

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

108. Jahrg. Nr. 12

S. 3675–3906

Pilzpigmente, XXIII¹⁾

Tridentochinon, ein [13](3,6)Benzofuranophan aus *Suillus tridentinus* (Boletales)

Helmut Besl^{*)}, Hans-Jürgen Hecht^{**)}, Peter Luger^{**)},
Vinayagar Pasupathy^{*)} und Wolfgang Steglich^{*)}*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin^{*)},
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135, und

Institut für Kristallographie, Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin^{**)},
D-1000 Berlin 33, Takustraße 6

Eingegangen am 16. April 1975

Tridentochinon, ein roter Farbstoff aus *Suillus tridentinus* (Boletales), besitzt nach chemischen Untersuchungen und Röntgenstrukturanalyse die Ansastruktur **2a**.

Fungus Pigments, XXIII¹⁾

Tridentoquinone, a [13](3,6)Benzofuranophane from *S. tridentinus* (Boletales)

Tridentoquinone, a red pigment isolated from *S. tridentinus* (Boletales), has been shown to be ansa compound **2a** by chemical evidence and X-ray crystal-structure analysis.

In Lärchenwäldern der Kalkalpen findet man im Spätsommer und Herbst häufig den Rostroten Lärchenröhrling, *Suillus tridentinus* (Bres.) Sing. Er unterscheidet sich vom Goldröhrling, *S. grevillei*, durch seine orangefarbenen Poren, den zimtbraunen Hut und rötliche Tönungen im Fleisch und am Stielende. Wie wir feststellten, wird der Farbunterschied durch ein rotes Chinon verursacht, das Tridentochinon genannt werden soll. Es läßt sich dünn-schichtchromatographisch leicht im Pilzextrakt nachweisen: über den gelben Grevillinen B und C²⁾ läuft es als rosa Fleck, der mit Ammoniak nach Himmelblau umschlägt³⁾.

¹⁾ XXII. Mitteil.: H. Besl, I. Michler, R. Preuß und W. Steglich, Z. Naturforsch. **29C**, 784 (1974).

²⁾ W. Steglich, H. Besl und A. Prox, Tetrahedron Lett. **1972**, 4895.

³⁾ Auf Kieselgel-Fertigplatten, Fa. Merck, Darmstadt; Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure (10 : 5 : 3 vol.); Tridentochinon: R_F 0.67; Grevillin B: 0.27; Grevillin C: 0.20. Chem. Ber. **108**, 3675–3691 (1975)

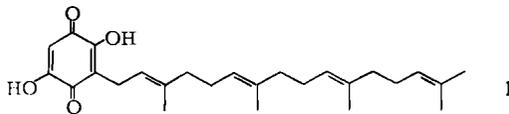
Isolierung und Konstitutionsermittlung

Zur Isolierung der Farbstoffe wurden die tiefgefrorenen Fruchtkörper unter angesäuertem Aceton zerkleinert, die Extrakte eingengt und der wäßrige Rückstand mit Essigester ausgeschüttelt. Chromatographie an acetyliertem Polyamid mit Petroläther als Eluent lieferte reines Tridentochinon in 0.05proz. Ausbeute⁴⁾. Die Grevilline B und C verbleiben auf der Säule und können nacheinander mit Aceton eluiert werden.

Tridentochinon kristallisiert in granatroten, derben Kristallen vom Schmp. 78–80°C. Es ist optisch aktiv, $[\alpha]_{546}^{25} = +1190^\circ$, und besitzt ausgeprägt lipophile Eigenschaften. Nach Analyse und Massenspektrum kommt ihm die Summenformel $C_{26}H_{34}O_4$ zu. Es bildet ein indigoblaues Mononatriumsalz und orangefarbene Monoacetate und Monomethyläther, die jeweils von geringen Mengen roter Isomere begleitet werden. Reduktion mit Zink/Acetanhydrid ergibt ein farbloses Leukotriacetat, Einwirkung von Natriumditionit/Dimethylsulfat einen Leukotrimethyläther.

Berücksichtigt man das Absorptionsspektrum, $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 455(2.56), 301 \text{ nm}(4.26)$ in Methanol und IR-Banden bei 3330, 1636 und 1610 cm^{-1} (KBr), so muß Tridentochinon ein Monohydroxy-*p*-benzochinon sein⁵⁾. Da dem Leukotrimethyläther IR-Banden im OH- und CO-Bereich fehlen, liegt das vierte Sauerstoffatom ätherartig vor. Die Bildung eines Hexahydroderivates bei der katalytischen Hydrierung und anschließenden Reoxidation mit Luftsauerstoff spricht für das Vorhandensein von drei C=C-Doppelbindungen außerhalb des Chinonsystems.

Als hilfreich zur Ableitung einer Konstitutionsformel erwies sich die Annahme einer engen biogenetischen Verwandtschaft zum Bovichinon-4 (**1**). Dieses enthält zwei Wasserstoffatome mehr als Tridentochinon und wurde von *Beaumont* und *Edwards*⁶⁾ aus *Suillus bovinus* isoliert. Die strukturellen Zusammenhänge beider Farbstoffe ergeben sich aus dem Vergleich der MS und NMR-Spektren.



Im Massenspektrum des Tridentochinons fällt auf, daß die für polyisoprenoide Benzochinone typischen konsekutiven Isopren-Abspaltungen fehlen^{6–8)}. Der Molekülpeak m/e 410 ist zugleich Basispeak, während im Spektrum von **1** das Fragmention m/e 69 am intensivsten ist.

Im NMR-Spektrum (C_6D_6 , Abb. 1) sind folgende Unterschiede zu **1**⁶⁾ festzustellen:

1. Fehlt das Signal des Benzochinon-Protons bei $\delta = 5.98 \text{ ppm}$.

⁴⁾ Aus den Mutterlaugen können nach Alkalibehandlung noch 0.04% Tridentochinon als Seco-Verbindung **6a** isoliert werden.

⁵⁾ Vgl. *R. H. Thomson*, *Naturally Occurring Quinones*, 2. Aufl., S. 46, 49, 68, Academic Press Inc., London und New York 1971.

⁶⁾ *P. C. Beaumont* und *R. L. Edwards*, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2398; **1971**, 2582.

⁷⁾ *W. H. Elliott* und *G. R. Waller* in *G. R. Waller* (Herausg.), *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, S. 521 ff., Wiley-Interscience, New York 1972, und darin zitierte Literatur; vgl. auch *W. Steglich*, *F. Esser* und *I. Pils*, *Z. Naturforsch.* **26B**, 336 (1971).

⁸⁾ Eine ausführliche Diskussion der Massenspektren erfolgt in *V. Pasupathy*, *H. Schwarz* und *W. Steglich*, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck.

2. Sind von den vier Vinylprotonen nur noch drei vorhanden: zwei erscheinen als breites Signal bei $\delta \approx 5.05$, ein weiteres als verbreitertes Triplet bei $\delta = 5.38$ ppm.

3. Zeigt der Methylbereich nicht fünf durch Fernkopplung verbreiterte Singulets, sondern nur drei ($\delta = 1.47, 1.51$ und 1.73) neben zwei scharfen Methylsingulets bei $\delta = 0.94$ und 1.12 ppm.

4. Tritt an Stelle des A_2X -Systems der (Chinon)- $CH_2CH=C$ -Protonen ein ABX-System ($\delta_A = 3.08, \delta_B = 3.36, \delta_X = 5.38$ ppm; $J_{AB} = 13.5, J_{AX} = 8, J_{BX} = 7.5$ Hz).

5. Ist ein Triplet bei $\delta = 2.69$ ppm ($J = 5$ Hz, 1 H) vorhanden, das im Spektrum von 1 fehlt.

6. Entspricht das HO-Singulett bei $\delta = 7.19$ ppm in seiner relativen Intensität nur einem Proton. Es verschwindet bei Zusatz von D_2O .

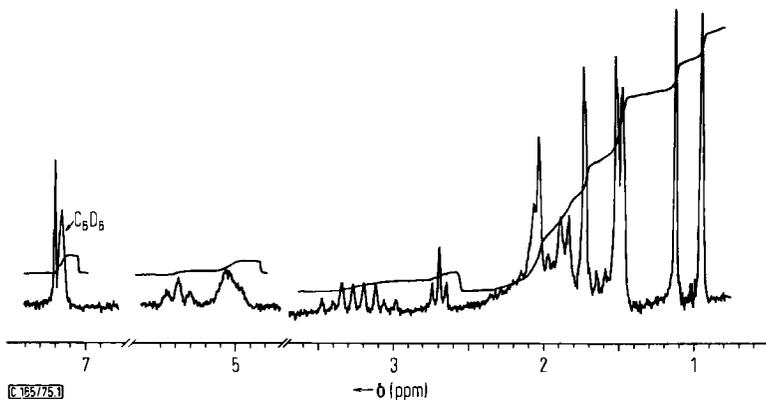


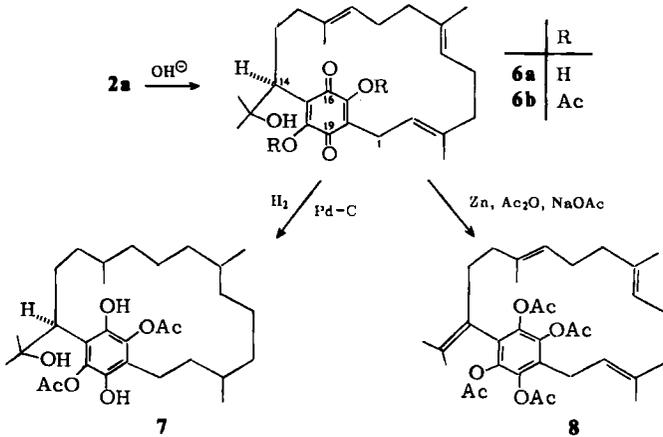
Abb. 1. 1H -NMR-Spektrum von Tridentochinon **2a** in C_6D_6 (100 MHz)

Alle Unterschiede werden erklärt, wenn man annimmt, daß im Tridentochinon die terminale Doppelbindung der Seitenkette von **1** mit dem Chinonkern und einer Hydroxygruppe zu einem Dihydrofuran-Ring verbunden ist, womit sich die Ansastruktur **2a** ergibt⁹⁾. In ihr fehlt das Proton am Benzochinonkern, und die beiden Methylgruppen am Dihydrofuran-Ring geben Anlaß zu den scharfen Singulets bei $\delta = 0.93$ und 1.10 ppm. Das Triplet bei $\delta = 2.68$ ppm ist dem Proton am Dihydrofuran-Ring zuzuordnen. Durch den Ringschluß werden die Protonen der Methylengruppe am Chinonkern diastereotop und bilden mit dem benachbarten Vinylproton ein ABX-System.

Im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen in CCl_4 erleiden die Signale des Protons und der Methylgruppen am Dihydrofuran-Ring in Benzol eine diamagnetische Verschiebung. Für die Protonen der gegenüberliegenden Region des Chinonkerns sind die Solvensverschiebungen $\Delta_{C_6D_6}^{CCl_4}$ negativ. Die Lage der Singulets der allylischen Methylgruppen bleibt nahezu unverändert (δ_{CCl_4} : 1.46, 1.51, 1.71 ppm).

Auch die MS und NMR-Spektren des Acetats **2b** und Methyläthers **2c** sowie der Leukoverbindungen **3b** und **3c** sind in Übereinstimmung mit den angegebenen Formeln. Wie

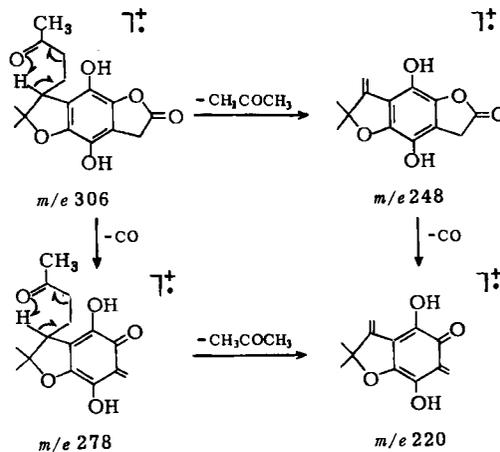
⁹⁾ Aus dem Nomenklaturvorschlag für Cyclophane von F. Vögtle und P. Neumann [Tetrahedron **26**, 5847 (1970)] folgt der systematische Name (18S)-(3E,7E,11E)-20-Hydroxy-3,7,11,17,17-pentamethyl-17,18-dihydro[13](3,6)benzofuran-4,7-chinonophan-3,7,11-trien (zur Stereochemie vgl. weiter unten).



6a liefert ein Diacetat **6b**, das mit Palladium/Kohle zum Hexahydroleukodiacetat **7** hydriert werden kann. Im NMR-Spektrum (C_6D_6) treten anstelle der zu erwartenden beiden Acetylsingulets zwei Gruppen von jeweils vier Singulets bei $\delta \approx 1.8$ und 2.0 ppm auf. Ob die Aufspaltung auf der Bildung von Diastereoisomeren oder der Wanderung von Acetylresten beruht, kann nicht entschieden werden.

Erhitzt man **6a** längere Zeit mit Zink/Acetanhydrid/Natriumacetat, so entsteht ein kristallines Anhydro-leuko-secotridentochinon-tetraacetat **8**, das nach dem Massenspektrum noch etwas Leuko-secotridentochinon-pentaacetat enthält.

Zum Nachweis des Macrocyclus auf chemischem Wege wurde Leukotridentochinon-triacetat **3b** in Essigester bei -70°C nach Bentley¹³⁾ ozonisiert. Oxidative Aufarbeitung ergab eine amorphe Säure, die nach ihren spektroskopischen Daten die Konstitution **5** besitzt. Sie zeigt im IR-Spektrum (CHCl_3) intensive Banden bei 3500 – 2500 , 1775 und 1715 cm^{-1} , und im Massenspektrum werden vom Molekülion m/e 450 nacheinander drei Ketenmoleküle abgespalten. Eine um jeweils 18 Masseneinheiten tieferliegende Reihe von



¹³⁾ R. Bentley, V. G. Ramsey, C. M. Springer, G. H. Dialameh und R. E. Olson, *Biochemistry* **4**, 166 (1965).

Fragmentionen führt zum Basispeak m/e 306. Auch die anschließenden Abspaltungen von Aceton (*McLafferty*) und CO sind im Einklang mit der angegebenen Struktur.

Zur Klärung der Stereochemie an den Doppelbindungen und Bestimmung der Konformation des Tridentochinons wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Dabei hofften wir, Hinweise auf die absolute Konfiguration zu erhalten.

Röntgenstrukturanalyse

Tridentochinon **2a** kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$. Der Vergleich von röntgenographisch und experimentell bestimmter Dichte ergab, daß die Elementarzelle acht Moleküle, mithin die asymmetrische Einheit zwei Moleküle enthält. Die ermittelten Kristalldaten lauten:

Gitterkonstanten: $a = 29.133(5)$, $b = 14.628(5)$, $c = 10.896(4)$ Å. Zellvolumen $V = 4643$ Å³. Dichte: $\rho_{\text{exp}} = 1.16(1)$, $\rho_{\text{r0}} = 1.173(1)$ gcm⁻³. Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 6.2$ cm⁻¹ für Cu_{K α} -Strahlung.

Mit einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden 4720 Reflexe in einem Θ -Bereich zwischen 4.5° und 71.0° mit Ni-gelilterter Cu_{K α} -Strahlung gemessen. 449 Reflexe, deren Intensität weniger als das doppelte des statistischen Fehlers betrug, wurden als unbeobachtet eingestuft.

Das Phasenproblem wurde mit direkten Methoden unter Benutzung der Tangens-Formel von *Karle* und *Hauptman*¹⁴⁾ gelöst. Neben vier Reflexen zur Nullpunktfestlegung und Fixierung der enantiomorphen Form reichten zwei variable Reflexe aus zur Ermittlung der Phasen von 854 Reflexen, die die Struktur bestimmten.

Zur Verfeinerung der Atomparameter dienten least-squares Methoden, wobei für Kohlenstoff und Sauerstoff anisotrope und für Wasserstoff isotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden.

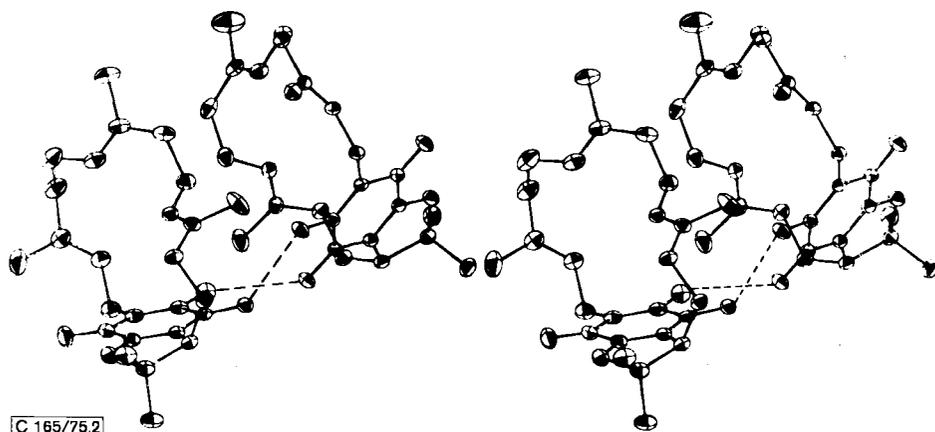


Abb. 2. Stereobildpaar der beiden unabhängigen Tridentochinon-Moleküle (Wasserstoffbrücken sind gestrichelt eingezeichnet)

¹⁴⁾ J. Karle und H. Hauptman, *Acta Crystallogr.* **9**, 635 (1956).

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren
 Anisotroper Temperaturfaktor: $f_{\text{aniso}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}k lb^*c^*)]$
 Isotroper Temperaturfaktor: $f_{\text{iso}} = \exp[-2\pi^2U(2\sin^2\Theta/\lambda^2)]$, Standardabweichungen in Klammern
 a) Molekül I

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$ oder $U \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
O1	0.77151(6)	0.5246(1)	0.1447(1)	6.0(1)	6.1(1)	4.7(1)	2.11(9)	-0.85(9)	-0.9(1)
C2	0.7385(68)	0.5116(2)	0.0398(2)	5.0(1)	5.6(1)	5.1(2)	1.0(1)	-1.2(1)	-0.6(1)
C3	0.7549(8)	0.4219(2)	-0.0271(2)	4.8(1)	5.3(1)	3.8(1)	0.6(1)	-0.3(1)	0.5(1)
C4	0.83765(8)	0.3449(2)	0.0043(2)	4.5(1)	4.6(1)	3.5(1)	0.1(1)	0.1(1)	-0.0(1)
O4	0.83662(6)	0.2882(1)	-0.0790(2)	5.33(9)	6.1(1)	5.0(1)	0.63(9)	-0.52(9)	-1.7(1)
C5	0.87969(7)	0.3496(2)	0.0845(2)	4.1(1)	4.5(1)	3.8(1)	0.4(1)	0.1(1)	0.0(1)
O5	0.91330(6)	0.2911(1)	0.0567(2)	5.2(1)	6.8(1)	5.7(1)	1.77(9)	-1.04(9)	-2.0(1)
C6	0.88492(7)	0.4077(2)	0.1797(2)	4.2(1)	4.4(1)	3.1(1)	-0.3(1)	-0.1(1)	0.5(1)
C7	0.84777(8)	0.4726(2)	0.2057(2)	5.2(1)	4.5(1)	3.4(1)	-0.0(1)	0.1(1)	-0.0(1)
O7	0.84953(6)	0.5285(1)	0.2887(2)	7.1(1)	7.0(1)	5.4(1)	1.3(1)	-1.2(1)	-2.5(1)
C8	0.80664(8)	0.4674(2)	0.1240(2)	4.5(1)	4.8(1)	3.7(1)	0.7(1)	0.1(1)	0.3(1)
C9	0.80149(7)	0.4091(2)	0.0306(2)	4.1(1)	4.7(1)	3.6(1)	0.2(1)	-0.2(1)	0.1(1)
C10	0.72324(9)	0.3384(2)	-0.0185(3)	5.2(1)	6.1(2)	5.3(2)	0.0(1)	-1.1(1)	0.7(1)
C11	0.72033(9)	0.2909(2)	0.1073(3)	5.5(1)	5.7(1)	5.7(2)	0.2(1)	0.3(1)	0.8(1)
C12	0.75009(8)	0.2075(2)	0.1227(3)	4.6(1)	4.5(1)	6.0(2)	-0.5(1)	-0.1(1)	0.2(1)
C13	0.77834(9)	0.1994(2)	0.2165(2)	6.3(2)	4.6(1)	5.2(2)	-0.0(1)	-0.2(1)	-0.2(1)
C14	0.80742(10)	0.1182(2)	0.2503(3)	6.4(2)	5.8(2)	7.5(2)	0.9(1)	-1.1(2)	-0.5(2)
C15	0.79824(10)	0.0830(2)	0.3797(3)	6.8(2)	6.1(2)	9.2(2)	-0.3(1)	-1.6(2)	2.3(2)
C16	0.81632(9)	0.1376(2)	0.4864(3)	5.3(1)	6.8(2)	5.8(2)	0.3(1)	-0.3(1)	2.3(2)
C17	0.85132(10)	0.1941(2)	0.4784(3)	6.7(2)	7.3(2)	5.1(2)	-0.8(2)	-0.3(1)	1.1(2)
C18	0.8745(1)	0.2482(2)	0.5781(3)	7.6(2)	7.2(2)	4.2(2)	0.0(1)	0.5(1)	0.4(2)
C19	0.92581(10)	0.2553(2)	0.5606(3)	6.7(2)	6.2(2)	5.0(2)	0.5(1)	-1.1(1)	0.6(1)
C20	0.94266(8)	0.3054(2)	0.4478(2)	5.3(1)	4.4(1)	4.0(1)	-0.2(1)	-1.0(1)	-0.4(1)
C21	0.91522(8)	0.3572(2)	0.3802(2)	4.6(1)	5.5(1)	3.6(1)	-0.1(1)	-0.4(1)	-0.1(1)
C22	0.92604(8)	0.2634(2)	0.2634(2)	4.6(1)	5.3(1)	3.9(1)	-0.3(1)	-0.5(1)	0.2(1)
C021	0.69128(9)	0.5103(2)	0.0968(3)	5.6(2)	7.2(2)	8.2(2)	2.0(1)	0.3(2)	0.2(2)
C022	0.7450(1)	0.5934(2)	-0.0424(3)	8.4(2)	6.0(2)	7.3(2)	0.2(2)	-1.8(2)	1.5(2)
C121	0.7430(1)	0.1349(2)	0.0275(4)	11.3(3)	6.1(2)	11.2(3)	0.6(2)	-5.5(2)	-2.2(2)
C161	0.7931(1)	0.1202(4)	0.6077(4)	9.7(3)	22.9(6)	8.9(3)	-7.1(3)	1.4(2)	2.2(4)
C201	0.99274(9)	0.2923(4)	0.4239(3)	5.7(2)	7.0(2)	6.1(2)	0.9(1)	-1.3(1)	-0.2(2)

Tab. 1 (Fortsetzung)
a) Molekül 1

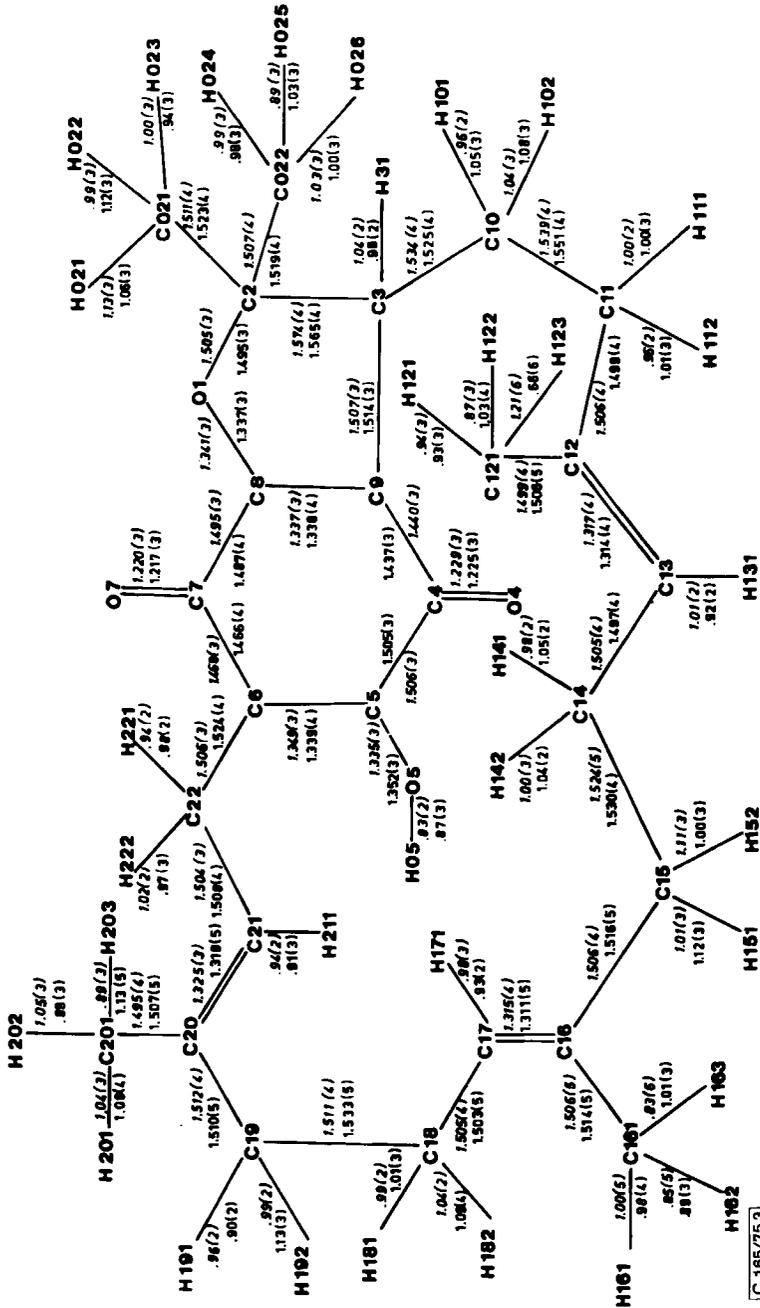
Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$ oder $U \cdot 10^2$
H05	0.9086(8)	0.265(2)	-0.010(2)	5.9(7)
H31	0.7585(7)	0.437(1)	-0.120(2)	5.2(7)
H021	0.6856(9)	0.452(2)	0.164(3)	8.6(9)
H022	0.6887(10)	0.570(2)	0.140(3)	10.7(11)
H023	0.6679(8)	0.507(2)	0.030(3)	8.0(9)
H024	0.7768(9)	0.601(2)	-0.073(3)	9.6(10)
H025	0.7238(9)	0.589(2)	-0.101(2)	7.9(9)
H026	0.7433(9)	0.651(2)	0.011(3)	9.8(10)
H101	0.6926(7)	0.357(2)	-0.041(2)	5.8(7)
H102	0.7341(8)	0.292(2)	0.915(2)	7.8(8)
H111	0.6880(7)	0.270(1)	0.118(2)	5.5(7)
H112	0.7267(8)	0.335(2)	0.170(2)	6.7(7)
H121	0.711(1)	0.128(2)	0.015(3)	12.4(13)
H122	0.755(1)	0.082(2)	0.042(3)	11.6(12)
H123	0.766(2)	0.169(4)	-0.052(5)	27.2(27)
H131	0.7821(7)	0.251(1)	0.277(2)	5.4(7)
H141	0.8401(8)	0.134(2)	0.244(2)	6.9(8)
H142	0.8006(9)	0.071(2)	0.187(3)	8.3(9)
H151	0.7642(10)	0.075(2)	0.392(3)	9.5(10)
H152	0.8145(10)	0.015(2)	0.388(3)	10.6(11)
H161	0.806(2)	0.163(3)	0.669(4)	20.4(18)
H162	0.764(2)	0.116(3)	0.601(4)	19.8(20)
H163	0.801(2)	0.067(4)	0.622(6)	27.1(28)
H171	0.8639(9)	0.204(2)	0.396(3)	8.7(9)
H181	0.8683(8)	0.223(2)	0.660(2)	6.2(8)
H182	0.8592(8)	0.312(2)	0.585(2)	7.3(8)
H191	0.9363(8)	0.193(2)	0.551(2)	7.2(8)
H192	0.9397(7)	0.285(2)	0.633(2)	5.7(7)
H201	1.0047(10)	0.323(2)	0.344(3)	9.6(10)
H202	1.010(9)	0.316(2)	0.502(2)	7.4(8)
H203	0.9965(9)	0.233(2)	0.411(3)	8.3(9)
H211	0.8846(7)	0.360(1)	0.407(2)	4.8(6)
H221	0.9509(8)	0.381(2)	0.222(2)	6.3(7)
H222	0.9352(7)	0.473(1)	0.286(2)	5.5(7)

Tab. 1 (Fortsetzung)
 b) Molekül 2 (bei entsprechenden Atomen ist die Nummer um 50 bzw. bei dreistelligen um 500 erhöht)

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$ oder $U \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
O51	0.50898(6)	0.5703(1)	0.2809(2)	5.43(10)	6.0(1)	6.0(1)	-1.42(9)	-1.05(9)	-0.6(1)
C52	0.53949(8)	0.4920(2)	0.3145(2)	4.5(1)	7.7(2)	5.0(2)	-1.1(1)	-0.8(1)	-0.0(2)
C53	0.51929(8)	0.4074(2)	0.2452(2)	4.8(1)	6.0(1)	4.1(1)	-0.5(1)	-0.1(1)	1.1(1)
C54	0.43166(8)	0.3976(2)	0.1704(2)	4.6(1)	5.6(1)	2.8(1)	-1.0(1)	0.33(10)	0.5(1)
O54	0.42957(6)	0.3161(1)	0.1452(2)	6.5(1)	5.11(9)	4.5(1)	-1.40(9)	-0.09(9)	-0.23(9)
C55	0.38977(8)	0.4561(2)	0.1519(2)	4.1(1)	6.7(2)	3.6(1)	-0.9(1)	0.1(1)	-0.1(1)
O55	0.35242(5)	0.4108(1)	0.1106(2)	4.27(9)	7.6(1)	7.0(1)	-1.39(9)	-0.52(9)	-0.1(1)
C56	0.38783(8)	0.5461(2)	0.1740(2)	4.4(1)	7.02(2)	3.8(1)	0.2(1)	0.6(1)	0.1(1)
C57	0.42963(9)	0.5926(2)	0.2152(2)	6.1(2)	5.7(2)	4.0(1)	-0.0(1)	0.2(1)	-0.4(1)
O57	0.43257(8)	0.6747(1)	0.2309(2)	9.1(2)	5.4(1)	9.2(2)	0.5(1)	-1.7(1)	-1.2(1)
C58	0.47020(8)	0.5332(2)	0.2380(2)	4.8(1)	5.7(1)	3.8(1)	-1.0(1)	-0.3(1)	-0.2(1)
C59	0.47153(8)	0.4429(2)	0.2185(2)	4.3(1)	5.3(1)	3.3(1)	-0.7(1)	0.1(1)	0.1(1)
C60	0.54538(9)	0.3739(2)	0.1324(3)	5.8(1)	6.1(2)	5.3(2)	0.6(1)	0.8(1)	1.0(1)
C61	0.54217(9)	0.4358(2)	0.0172(2)	5.5(1)	7.1(2)	4.6(2)	-0.7(1)	0.4(1)	0.9(1)
C62	0.50552(9)	0.4070(2)	-0.0712(2)	5.5(1)	6.3(2)	4.3(1)	-1.0(1)	1.4(1)	-0.4(1)
C63	0.47005(9)	0.4585(2)	-0.0988(2)	6.0(1)	5.8(1)	4.2(1)	-1.1(1)	0.4(1)	0.3(1)
C64	0.43180(10)	0.4349(2)	-0.1849(3)	6.6(2)	7.7(2)	5.3(2)	-1.3(2)	-0.5(1)	0.2(2)
C65	0.4345(1)	0.4781(2)	-0.3126(3)	7.5(2)	10.8(3)	4.5(2)	-0.2(2)	-0.3(2)	-0.6(2)
C66	0.41337(9)	0.5719(2)	-0.3301(3)	5.3(1)	10.4(2)	4.5(2)	-0.2(2)	-0.1(1)	1.1(2)
C67	0.39952(10)	0.6241(2)	-0.2396(3)	5.8(2)	10.2(2)	5.8(2)	0.5(2)	0.5(1)	2.0(2)
C68	0.3762(1)	0.7157(3)	-0.2444(4)	8.4(2)	10.7(3)	9.3(3)	2.5(2)	2.1(2)	3.9(2)
C69	0.3328(1)	0.7167(3)	-0.1650(3)	6.1(2)	10.3(3)	8.2(2)	1.6(2)	0.5(2)	2.7(2)
C70	0.34241(9)	0.7046(2)	-0.0297(3)	4.6(1)	8.3(2)	8.0(2)	1.3(2)	0.4(2)	1.2(2)
C71	0.33510(9)	0.6259(2)	0.0259(3)	4.6(1)	8.1(2)	5.9(2)	0.4(1)	0.3(1)	0.7(2)
C72	0.34429(9)	0.6027(2)	0.1585(3)	5.2(1)	8.6(2)	5.6(2)	1.0(1)	1.1(1)	-0.0(2)
C521	0.58799(9)	0.5220(2)	0.2812(3)	4.9(1)	10.9(3)	7.4(2)	-2.0(2)	-0.6(2)	0.4(2)
C522	0.53434(10)	0.4803(2)	0.4523(3)	6.8(2)	10.8(2)	4.7(2)	-1.2(2)	-0.9(1)	-0.0(2)
C621	0.5131(1)	0.3141(4)	-0.1274(4)	9.1(2)	11.0(6)	11.1(3)	2.5(2)	0.0(2)	-6.0(3)
C661	0.4097(1)	0.5977(3)	-0.4643(3)	10.8(3)	14.1(3)	5.2(2)	-0.3(3)	-0.4(2)	2.2(2)
C701	0.3534(1)	0.7861(2)	0.0334(4)	11.8(3)	6.8(2)	14.7(4)	1.3(2)	-2.1(3)	0.5(3)

Tab. 1 (Fortsetzung)
 b) Molekül 2

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$ oder $U \cdot 10^2$
H505	0.3611(9)	0.354(2)	0.105(3)	8.7(9)
H521	0.5931(8)	0.535(2)	0.186(2)	7.8(10)
H522	0.5970(9)	0.587(2)	0.330(3)	10.0(10)
H523	0.6077(9)	0.476(2)	0.309(3)	9.8(10)
H524	0.5030(8)	0.463(2)	0.474(2)	7.3(8)
H525	0.5323(10)	0.423(2)	0.476(3)	10.9(11)
H526	0.5389(8)	0.540(2)	0.496(2)	6.9(8)
H531	0.5183(7)	0.357(1)	0.305(2)	4.6(6)
H601	0.5333(10)	0.307(2)	0.117(3)	9.4(10)
H602	0.5808(9)	0.367(2)	0.161(3)	9.2(9)
H611	0.5729(8)	0.435(2)	-0.025(2)	7.5(8)
H612	0.5359(8)	0.500(2)	0.045(3)	7.5(8)
H621	0.540(1)	0.316(2)	-0.172(3)	11.2(12)
H622	0.491(1)	0.295(2)	-0.196(3)	12.8(13)
H623	0.512(2)	0.280(4)	-0.087(5)	22.6(25)
H631	0.4681(7)	0.514(2)	0.940(2)	5.8(7)
H641	0.4325(8)	0.363(2)	0.807(2)	6.7(8)
H642	0.4010(8)	0.452(2)	-0.142(2)	6.4(7)
H651	0.418(1)	0.424(2)	-0.370(3)	13.4(13)
H652	0.4676(9)	0.482(2)	-0.337(3)	8.6(9)
H661	0.389(1)	0.559(2)	0.489(3)	12.9(13)
H662	0.437(1)	0.614(2)	0.509(3)	11.2(12)
H663	0.391(1)	0.655(2)	0.523(3)	13.2(13)
H671	0.4042(7)	0.603(2)	0.840(2)	5.9(7)
H681	0.3680(9)	0.729(2)	-0.333(3)	9.0(10)
H682	0.397(1)	0.769(2)	-0.204(3)	13.3(13)
H691	0.3122(8)	0.676(2)	0.806(2)	6.8(8)
H692	0.3183(10)	0.788(2)	0.824(3)	10.9(11)
H701	0.400(1)	0.788(3)	0.022(4)	16.9(17)
H702	0.3548(9)	0.838(2)	0.001(3)	9.8(10)
H703	0.365(1)	0.784(3)	0.137(5)	20.3(20)
H711	0.3207(8)	0.582(2)	-0.017(2)	7.2(8)
H721	0.3486(7)	0.659(2)	0.205(2)	5.6(7)
H722	0.3190(9)	0.566(2)	0.190(2)	7.9(9)



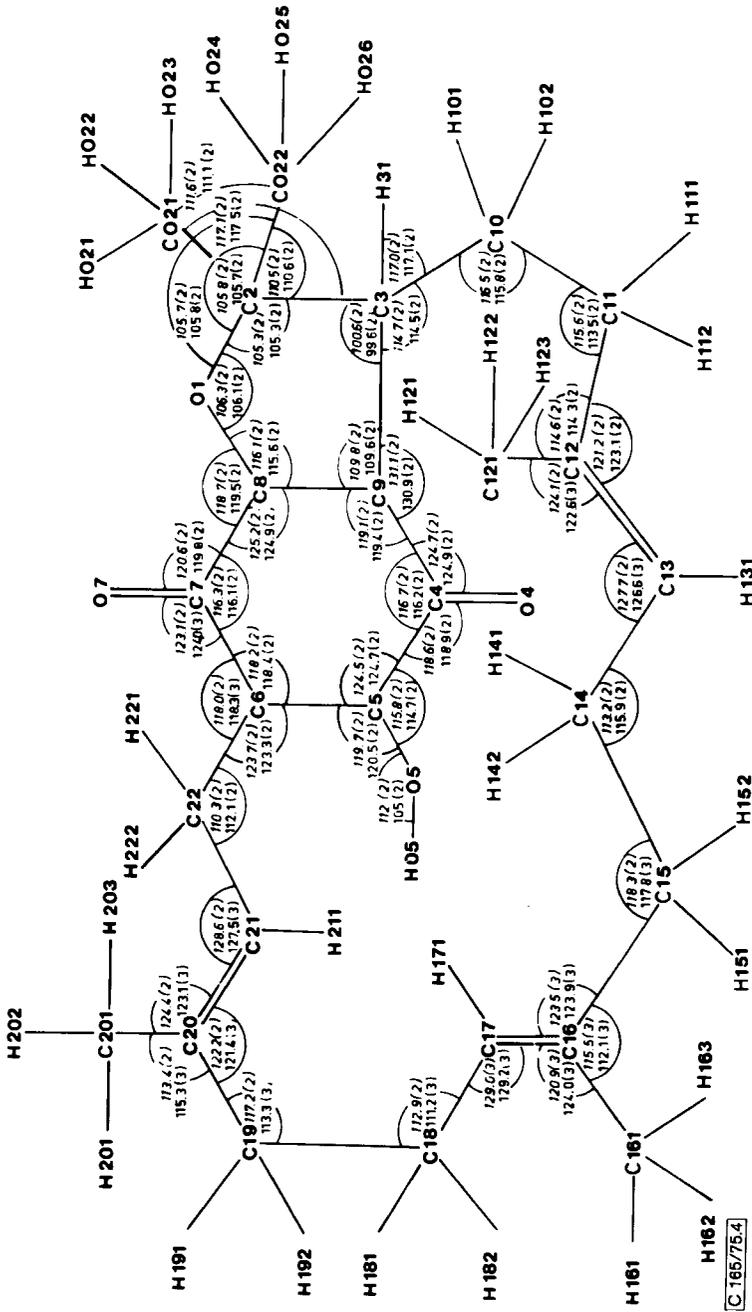


Abb. 4. Bindungswinkel im Tridentochinon 2a (Kursive Zahlen: Molekül 1 der Tab. 1, normale Zahlen: Molekül 2). Standardabweichungen in Klammern

C 165/75.4

Da noch eine Untersuchung über die absolute Konfiguration in der letzten Phase der Verfeinerung beabsichtigt war, wurden die Daten absorptionskorrigiert und ein isotroper Extinktionskoeffizient eingeführt und verfeinert, um möglichst genaue Strukturparameter zu erhalten. Für Sauerstoff wurde ein anomaler Dispersionsfaktor $\Delta f' = 0.0$, $\Delta f'' = 0.04$ ¹⁵⁾ benutzt. Nach Konvergenz der Verfeinerung betrug der endgültige *R*-Wert *) 3.4%. Während der Strukturbestimmung und Verfeinerung wurden die Programme des X-Ray Systems¹⁶⁾ benutzt.

Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann auf Wunsch von den Verfassern erhalten werden. Abb. 2 zeigt ein stereoskopisches Bild der zwei unabhängigen Moleküle. In Abb. 3 und 4 sind die Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Durch die Röntgenstrukturanalyse wird das aus den chemischen Untersuchungen erhaltene Molekülmodell voll bestätigt. Die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit zeigen in den Bindungslängen und -winkeln keine signifikanten Abweichungen voneinander. In der Konformation des Macrocyclus treten jedoch Unterschiede in den Torsionswinkeln C14–C15...C16–C17¹⁷⁾ (-23.7° bzw. $+11.3^\circ$) und C18–C19...C20–C21 (13.7° bzw. -103.1°) auf. Abb. 5 gibt die *Newman*-Projektionen¹⁸⁾ an den fraglichen Stellen wieder.

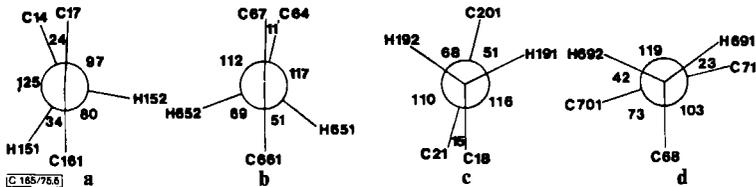


Abb. 5. *Newman*-Projektionen für die Moleküle 1 und 2 der Tab. 1 in Richtung C15–C16 (a und b) bzw. C19–C20 (c und d)

Aus den intermolekularen Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen O4–O55 bzw. O5–O54 von 2.967(3) Å und 2.742(3) Å und aus den Kontaktabständen H05–O54 (1.99(2) Å) und H505–O4 (2.22(3) Å) kann auf zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen geschlossen werden. Die relativ großen Abstände und die mit 150° (2) bzw. 144° (2) stark von dem theoretischen Bindungswinkel 180° abweichenden Winkel deuten jedoch relativ schwache Brücken an. Durch Resonanz des chinoiden Systems mit O1 und O5 sind die Bindungen C4–C9 und C6–C7 mit 1.440(3) bzw. 1.468(3) Å gegenüber den Bindungen C7–C8 und C4–C5 mit 1.495(3) bzw. 1.506(3) Å im Mittel verkürzt. Dieselbe Ursache hat auch die Verkürzung der Bindungen der enolischen Sauerstoffe O5 und O1 im Mittel auf 1.335(3) bzw. 1.341(3) Å¹⁹⁾.

Das Dihydrofuran-System ist nahezu planar mit einer maximalen Abweichung von 0.2 Å am C2 von der Ausgleichsebene durch den Chinonkern. Die Ebene steht etwa senkrecht

$$*) R = \frac{\sum_h \|F_h^o\| - |F_h^c|}{\sum_h |F_h^o|}$$

¹⁵⁾ D. W. Engel, Dissertation, Univ. München 1971.

¹⁶⁾ X-Ray System Version of June 1972. Technical Report TR-192, Univ. of Maryland 1972.

¹⁷⁾ Die Bezifferung der Atome bezieht sich auf die Abb. 3 und 4.

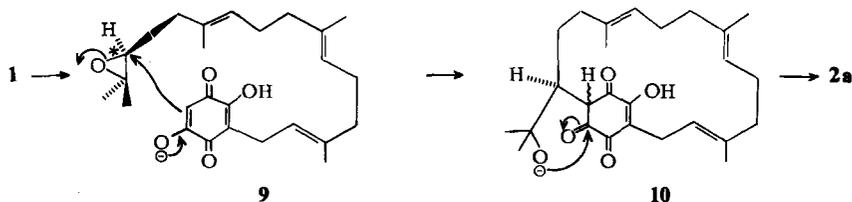
¹⁸⁾ N. P. Brandenburg, *J. Appl. Crystallogr.* 7, 401 (1974).

¹⁹⁾ Vgl. Daten für 2-Methyl-5,6-dimethoxy-*p*-chinon, J. Silverman, I. Stam-Thole und C. H. Stam, *Acta Crystallogr.* B27, 1846 (1971) und Stempson, C. S. Huber, ebenda B31, 108 (1975).

zu der des macrocyclischen Ringes. Dieser hat in erster Näherung die Form einer Ellipse mit einer maximalen Öffnung von ca. 9 Å (Abstand C10–C19 8.73 Å) und einer minimalen Öffnung von ca. 3.5 Å (Abstand C9–C12 3.46 Å). Alle Doppelbindungen im Macrocyclus besitzen die *trans*-Konfiguration.

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde versucht, die anomale Dispersion des Sauerstoffs auszunutzen. Es wurden für 150 Reflexe, deren Friedel-Paare theoretisch die höchsten Differenzen zeigen sollten, die Intensitäten nachgemessen. Von 105 Paaren lagen die Intensitätsunterschiede innerhalb der doppelten statistischen Fehlergrenze. Von den restlichen 45 Paaren wiesen 39 auf die in Abb. 2 und den Formeln angegebene (*S*)-Konfiguration an C18 (bzw. C3 in Abb. 3 und 4) hin. Es ist beabsichtigt, diese Zuordnung an Derivaten, bei denen die anomale Dispersion stärker eingeht, weiter zu verfolgen.

Biogenetisch ist Tridentochinon **2a** vom Bovichinon-4 (**1**) ableitbar, wenn man das terminale Epoxid **9** als Zwischenstufe annimmt. Formal ergibt sich die Reaktionsfolge: intramolekulare Öffnung des Epoxidringes durch das Hydroxybenzochinon-Anion zu **10**, Bildung der Ätherbrücke, Protonierung und Wasserabspaltung zu **2a**²⁰⁾. Der tatsächliche Mechanismus dürfte unter Mitwirkung von Enzymen wesentlich diffiziler ablaufen. Modellexperimente zur Prüfung dieser und anderer Biosynthesemöglichkeiten sind geplant.



Tridentochinon ist das erste natürliche Ansachinon, dessen Macrocyclus völlig aus Kohlenstoffatomen besteht²¹⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn *G. Bieshalski* sei für die Aufnahme der Massenspektren herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Elektronenspektren: Beckman DK 2A. IR-Spektren: Beckman IR 9 (Intensitätsangaben in Klammern: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter). ¹H-NMR-Spektren: Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, δ -Werte). Massenspektren: Varian MAT-711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV). Für die Säulenchromatographie wurde MN-Polyamid 6-AC (Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren) verwendet. Als Eluent diente Petroläther (30 bis 70°C), wenn nicht anders angegeben. *S. tridentinus* wurde im September 1971–1974 bei Ehrwald und Nassereith, Tirol, gesammelt.

²⁰⁾ Bei der Öffnung des Epoxidringes sollte am Epoxid-Kohlenstoff Inversion eintreten. Um die (18*S*)-Konfiguration von **2a** zu ergeben, müßte **9** am markierten C-Atom die (*S*)-Konfiguration besitzen. Es stimmt darin mit (3*S*)-2,3-Epoxysqualen überein, dem biosynthetischen Vorläufer des Lanosterols in Tieren, Pilzen und Höheren Pflanzen: *R. B. Boar* und *K. Damps*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3731; *D. H. R. Barton*, *T. R. Jarman*, *K. G. Watson*, *D. A. Widdowson*, *R. B. Boar* und *K. Damps*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1974**, 861. Vgl. auch *R. B. Boar* und *K. Damps*, ebenda **1973**, 115.

²¹⁾ „Ansamycine“ sind Antibiotika, die im Ansaring Heteroatome enthalten; vgl. z. B. *K. L. Rinehart jr.*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 57 (1972).

Isolierung von Tridentochinon, (18S)-(3E,7E,11E)-20-Hydroxy-3,7,11,17-pentamethyl-17,18-dihydro[13](3,6)benzofuran-4,7-chinonophan-3,7,11-trien (2a): 940 g tiefgefrorene Fruchtkörper von *S. tridentinus* wurden in zwei Portionen mit jeweils 400 ml Aceton und 1 ml konz. Salzsäure in einem Mixer zerkleinert. Man saugte ab, extrahierte den Filterkuchen noch dreimal mit je 200 ml Aceton und engte die rotbraunen Lösungen ein, bis eine schlammige wäbr. Suspension entstand. Nun wurde dreimal mit Essigester ausgeschüttelt, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Eindampfen chromatographiert. Petroläther (40–60°C) eluierte eine rasch wandernde orangefarbene Zone von **2a**, Aceton nach einem Vorlauf von Fumarsäure die Grevilline B und C²). Die **2a**-Fraktion wurde eingeeengt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Ausb. 0.48 g (0.05%), granatrote, derbe Kristalle vom Schmp. 78–80°C. $[\alpha]_{546}^{25} = +1165^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = +1190^\circ$, $[\alpha]_{436}^{25} = -3980^\circ$ ($c = 1.2$ in CHCl_3).

IR (KBr): 3330 (breit, m), 2995 (w), 2970 (w), 2920 (m), 2900 (m), 2860 (w), 2840 (w), 2820 (w), 1650 (sh), 1644 (sh), 1635 (st), 1610 (st), 1440 (m), 1375 (m), 1330 (st), 1320 (st), 1260 (st), 1213 (w), 1185 (w), 1160 (m), 1122 (m), 1080 (w), 1022 (m), 1008 (w), 970 (w), 945 (w), 928 (w), 870 (w), 845 (w), 808 (w), 760 (w), 750 (w), 612 cm^{-1} (w). – UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 455, 301 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 2.56, 4.26$). – MS: $\text{M}^+ m/e$ 410 (100%), 261 (30), 259 (26), 208 (23), 121 (14).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (410.2) Ber. C 76.07 H 8.34 Gef. C 75.90 H 8.20

Die Mutterlauge der **2a**-Kristallisation (im DC als einziger Farbstoff **2a** nachweisbar) wurde in 50 ml Äthanol mit 30 ml 2 N NaOH versetzt und 50 h bei 20°C stehengelassen. Nach Aufarbeitung wie bei Secotridentochinon beschrieben wurden 0.42 g (0.04%) **6a** isoliert.

Tridentochinon-Natriumsalz: Eine Spatelspitze **2a** wurde in Benzol mit verd. Natronlauge versetzt. Das in blauen Flocken ausfallende Natriumsalz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Indigoblaue Nadelchen, Schmp. 215–216°C, löslich in Aceton, Essigester, Äthanol, unlöslich in Benzol, Petroläther und Wasser.

UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 560, 319 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.06, 4.16$).

Tridentochinon-acetat (2b): 0.214 g **2a** wurden in 5 ml Acetanhydrid mit einem Tropfen Pyridin 2 min auf 70°C (Wasserbad) erwärmt. Man ließ noch 30 min bei 20°C stehen und schüttelte anschließend kräftig mit 50 ml Eiswasser. Das rote Öl wurde in Essigester aufgenommen, gut mit Wasser und wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und nach Trocknen i. Vak. eingedampft. Bei der Chromatographie wurde zunächst eine orangegelbe Zone von **2b** eluiert, gefolgt vom rotvioletten *ortho*-Chinonacetat. Ausb. 0.125 g (53%), aus Petroläther orangefarbene Kristalle, Schmp. 110–112°C.

IR (KBr): 2950 (m), 2910 (m), 1775 (st), 1675 (st), 1655 (st), 1605 cm^{-1} (st). – UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 430, 277 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 2.84, 4.09$). – NMR (C_6D_6): $\delta = 0.88, 1.12 \text{ ppm}$ (jeweils s) [2×3]; 1.53 (verbreitertes s) [6]; 1.65 (s) [3]; 1.85 (s) [3]; 1.75–2.37 (m) [12]; 2.74 (t, $J = 4.7 \text{ Hz}$) [1]; AB-Teil eines ABX-Systems: $\delta_{\text{A}} = 2.90, \delta_{\text{B}} = 3.32$ ($J_{\text{AB}} = 13 \text{ Hz}, J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 8 \text{ Hz}$) [2]; 4.5 bis 4.75 (m) [2]; 4.71 (verbreitertes t, $J = 8 \text{ Hz}$) [1]. NMR (CCl_4): $\delta = 1.37, 1.47, 1.53, 1.56, 1.71 \text{ ppm}$ (jeweils s) [5×3]; 1.75–2.20 (m) [12]; 2.30 (s) [3]; 3.01 (t, $J = 4.7 \text{ Hz}$) [1]; AB-Teil eines ABX-Systems: $\delta_{\text{A}} = 2.83, \delta_{\text{B}} = 3.21$ ($J_{\text{AB}} = 13 \text{ Hz}, J_{\text{AX}} = 7 \text{ Hz}, J_{\text{BX}} = 8 \text{ Hz}$) [2]; 4.75–4.95 (m) [2]; 4.96 (verbreitertes t, $J = 8 \text{ Hz}$) [1].

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_5$ (452.3) Ber. C 74.30 H 8.02 Gef. C 74.24 H 8.04

ortho-Tridentochinon-acetat: 11 mg (5%), tiefrotes, unbeständiges Öl. – UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 456, 275 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.66, 2.77$). Mol.-Masse 452 (MS).

Tridentochinon-methyläther (2c): 0.174 g **2a** in 20 ml Methanol wurden bei 20°C mit überschüss. ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 5 min gab man einige Tropfen Eisessig zu und dampfte ein. Chromatographie lieferte eine orangefarbene Zone von **2c**, gefolgt vom rotvioletten *ortho*-Chinonmethyläther. Ausb. 0.146 g (81%), orangefarbenes Öl.

IR (CCl₄): 2925 (st), 2845 (st), 1645 (sst), 1585 cm⁻¹ (st). — UV (Methanol): λ_{max} = 301 nm (lg ε = 2.98).

C₂₇H₃₆O₄ (424.2) Ber. C 76.38 H 8.55 Gef. C 75.94 H 8.71

ortho-Tridentochinon-methyläther: 8 mg (5%) rotes, unbeständiges Öl, das im Massenspektrum neben *m/e* 424 (M⁺) noch Peaks bei höheren Massen zeigt.

Leukotridentochinon-triacetat (3b): 0.400 g 2a wurden in 10 ml Acetanhydrid mit einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat 2 h unter Rückfluß gekocht und während dieser Zeit portionsweise mit 0.800 g Zinkstaub versetzt. Man filtrierte vom Zink ab und goß die Lösung in Wasser ein. Extraktion mit Essigester, mehrmaliges Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen und Eindampfen ergab ein Öl, das bei Zugabe von Petroläther kristallisierte. Ausb. 0.336 g (64%), farblose Kristalle vom Schmp. 110–112°C.

IR (KBr): 2980 (m), 2920 (st), 2850 (m), 1780–1775 (sst), 1640 cm⁻¹ (w). — UV (Methanol): λ_{max} = 283 nm (lg ε = 2.47). — NMR (CDCl₃): δ = 1.32 ppm (s) [3]; 1.49–1.52 (breites „s“) [9]; 1.70 (s) [3]; 1.6–2.2 (m) [12]; 2.22, 2.26, 2.30 (jeweils s, [3 × 3]); 2.97 (t, *J* = 4.5 Hz) [1]; 3.15 (d, *J* = 7.5 Hz) [2]; 4.54–4.71 (breit) [1]; 4.90–5.12 (breit) [2]. — MS: M⁺ *m/e* 538 (92%), 496 (100), 454 (42), 412 (35), 204 (32).

C₃₂H₄₂O₇ (538.3) Ber. C 71.37 H 7.80 Gef. C 71.53 H 8.17

Leukotridentochinon-trimethyläther (3c): 1.13 g 2a wurden in 70 ml Methanol unter Stickstoff mit einer Lösung von 10 g Natriumdithionit-dihydrat in 20 ml Wasser versetzt und 5 min bei 50°C gerührt. Man gab zur farblosen Lösung bei 20°C 15 ml Dimethylsulfat und tropfte innerhalb von 45 min eine Lösung von 6 g Natriumhydroxid in 15 ml Wasser ein. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß, Filtrieren und Eindampfen wurde wie üblich aufgearbeitet. Chromatographie (Eluent: Petroläther/Chloroform 1 : 2 vol.) lieferte 0.754 g (62%) blaßgelbes Glas.

UV (Methanol): λ_{max} = 286 nm. — MS: M⁺ *m/e* 454.3051 (100%, ber. für C₂₉H₄₃O₄ 454.3082); 251 (39, C₁₄H₁₉O₄), 236 (22, C₁₃H₁₆O₄), 165 (35, C₉H₉O₃).

Hexahydrotridentochinon (4): 1.04 g 2a wurden in 80 ml Methanol mit 1.0 g Palladium auf Kohle (10proz.) in einer Schüttelapparatur bei 20°C unter leichtem Überdruck hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme (2.5 h) saugte man vom Katalysator ab und leitete durch das Filtrat 1 h lang Luft, wobei es sich braunrot verfärbte. Chromatographie lieferte 0.88 g (84%) orangerores Harz, das mit Basen ein blaues Anion ergibt.

IR (CCl₄): 3360 (m), 2960–2940 (st), 2870 (st), 1660 (st), 1640 (st), 1605 cm⁻¹ (st). — UV (Methanol): λ_{max} = 312 nm (lg ε = 4.11). — NMR: keine Signale im Vinylbereich. — MS: M⁺ *m/e* 416.2919 (100%, ber. für C₂₆H₄₀O₄ 416.2926).

„*Secotridentochinon*“, (14S)-(2E,6E,10E)-17,20-Dihydroxy-14-(α-hydroxyisopropyl)-3,7,11-trimethyl[14](2,5)benzochinonophan-2,6,10-trien (6a): 0.175 g 2a wurden in 10 ml Äthanol mit 5 ml 2 N NaOH versetzt und 12 h bei 20°C stehengelassen. Die anfangs blaue Lösung schlug dabei nach Violett um. Man säuerte mit verd. Salzsäure an, extrahierte mit Äther und wusch die organische Phase mit Wasser. Nach Trocknen und Eindampfen hinterblieb ein orangefarbenes Öl, das beim Verreiben mit Petroläther kristallisierte. Nach Umkristallisation (Petroläther) und Chromatographie der Mutterlauge Ausb. 0.136 g (76%), Schmp. 146–147°C (Petroläther), orangeroxe Nadeln, [α]_D²⁵₇₈ = +381°, [α]_D²⁵₄₆ = +593°, [α]_D²⁵₃₆ = -948° (*c* = 1.2 in CHCl₃).

IR (KBr): 3410 (sh, m), 3330 (m), 2980 (m), 2925 (m), 2850 (w), 1630 (st), 1605 cm⁻¹ (st). — UV (Methanol): λ_{max} = 294 nm (lg ε = 4.30); + NaOH: λ_{max} = 315 nm (lg ε = 4.37). — NMR (C₆D₆): δ = 1.20, 1.23 ppm (jeweils s) [2 × 3]; 1.41, 1.51, 1.65 (jeweils verbreitertes s) [3 × 3]; 1.80–2.35 (m) [12]; 2.87 (dd, *J* = 3 + 11 Hz) [1]; AB-Teil eines ABX-Systems: δ_A = 3.02 (scharfe Signale), δ_B = 3.27 (verbreiterte Signale) (*J*_{AB} = 14 Hz, *J*_{AX} = 9 Hz, *J*_{BX} = 6 Hz) [2]; 4.80–5.10 (m) [2];

5.28 (verbreitertes dd, $J = 9 + 6$ Hz) [1]. — MS: $M^+ m/e$ 428 (23.5%, $C_{26}H_{36}O_5$), 410 (100, $C_{26}H_{34}O_4$), 370 (56.5, $C_{23}H_{30}O_4$), 246 (42.5, $C_{14}H_{14}O_4$).

$C_{26}H_{36}O_5$ (428.2) Ber. C 72.87 H 8.47 Gef. C 72.73 H 8.58

Secotridentochinon-diacetat (6b): 0.142 g **6a** wurden in 10 ml Acetanhydrid mit einem Tropfen Pyridin versetzt. Man erwärmte kurz auf dem Wasserbad und ließ anschließend 15 min bei 20°C stehen. Nach Schütteln mit Eiswasser wurde mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausb. 0.155 g, nach Chromatographie (Eluent: Benzol) 0.147 g (80%) orangegelbes Öl.

IR (CCl_4): 3530 (w), 2980 (m), 2940 (m), 2860 (w), 1785 (st), 1670 (st), 1660 (sh), 1620 cm^{-1} (m). — UV (Methanol): $\lambda_{max} = 271$ nm ($lg \epsilon = 3.93$). — MS: $M^+ m/e$ 512.2755 (12%, ber. für $C_{30}H_{40}O_7$, 512.2773); 514 (6, $C_{30}H_{42}O_7$), 494 (14.5, $C_{30}H_{38}O_6$), 452 (35, $C_{28}H_{36}O_5$), 410 (45.5, $C_{26}H_{34}O_4$), 370 (100, $C_{23}H_{30}O_4$).

Hexahydro-leuko-secotridentochinon-diacetat (7): 0.400 g **6b** in 40 ml Methanol wurden mit 0.500 g Palladium auf Kohle (10proz.) in einer Schüttelapparatur bei 20°C hydriert. Nach 2.5 h war die Wasserstoffaufnahme beendet. Die nach Abfiltrieren des Katalysators erhaltene farblose Lösung färbte sich an der Luft sehr langsam blaßgelb. Chromatographie lieferte nach etwas Vorlauf mit Chloroform/Aceton (1 : 3 vol.) das Diacetat. Nach Umkristallisieren aus Chloroform 0.285 g (70%), farblose Kristalle, Schmp. 190–192°C.

IR (KBr): 3460 (breit, m), 2945 (st), 2920 (st), 2870 (m), 1770 (sh), 1750 (breit, st), 1635 (w), 1585 cm^{-1} (w). — MS: $M^+ m/e$ 520 (3%, $C_{30}H_{48}O_7$), 502 (8, $C_{30}H_{46}O_6$), 460 (35, $C_{28}H_{44}O_5$), 418 (100, $C_{26}H_{42}O_4$), 378 (26, $C_{23}H_{38}O_4$), 360 (27, $C_{23}H_{36}O_3$).

$C_{30}H_{48}O_7$ (520.3) Ber. C 69.20 H 9.29 Gef. C 68.93 H 9.19

Anhydro-leuko-secotridentochinon-tetraacetat (8): 0.400 g **6a** wurden in 12 ml Acetanhydrid mit einer Spatelspitze Natriumacetat 2 h unter Rückfluß gekocht und während dieser Zeit portionsweise mit 0.80 g Zinkstaub versetzt. Nach Aufarbeitung wie bei **3b** wurde aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.28 g (52%), farblose Kristalle vom Schmp. 155–157°C.

IR (KBr): 2925 (m), 1780 (sst), 1645 cm^{-1} (w). — NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.52$ ppm („s“) [9]; 1.40 bis 2.15 (m) [12]; 2.11, 2.13, 2.23, 2.27 (jeweils s) [4×3]; 2.24 (s) [6]; 3.23 (d, $J = 7$ Hz) [2]; 4.65–5.10 (m) [3].

$C_{34}H_{44}O_8$ (580.3) Ber. C 70.34 H 7.59 Gef. C 70.07 H 7.67

Oxidativer Abbau des Leukotridentochinon-triacetates 3b zur Carbonsäure 5¹³⁾: Zu 0.18 g **3b** in 8 ml Essigester wurden 0.2 ml Wasser gegeben. Man kühlte die Lösung auf –70°C und leitete über eine Waschflasche mit Wasser 1 h lang Ozon ein (0.28 Liter/min). Nach Eindampfen am Rotavapor wurde der Rückstand sofort in 100 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Kaliumpermanganat und 0.4 g Magnesiumsulfat in 8 ml Wasser versetzt (Zugabegeschwindigkeit 1 ml/min). Man rührte weitere 40 min und leitete unter Eiskühlung SO_2 ein, bis die Lösung farblos war. Nach Abziehen des Acetons wurde dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert, der alkalische wäbr. Rückstand mit verd. Salzsäure angesäuert und mehrfach mit Chloroform extrahiert. Die Extrakte (40 ml) wurden zweimal mit gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und filtriert. Eindampfen lieferte 0.12 g (80%) blaßgelbes Öl.

IR ($CHCl_3$): 3500–2500 (m), 3040 (m), 2980 (m), 2930 (m), 1775 (breit, st), 1715 cm^{-1} (breit, st). — NMR (C_6D_6): $\delta = 1.18$ ppm (s) [6]; 1.68, 1.88, 1.94, 1.98 (jeweils s) [4×3]; 1.0–2.2 (m) [4]; 3.02 (t, $J = 7$ Hz) [1]; 3.44 (s) [2]; 9.8 (breit) [1]. ($CDCl_3$): $\delta = 1.36, 1.44, 2.10, 2.25, 2.27, 2.29$ ppm (jeweils s) [6×3]; 3.09 (t, $J = 7$ Hz) [1]; 3.49 (s) [2]; 1.2–2.5 (m) [4]. — MS: $M^+ m/e$ 450.1527 (1%, ber. für $C_{22}H_{26}O_{10}$ 450.1526); 408 (4, $C_{20}H_{24}O_9$); 390 (17, $C_{20}H_{22}O_8$); 366 (14.5, $C_{18}H_{22}O_8$); 348 (33.5, $C_{18}H_{20}O_7$); 324 (64, $C_{16}H_{20}O_7$); 306 (100, $C_{16}H_{18}O_6$); 278 (30.5, $C_{15}H_{18}O_5$); 260 (10.5, $C_{15}H_{16}O_4$); 248 (49, $C_{13}H_{12}O_5$); 220 (13.5, $C_{12}H_{12}O_4$); 207 (30, $C_{11}H_{11}O_4$).

[165/75]