W. and R. Balston Ltd.» Genuine Whatman Cellulose Powder (Standard Grade), welches während 48 Std. bei 80°/ca. 10 Torr. aktiviert wurde. Die Adsorbentien wurden unter leichtem Saugen trocken in die Säule gestopft und mit dem Elutionsmittel benetzt. Die Isolierung der einzelnen Zonen erfolgte durch kurzes Trockensaugen, Ausstossen des Säuleninhaltes, Zerschneiden und Elution mit Äther-Aceton.

Die präparative Dünnschichtchromatographie (DC.) erfolgte auf Glasplatten 20 × 20 cm, begeben mit 25 g Kieselgel PF₂₅₄ (Merck); die Elution der Zonen mit Äther/Aceton. Die gesuchten Verbindungen waren in allen Fällen gefärbt; ebenfalls löschen die meisten die Fluoreszenz im UV.-Licht der Wellenlängen 254 und 350 nm, einzelne fluoreszieren intensiv.

Zur analytischen DC. dienten Fertigplatten «Macherey, Nagel & Co.» (SIL N-HR/UV 254, CEL 300/UV 254).

Sämtliche Smp. wurden im offenen Röhrchen gemessen und sind unkorrigiert.

2. Isolierung von Coleon C. – 535 g trockene, zum Teil verholzte Ästchen und Blätter von *C. aquaticus*⁴⁾ wurden zerkleinert und viermal mit je 7 l siedendem Benzol ausgezogen. Die vereinigten Benzolextrakte wurden nach Filtration im Wasserstrahlvakuum auf ca. 300 ml eingeeengt

¹⁰⁾ Vor kurzem haben Cambie & Mathai [13] aus *Podocarpus dactyloides* und *P. totara* die diterpenoide Pododacrinensäure mit einer dihydroxylierten Isopropylgruppe isoliert.

¹¹⁾ Aufnahmetechnik nach [15].

und hierauf mit dem doppelten Volumen Petroläther (Sdp. 30–60°) versetzt. Die entstandene braune Fällung wurde über Celite abfiltriert, der Filterrückstand nochmals in wenig Benzol gelöst, erneut mit Petroläther umgefällt und nach Abfiltrieren verworfen. Die vereinigten Filtrate wurden im Scheidetrichter viermal mit je 300 ml 80-proz. Methanol und je zweimal mit 100 ml und 50 ml 90-proz. Methanol extrahiert. Die ersten drei Extrakte waren rotbraun gefärbt, der letzte grün. Nach Zurückwaschen mit etwas frischem Petroläther wurde die Hypophase am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum bei 40° eingedampft, und durch wiederholte Zugabe von Benzol und Äthanol vom Wasser azeotrop befreit. Man erhielt 8,6 g braunrotes Farbbharz (1,6% bezogen auf das eingesetzte Pflanzenmaterial).

a) *Trennung an Kieselgel/Celite*: 8,3 g Farbbharz wurden an 850 g Kieselgel/Celite (Säule 7×38 cm) mit Diisopropyläther chromatographiert. Zonen von unten nach oben: a) eine gelbe Zone (Coleon C); b) eine die Zone a teilweise überlappende grünliche Zone (im UV: 350 nm intensiv rot fluoreszierend); c) eine scharfe, orangerote Zone (Carotinoid); d) grüne, braune und dunkelbraune Schmutzzonen. Der aus a erhaltene Farbstoff (4,16 g) zeigte ausgedehnte UV.-Maxima bei 266, 285, 330 und 380 nm (Dihydrocoleon-B-Chromophor).

b) *Reinigung durch Chromatographie an Magnesiumsulfat*: 3,2 g Coleon C aus der Kieselgelsäule wurden an 300 g Magnesiumsulfat (Säule $4,7 \times 21$ cm) mit Benzol chromatographiert. Man beobachtete wiederum eine Auftrennung: a) eine rasch wandernde, intensiv gelbe Zone, b) darüber eine schmale gelbbraune und c) eine breite, am Start haftende grüne Zone. Die Fraktion a wurde eluiert (angereichertes Coleon C), 2,74 g rotes Öl.

c) *Reinigung an Cellulose und Kristallisation*: 2,73 g angereichertes Coleon C wurden mit viel absolutem Petroläther (Sdp. 30–60°) ausgekocht (das ungelöste Coleon C liess sich hierauf kristallisieren), und die Lösung durch eine Säule aus 2 kg Cellulosepulver mit Petroläther filtriert. Die am raschesten wandernde gelbe Zone, ein Öl mit intensivem heuartigem Geruch, und die unmittelbar nachfolgende breite, farblose Zone (UV: 254 nm intensiv blau fluoreszierend; aus Äther oder Methanol kristallin erhalten) wurden nicht untersucht. Die am Start haftende gelbe Zone (Coleon C) wurde durch Zugabe von 10% Äther zum Petroläther von der Säule gewaschen. Nach Eindampfen und Trocknen im Hochvakuum bei 50° erhielt man 668,3 mg rohes Coleon C (0,12% bezogen auf das eingesetzte Pflanzenmaterial).

Analog wurden aus 525 g getrocknetem Pflanzenmaterial 770,9 mg (0,145%) Roh-Coleon C isoliert.

Roh-Coleon C war noch mit einer farblosen, im UV. blau fluoreszierenden Substanz verunreinigt, welche die Kristallisation verhinderte. Nach Digerieren mit etwas heissem Petroläther (Sdp. 30–60°) konnte dann aus Äther/Petroläther eine bräunliche Kristallfraktion gewonnen werden. Nach sechsmaligem Umkristallisieren erhielten wir: 70,6 mg reinstes, schwefelgelbes Coleon C und 114,7 mg bräunlichgelbes Kristallisat, das sind insgesamt 185,3 mg kristallines Coleon C (0,35% bezogen auf das Pflanzenmaterial), sowie 1,94 g Mutterlaugenrückstand.

Die in Zürich aufgezogenen Pflanzen enthielten weniger heuartig riechenden Stoff und farblose kristalline Verbindung. Einzelne Ansätze kristallisierten bereits nach sorgfältiger Chromatographie an Kieselgel/Celite und Magnesiumsulfat. Die Ausbeute an reinem Coleon C lagen bei 0,14–0,28%₀₀. Ferner enthielten die Zürcher Pflanzen grössere Mengen an einem neuen, roten Farbstoff (= Coleon D), über den später berichtet werden soll.

3. Coleon C. Eigenschaften und Spektraldaten. – Coleon C (**1**), schwefelgelbe Kristalle, Smp. 210° (Zers.); lässt sich in kleinen Mengen im liegenden Rohr bei $150^{\circ}/10^{-6}$ Torr sublimieren. $[\alpha]_D^{25} = +27 \pm 2^{\circ}$ (Chloroform). MS.: M^+ 362, m/e 344 ($M^+ - 18$), 329 ($M^+ - 33$). $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$ (log ϵ): 264 (4,046), $\sim 280 - 286$ (3,87), 327 (3,666), 395 (3,774) nm. CD. (Dioxan) ($\Delta\epsilon$): 235 (+0,3), 271,5 (+7,05), 275 (+6,8), 281,5 (+7,62), 302,5 (–3,47), 340 (0), 385 (–0,91) nm. IR. (CHCl_3): 3515, 3390, 2941, 1626 (Enoldoppelbindung), 1580, 1455, 1420, 1380, 1345, 1295 cm^{-1} . Nah-IR. ($2,7 \times 10^{-4}\text{ M}$ in CCl_4): 2,76 (3623), 2,836 (3527), 2,935 (3405), 3,12 (3205) μm (cm^{-1}). NMR. (d_6 -Aceton): 1,29/1,31 (3H, DD, $J = 7\text{ Hz}$); 1,44 und 1,46 (je 3H, S); 1,68 (3H, S), 3,22 (1H, M, Methinproton an C(15)); 4,0 (2H, kompliziertes Multiplett, C(16)— H_2); 7,4 (S, phenol. OH je nach Konzentration); 13,1 (1H, S, chel. OH an C(14)).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (362,41) Ber. C 66,28 H 7,23% Gef. C 66,83; 66,58 H 7,39; 7,42%

4. DC.-Vergleiche mit bekannten Diterpenchinonen (Figur 7). – Adsorbens: Kieselgel, Laufmittel: Diisopropyläther.

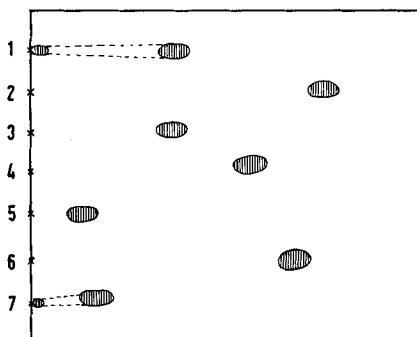


Fig. 7. DC.-Vergleiche mit bekannten Diterpenchinonen

- | | |
|---|--|
| 1 Fuerstion [1] (unter Zersetzung braunrot) | 5 Dihydrocoleon-B-alkohol (3a) (gelb) |
| 2 Dehydroroyleanon [4] (braunorange) | 6 Coleon A [3] (gelborange) |
| 3 Dihydrocoleon B (2a) (gelb) | 7 Coleon B [4] (unter Zersetzung braunorange) |
| 4 Coleon C (gelb) | |

5. Tetra-O-acetyl-coleon-C (5a**).** – Eine Lösung von 25 mg Coleon C (**1**) in 2 ml Pyridin wurde mit 1 ml frisch destilliertem Acetanhydrid versetzt und nach 14 Std. eingedampft. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet und mit DC. (Hexan/Aceton 10:4, 3mal aufsteigend) gereinigt. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Pentan/Äther/Aceton erhielt man 13,4 mg (53%) blassgelbe Kristalle, Smp. 207–210°. $[\alpha]_D^{24} = +31,2 \pm 2^\circ$ (Chloroform). MS.: M^+ 530, m/e 488, 446, 404, 344 (3malige Ketenabspaltung, 1mal HOAc). $\lambda_{max}^{A_{ethanol}}$ (log ϵ): ~ 226 (4,046), 258 (4,090), 289 (3,899), 357 (3,789) nm. IR. ($CHCl_3$): 2940, 2880, 1778, 1732, 1636, 1616, 1374 cm^{-1} . NMR. ($CDCl_3$): 1,34 (3H, *D*, $J = 7$ Hz); 1,38 (6H, *S*); 1,66 (3H, *S*); 1,99, 2,30, 2,32, 2,36 (je 3H, *S*, CH_3CO); 3,37 (1H, Sextett, $J = 7$ Hz, *X*-Teil); 4,40 (2H, *AA'*-Teil, $J = 7$ Hz); 13,1 (1H, *S*).

$C_{28}H_{34}O_{10}$ (530,55) Ber. C 63,38 H 6,46% Gef. C 63,88 H 6,41%

6. Coleon-C-monomethyläther (5b**).** – Eine Lösung von 25 mg Coleon C (**1**) in 6 ml Methanol wurde mit einem Überschuss frischer ätherischer Diazomethanlösung 10 Min. bei Zimmertemperatur stengelassen. Dann wurde eingedampft und der Rückstand mit DC. gereinigt (Hexan/Aceton 10:4, 1mal aufsteigend). Die polare Hauptzone (R_f 0,35) ergab 17,1 mg (69%) gelbes Öl: Monomethyläther **5b**. MS.: M^+ 376, m/e 361 ($M^+ - 15$). $\lambda_{max}^{A_{ethanol}}$: 263, ~ 283 , 321, 394 nm. IR. ($CHCl_3$): 3470, 3390, 2930, 1721, 1618, 1597 cm^{-1} . Nah-IR. (ca. $2,4 \times 10^{-4} M$ in CCl_4): 2,75 (3636), 2,833 (3530), 2,929 (3415) μm (cm^{-1}). NMR. ($CDCl_3$): 1,37 (3H, *D*, $J = 7$ Hz); 1,42 (6H, *S*); 1,66 (3H, *S*); 3,44 (1H, *M*, *X*-Teil, $|J_{AX} + J_{BX}| = 14$ Hz); 3,83 (3H, *S*, OCH_3); 4,0 (2H, *M*, *AB*-Teil, $J_{AB} = 10$ Hz, $J_{AX} \approx J_{BX} = 7$ Hz); 5,84, 6,89 (je 1H, *S*); 12,82 (1H, *S*).

7. Coleon-C-dimethyläther (5c**).** – Die unpolare Nebenzone in 6 (R_f 0,57) ergab 3,5 mg (14%) gelbes Öl: Dimethyläther **5c**. MS.: M^+ 390, m/e 375 ($M^+ - 15$). $\lambda_{max}^{A_{ethanol}}$: 263, ~ 283 , 321, 392 nm. IR. ($CHCl_3$): 3540, 3405, 2940, 1720, 1640, 1618, 1596, 1565 cm^{-1} .

8. Coleon-C-trimethyläther. – a) *Trimethyläther 5d*: Eine Lösung von 100 mg rohem Gemisch von **5b** und **5c** in 20 ml Aceton *p. a.* (Merck) wurde mit 7 g frisch entwässertem K_2CO_3 und 5 ml Dimethylsulfat 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend filtrierte man vom Carbonat ab und engte das Filtrat am Rotationsverdampfer ein. Nach Zugabe von Wasser wurde durch Kochen unter Rückfluss während 30 Min. das überschüssige Dimethylsulfat zerstört. Anschliessend Extraktion mit Äther, Neutralwaschen und Trocknen der Ätherphase. Durch DC.-Reinigung (Hexan/Aceton 10:4, 1mal aufsteigend) erhielt man 2 Zonen (R_f 0,56 und 0,23). Aus letzterer erhielt man 45 mg (45%) gelbes Öl, welches langsam kristallisierte: Trimethyläther **5d**. Smp. 134–136°

$[\alpha]_D^{25} = +34,3 \pm 2^\circ$ (Chloroform). MS.: M^+ 404, m/e 389 ($M^+ - 15$), 345 ($M^+ - 59$ = Hydroxyisopropyl). $\lambda_{max}^{A_{\text{thanol}}}$ (log ϵ): 260 (4,008), 280 (3,990), 307 (3,804), 372 (3,932) nm. IR. (CCl_4): 3400, 2940, 1650, 1617, 1595 (Enolätherdoppelbindung), 1457 cm^{-1} . Nah-IR. ($5,9 \times 10^{-4} \text{ M}$ in CS_2): 2,761 (3622), 2,821 (3545), 2,940 (3401) μm (cm^{-1}). NMR. (CCl_4): 1,32/1,34 (3H, DD , $J = 7 \text{ Hz}$); 1,44 (6H, S); 1,63 (3H, S); 1,8 (4–6H, M , Ring A); 3,5 (1H, M); 3,82 (9H, 2 S, 3 OCH_3); 3,8 (2H, AB -Teil, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$); 6,91 (1H, S); 12,90/12,92 (1H, SS).

b) *Trimethyläther 5e*: Die unpolare Zone mit Rf 0,56 in 8a ergab 20,5 mg (20,5%) einer Mischung, welche mit DC. (Hexan/Chloroform 12:2,5, 4mal aufsteigend) weiter in 2 Zonen (Rf 0,2 und 0,3) aufgetrennt werden konnte. Die Substanz aus der Zone Rf 0,3, 6,75 mg (33%), gelbes Öl, wurde im Kugelrohr destilliert. Das Destillat kristallisierte erst nach längerer Zeit: Trimethyläther **5e**. Sdp. $150\text{--}155^\circ/10^{-4}$ Torr. MS.: M^+ 404, m/e 389 ($M^+ - 15$). $\lambda_{max}^{A_{\text{thanol}}}$: 257, 280, 325, 373 nm. IR. (CHCl_3): 3400, 2940, 1735, 1650, 1617, 1595, 1457, 1428, 1403, 1338 cm^{-1} . Nah-IR. (ca. $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ in CCl_4): 2,930 (3413) μm (cm^{-1}) (schwach chelierte phenol. OH an C(6)). NMR. (CCl_4): 1,29/1,31 (3H, DD , $J = 7 \text{ Hz}$); 1,45 (6H, S); 1,63 (3H, S); 3,25 (3H, S, aliph. OCH_3); 3,86 (6H, S, 2 OCH_3); 3,4–4,1 (3H, M , ABX -System, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$); 6,9 (1H, S); 12,79/12,81 (1H, SS).

9. Coleon-C-tetramethyläther (5f). – Die Zone mit Rf 0,2 in 8b ergab 13,5 mg (66%) eines gelben Öls, welches nach Destillation im Kugelrohr und längerem Stehen kristallisierte. Sdp. $150\text{--}155^\circ/10^{-4}$ Torr. Smp. $75\text{--}79^\circ$. $[\alpha]_D^{25} = +58,5 \pm 2^\circ$ (Chloroform). MS.: M^+ 418, m/e 403 ($M^+ - 15$), 345 ($M^+ - 73$ = Methoxyisopropyl). $\lambda_{max}^{A_{\text{thanol}}}$ (log ϵ): 265 (4,007), 304 (3,827), 370 (3,756) nm. IR. (CCl_4): 2940, 1625, 1604, 1460 cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 1,25/1,27 (3H, DD , $J = 7 \text{ Hz}$); 1,40 (6H, S); 1,62 (3H, S); 3,25 (3H, S, aliph. OCH_3); 3,80 (9H, S, 3 OCH_3); 3,4–4,1 (3H, ABX -System, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$); 13,49/13,51 (1H, SS).

10. Acetyl-coleon-C-trimethyläther (5g). – Aus 24,3 mg **5d** wurden analog 5 13,5 mg (56%) **5g** erhalten. Gelbe Kristalle, Smp. $85\text{--}94^\circ$. $[\alpha]_D^{25} = +63,6 \pm 3^\circ$ (Chloroform). MS.: M^+ 446, m/e 431 ($M^+ - 15$), 386 ($M^+ - 60$ (=HOAc)). $\lambda_{max}^{A_{\text{thanol}}}$ (log ϵ): 264 (4,034), 303 (3,830), 370 (3,775) nm. IR. (CHCl_3): 2924, 2874, 1724, 1623, 1595, 1453, 1412 cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 1,31/1,33 (3H, DD , $J = 8 \text{ Hz}$); 1,39 (6H, S); 1,62 (3H, S); 1,76 (4–5H, M , Ring A); 1,95 (3H, S, COCH_3); 3,6 (1H, Sextett, $J = 8 \text{ Hz}$); 3,8 (9H, S); 4,4 (2H, AA' -Teil, $J = 8 \text{ Hz}$); 13,25/13,27 (1H, SS).

11. Acetyl-coleon-C-trimethyläther (5h). – Aus 8 mg **5e** wurden analog 57,2 mg (90%) **5h** erhalten. Gelbes Öl mit langsamer Kristallisation. $\lambda_{max}^{A_{\text{thanol}}}$: ~ 226 , 258, 293, 368 nm. IR. (CHCl_3): 2930, 2875, 1765 (Enolacetat), 1638, 1610, 1604 cm^{-1} .

12. β -Methoxy-isobuttersäure-methylester (6). – a) *Methoxymethyl-methyl-malonsäure-diäthylester*¹²⁾: Zu einer gut gerührten Lösung von Methylmalonsäure-diäthylester-carbanion in Äthanol (hergestellt aus 90 g = 0,57 Mol) Methylmalonsäure-diäthylester in Äthanol mit Natriumäthylat) tropfte man während 2 Std. 40 g (0,5 Mol) Monochlormethyläther¹³⁾. Nach weiteren 2 Std. wurde aufgearbeitet. Mehrfache Destillation über eine Vigreux-Kolonnen lieferte 30 g (28%) einer Spitzenfraktion. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp. 124° . IR. (Film): 2980, 2940, 2820, 1750, 1730, 1450, 1385, 1370, 1297, 1255, 1109, 1033, 986, 860 cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 1,23 (6H, T , $J = 7 \text{ Hz}$); 1,38 (3H, S); 3,28 (3H, S, OCH_3); 3,61 (2H, S, $-\text{CH}_2-$); 4,1 (4H, Q , $J = 7 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (218,24) Ber. C 55,03 H 8,31% Gef. C 54,78 H 8,24%

b) *Methoxymethyl-methyl-malonsäure*: 10 g des obigen Diesters wurden mit methanolischer KOH verseift. Nach Aufarbeitung erhielt man aus CHCl_3 5,7 g (77%) Dicarbonsäure in weissen Nadeln. Smp. 98° . IR. (KBr): 3300–3100 (breit), 2990, 2920, 2640, 1710, 1478, 1450, 1400, 1307, 1145, 1108, 990, 935, 793, 670 cm^{-1} . NMR. (d_6 -DMSO): 1,33 (3H, S); 3,26 (3H, S); 3,72 (2H, S); 11,9 (2H, breites S, 2 COOH).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (162,14) Ber. C 44,44 H 6,22% Gef. C 44,29 H 6,19%

¹²⁾ Analogievorschrift in [17].

¹³⁾ Hergestellt nach [18].

c) β -Methoxy-isobuttersäure: 1 g Dicarbonsäure aus b wurde mit 100 mg Cu-Pulver 1 Std. auf 170° erhitzt. Das gebildete Öl ergab durch Kugelrohr-Destillation 550 mg (63%) β -Methoxy-isobuttersäure. Sdp. 130°/13 Torr. IR. (Film): 3300–3100 (breit), 2980, 2930, 2880, 2650, 1735, 1710, 1459, 1293, 1196, 1110, 1090, 950, 788 cm⁻¹. NMR. (CDCl₃): 1,18 (3H, D, $J = 7$ Hz); 2,76 (1H, M, X-Teil, $|J_{AX} + J_{BX}| = 18$ Hz); 3,33 (3H, S); 3,33 und 3,36 (2H, AB-Teil, $J_{AB} = 9$ Hz); 11,4 (1H, S, COOH).

C₆H₁₀O₃ (118,13) Ber. C 50,83 H 8,53% Gef. C 50,83 H 8,60%

d) Methylester 6: 50 mg β -Methoxy-isobuttersäure aus c wurden mit ätherischem Diazomethan verestert; farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°/13 Torr (Kugelrohr). NMR. (CCl₄): 1,11 (3H, D, $J = 7$ Hz); 2,61 (1H, M, X-Teil, $|J_{AX} + J_{BX}| = 20$ Hz); 3,28 (3H, S); ca. 3,5 (2H, AB-Teil, $J_{AB} = 10$ Hz), 3,8 (3H, S, COOCH₃).

13. α -Methoxy-isobuttersäure. – 25 g (0,25 Mol) Methacrylsäure-methylester wurden mit 80 g Hg (OAc)₂ (0,25 Mol) in 300 ml Methanol während 5 Tagen gerührt. Darauf versetzte man bei 0° portionenweise mit 40 g KBr in 130 ml H₂O, worauf sich ein dickes Öl abschied. Dieses wurde mit Chloroform extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Hälfte dieses Öls wurde ohne weitere Reinigung in Äther mit 100 ml 3M NaOH unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit einer 0,5M NaBH₄-Lösung in 3M NaOH (entsprechend 20% Überschuss an NaBH₄) versetzt. Die vom abgeschiedenen Quecksilber abdekantierte basische Lösung wurde zur Verseifung des Esters 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Ansäuern wurde wie üblich aufgearbeitet. Destillation über eine Vigreux-Kolonnen ergab 7,8 g (56%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 124–125°/15 Torr. IR. (Film): 3300–3100 (breit), 2985, 2940, 2835, 2650, 2550, 1735, 1715, 1461, 1382, 1364, 1227, 1180, 1073, 938, 845, 740 cm⁻¹. NMR. (CCl₄): 1,41 (6H, S, $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$), 3,21 (3H, S, OCH₃), 11,6 (1H, S, COOH).

C₅H₁₀O₃ (118,13) Ber. C 50,83 H 8,53% Gef. C 50,57 H 8,57%

14. β -Methoxy-propionsäure. – Analog 13 wurden aus 18 g Acrylsäure-methylester 10,8 g (60%) β -Methoxypropionsäure erhalten. Farblose Flüssigkeit Sdp. 121–123°/14 Torr. IR. (Film): 3450–3100 (breit), 2980, 2920, 2885, 2830, 2740, 2640, 1735, 1400, 1195, 1114, 1062, 1005, 960, 837 cm⁻¹. NMR. (CCl₄): 2,63 (2H, T, $J = 7$ Hz; $-\text{CH}_2-\text{COOH}$); 3,37 (3H, S, OCH₃); 3,7 (2H, T, $J = 7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$); 11,1 (1H, S, COOH).

C₄H₈O₃ (104,10) Ber. C 46,15 H 7,75% Gef. C 45,86 H 7,96%

15. Ozonabbau von 5f, unter anderem zu 6. – Apparatur: Welsbach Ozonisator Modell T-23. Bedingungen: 160 V, 0,5 Atm., «Flow» 35 (liefert einen 5-proz. O₃/O₂-Strom).

28 mg 5f in 20 ml Methanol und 1 ml 99-proz. Ameisensäure wurden während 3 Std. mit O₃ behandelt. Nach Zugabe von 1 ml Perhydrol und 1 ml 99-proz. Ameisensäure wurde 14 Std. stehen gelassen und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurden die gebildeten Peroxide durch Erwärmen auf dem Wasserbad mit einer Spur reduziertem Pt-Katalysator zerstört. Der nach Versetzen mit 2N NaOH erhaltene Ätherextrakt wurde verworfen. Nach Ansäuern extrahierte man mit Äther, engte im Rotationsverdampfer ein und veresterte die erhaltenen Säuren mit ätherischem Diazomethan. Nach Trocknen über Natriumsulfat und vorsichtigem Eindampfen wurde die Esterfraktion gas-chromatographisch überprüft: 4 Ester waren nachweisbar.

Gas-chromatographischer Nachweis von 6 in den Abbau-Estern: Apparat: Carlo Erba Fractovap Modell GI (FID), mit Kapillarkolonnen Typ Ucon HB 5100 + GQ¹⁴. Bedingungen: Ofentemperatur 48°, Verdampfertemperatur 150°, «Flow» 15, 0,2 at H₂.

Der synthetische β -Methoxy-isobuttersäure-methylester 6 und der die Kolonne am raschesten durchlaufende Abbau-Ester erwiesen sich als identisch.

16. Coleon-C-methylenäther (8). – Nach [4] erhielt man aus 50 mg Coleon C nach 2maliger Reinigung mit DC. (Diisopropyläther, je 1mal aufsteigend) 7,4 mg (15%) gelbes Öl: Methylen-dioxyverbindung 8. MS.: M⁺ 374, m/e 359 (M⁺ – 15). $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$: 264, 289, ~320, 392 nm. IR. (CHCl₃): 3410, 2960, 2930, 2885, 1720, 1642, 1605, 1590, 1445, 1340 cm⁻¹. NMR. (CDCl₃): 1,28

¹⁴) Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Grob, Zürich, für die Herstellung und Überlassung der Kolonne.

(3H, *D*, *J* = 7 Hz); 1,40 (6H, *S*); 1,57 (3H, *S*); 3,7 (2–3H, *M*); 5,95 (2H, *Q*, *J* = 2 Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$); 6,44 und 6,91 (je 1H, *S*); 12,98 (1H, *S*, chel. OH).

17. Coleon-C-chinon (9a). – 20 mg Coleon C wurden in 15 ml Chloroform *p.a.* (Merck) gelöst und mit 150 mg MnO_2 «sauer» [19] bei Zimmertemperatur während 1 Min. intensiv geschüttelt. Nach Abzentrifugieren wurde gründlich ausgewaschen und vorsichtig eingedampft. Reinigung an 80 g Kieselgel/Celite (Säule 3 × 20 cm, Hexan/Aceton 10:4) ergab 15,9 mg (80%) **9a** als sehr labiles rotes Öl. M^+ 360, *m/e* 362 ($M^+ + 2$), 345 ($M^+ - 15$), 347 ($M^+ + 2 - 15$). $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$: 250, ~282, 410–420 nm. IR. (CHCl_3): 3390, 2930, 1705, 1667, 1655, 1650, 1630, 1614, 1460, 1380 cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): Das Signal der chelierten OH-Gruppe ist verschwunden.

18. Coleon-C-monomethylätherchinon (9b). – Analog zu 19 erhielten wir aus 20 mg **5b** 15,8 mg (80%) rote, ölige Substanz **9b**. M^+ 374, *m/e* 376 ($M^+ + 2$), 359 ($M^+ - 15$), 361 ($M^+ + 2 - 15$). $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$: ~229, ~265, 400–410 nm. IR. (CHCl_3): 3470, 3390, 2930, 2870, 1725, 1669, 1656, 1632, 1610, 1585, 1410 cm^{-1} . Nah-IR. (ca. $5,5 \times 10^{-4}$ M in CCl_4): 2,753 (3632), 2,839 (3523), 2,950 (3390) μm (cm^{-1}). NMR. (CDCl_3): Das Signal der chelierten OH-Gruppe ist verschwunden.

19. Reduktion der Chinone 9a und 9b. – Je 5 mg **9a** und **9b** wurden in 10 ml Äther gelöst und mit einer wässrigen Salzsäuren Lösung von Natriumhydrogensulfid 1 Std. intensiv geschüttelt. Nach DC.-Reinigung (Hexan/Aceton 10:4, 1mal aufsteigend) wurden in beiden Fällen die Hydrochinone in ca. 50% Ausbeute zurückgewonnen (Identifizierung mit MS., UV., IR., DC.).

20. Anhydro-Coleon-C (10a). – Eine Lösung von 30 mg Coleon C in 5 ml abs. Toluol wurde nach kurzem Sieden mit wenig im Vakuum geschmolzener *p*-Toluolsulfonsäure in abs. Toluol versetzt. Die gelbe Lösung färbte sich augenblicklich rot. Nach Kochen unter Rückfluss (10 Min.) wurde Wasser zugegeben und mit Äther extrahiert. Reinigung mit DC. (Hexan/Aceton 10:4, 2mal aufsteigend). Es resultierten 4 Hauptprodukte, von denen nur das unpolarste (Rf 0,67) im UV./S.-Spektrum noch den typischen Coleon-C-Chromophor aufwies. Dieses Produkt, nochmals mit DC. gereinigt (Hexan/Aceton 10:4, 1mal aufsteigend), ergab 7 mg (23% noch nicht ganz reines **10a** als gelbes Öl. M^+ 344, *m/e* 329 ($M^+ - 15$). $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$: 265, 288, 332, 383 nm. IR. (CHCl_3): 3555, 3400, 2955, 2925, 2885, 2870, 1723, 1645, 1616, 1570, 1475 cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): Das Fehlen von Vinylprotonen, sowie das Signal der chelierten OH-Gruppe (12 ppm) legen Struktur **10a** nahe.

21. Di-O-acetyl-anhydrocoleon-C (10b). – 7 mg **10a** wurden analog 5 acetyliert. Man erhielt 5,2 mg (74,4%) gelbe, zerfliessliche Kristalle aus Äther/Pentan: **10b**. Smp. 50–59°. $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$: 252, 317 nm. IR. (CHCl_3): 2940, 2935, 2872, 2855, 1765 (Enolacetat), 1651, 1630, 1610, 1461, 1370 cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): 2,31 und 2,34 (je 2 S, COCH_3); 13,14 (S, chel. OH).

22. Dihydrocoleon-C-tetramethyläther (7). – 20,1 mg **5f** in 7 ml Eisessig *p.a.* (Merck) und 100 mg PtO_2 nahmen innert 5 Min. 1 Moläquivalent H_2 auf. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen wurde mit DC. (Chloroform, 1mal aufsteigend) gereinigt. Aus der Hauptzone (Rf 0,6), welche im UV._{350 nm} intensiv gelborange fluoresziert, erhielt man 12,2 mg (61%) gelbes Öl (nicht ganz rein): **7**. MS.: M^+ 420, *m/e* 405 ($M^+ - 15$). $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äthanol}}$: 282, 360 nm (Tetralonchromophor). IR. (CHCl_3): 2990, 2930, 2860, (1731 = Verunreinigung), 1623 (chelierte C(7)-Carbonylgruppe), 1564, 1465 cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): 1,05 (3H, *S*, tert. C(10)– CH_3); 1,27 (6H, *S*); ca. 1,3 (3H, *D*); 1,69 (*S*, Verunreinigung); 2,9 und 3,1 (je 1H, *M*); 3,34 und 3,62 (je 3H, *S* 2 aliph. OCH_3); 3,75 und 3,83 (je 3H, *S*, 2 arom. OCH_3); 3,5–3,92 (ca. 3H, *M*); 13,37 (1H, *S*).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Karanatsios, J. S. Scarpa & C. H. Eugster, *Helv.* 49, 1151 (1966).
- [2] C. H. Eugster, H. P. Küng, H. Kühnis & P. Karrer, *Helv.* 46, 530 (1963).
- [3] D. Karanatsios & C. H. Eugster, *Helv.* 48, 471 (1965).
- [4] M. Ribí, A. Chang Sin-Ren, H. P. Küng & C. H. Eugster, *Helv.* 52, 1685 (1969).
- [5] L. Canonica, B. Rindone & C. Scolastico; K. Dong Han & J. Hoon Kim, *Tetrahedron Letters* 1969, 4801.
- [6] P. de Mayo & A. N. Starrat, *Canad. J. Chemistry* 40, 788 (1962).

- [7] P. K. Grant & M. J. A. McGrath, *Tetrahedron* 26, 1619 (1970).
- [8] H. Corrodi & E. Hardegger, *Helv.* 39, 889 (1956).
- [9] H. C. Brown & P. Geoghegan, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1522 (1967).
- [10] H. E. Carver & H. D. West, *Org. Synth.* 20, 81 (1940).
- [11] A. J. Bloodworth & R. J. Bunce, *Chem. Commun.* 1970, 753.
- [12] E. Wenkert & B. G. Jackson, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 211 (1958).
- [13] R. C. Cambie & K. P. Mathai, *Chem. Commun.* 1971, 154.
- [14] R. H. Thomson, «Naturally Occurring Quinones», p. 640 ff., Academic Press, New York 1971.
- [15] C. H. Eugster & K. Allner, *Helv.* 45, 1750 (1962).
- [16] H. P. Küng, Dissertation Philos. Fakultät II, Universität Zürich, 1965.
- [17] C. S. Marvel & P. K. Porter, *Org. Synth.* 9, 58 (1929).
- [18] R. Adams & R. M. Kamm, *Org. Synth.* 4, 11 (1925).
- [19] O. Mancera, G. Rosenkranz & F. Sondheimer, *J. chem. Soc.* 1953, 2189.

172. Die Kristallstruktur von Trikobalt(II)-dihydroxidsulfat-dihydrat, $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

von E. Dubler¹⁾ und H. R. Oswald

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich

(25. VI. 71)

Summary. Tricobalt(II)-dihydroxidesulfate-dihydrate, $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, is orthorhombic: $a = 7.21$, $b = 9.77$, $c = 12.86$ Å, $V = 905.9$ Å³, space group $D_{2h}^{11}Pbcm$ with four formula units per cell. The atomic positions have been determined by threedimensional *Patterson* and *Fourier* synthesis and full-matrix least-squares refinement of single crystal X-ray diffraction data.

The structure shows infinite chains [001] of Co—O octahedra sharing one edge with each other. These chains are linked together by alternating SO_4 tetrahedra and additional Co—O octahedra, thus giving rise to a three-dimensional network of polyhedra. There is no similarity to the well known layer structures of most hydroxide salts of divalent metals. The SO_4 tetrahedra are regular while the Co—O octahedra show considerable distortion. The water molecule is coordinated to one Co atom and bonded to sulfate oxygen by two weak hydrogen bridges.

1. Einleitung. – Die Strukturen sehr vieler Hydroxide und Hydroxidsalze lassen sich nach *Feitknecht* [1] auf gemeinsame Bauprinzipien zurückführen. Die meisten dieser Hydroxidsalze sind strukturell aus dem hexagonalen Schichtengitter des C6- oder Magnesiumhydroxid-Typs ableitbar, indem die Hydroxid-Ionen zum Teil in geordneter Weise durch Anionen wie Halogenid, Nitrat oder Sulfat ersetzt sind. Obschon damit in der Regel eine wesentliche Symmetrierniedrigung einhergeht, bleibt der schichtartige Charakter in dieser grossen, gut untersuchten Gruppe von Hydroxidsalz-Strukturen erhalten.

Mit Hilfe von hydrothormaler Synthese gelang nun die Darstellung einer völlig neuartigen Gruppe von Übergangsmetall-, insbesondere Kobalt(II)-hydroxidsulfaten [2] mit interessantem thermischen Verhalten. Folgende Verbindungen wurden in Form von tiefviolett, nadel- oder plättchenförmigen Kristallen erhalten: $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{CoSO}_4 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sowie Substanzen der allgemeinen Formel $\text{Me}_2\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Me: Na, K, NH_4 , Rb, Cs, Tl; $n = 2$. Aus-

¹⁾ Teil der Dissertation von E. Dubler, Universität Zürich (1970).