

33. Die Struktur des Blattfarbstoffes Cordeauxia-Chinon

von M. Fehlmann und A. Niggli

(18. XII. 64)

Bei der Konstitutionsermittlung des aus den Farbdrüsen des afrikanischen Strauches *Cordeauxia edulis* (HEMSL.) isolierten roten Blattfarbstoffes Cordeauxia-Chinon mit der Summenformel $C_{14}H_{12}O_7$ durch P. KARRER und Mitarbeiter [1] blieben die Fragen: a) nach der relativen Anordnung der vier Substituenten am Naphtazarin-Gerüst (mit den Paaren $-OH$ und $-OCH_3$ einerseits, $-CH_3$ und $-COCH_3$ andererseits je an einem Ring), und b) nach der tautomeren Form des Naphtazarins noch offen.

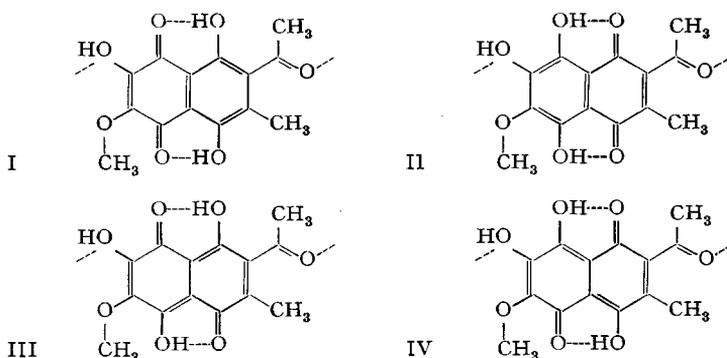
Die an einem von Herrn Prof. Dr. C. H. EUGSTER zur Verfügung gestellten Kristall des Pigmentes durchgeführte *Kristallstrukturbestimmung* hat nun folgendes ergeben:

Die *Anordnung der Substituenten* am Naphtazarin ist diejenige der Strukturformeln I–IV.

Die *tautomere Form IV* ist am wahrscheinlichsten, wobei allerdings – wegen der beschränkten Genauigkeit der Messungen – ein Beitrag der Form I nicht auszuschliessen ist.

Während sich die Abweichungen der Naphtazarin-Ringatome von der Planarität im Rahmen der Fehlergrenze halten, sind die *Verdrehungen* der Methoxyl- und der Acetyl-Gruppe gegenüber der (mittleren) Naphtazarin-Ebene signifikant.

Ausser den bekannten intramolekularen Wasserstoffbrücken des Naphtazarins wird noch eine *intermolekulare Wasserstoffbrücke* zwischen Hydroxyl- und Acetyl-Gruppe benachbarter (parallel-gelagerter) Molekeln gebildet, was zu kettenartigen Bauverbänden führt.



Cordeauxia-Chinon kristallisiert triklin in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P1 - C_1^1$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,58 \text{ \AA}$, $b = 10,84 \text{ \AA}$, $c = 3,90 \text{ \AA}$; $\alpha = 97,2^\circ$, $\beta = 93,2^\circ$, $\gamma = 101,2^\circ$. Da die Elementarzelle nur eine einzige Molekel enthält, ergibt das Zellvolumen von 310 \AA^3 eine röntgenographische Dichte von $1,57 \text{ g cm}^{-3}$. Die Kristalle zeigen eine ausgeprägte Spaltbarkeit nach (100).

Mit einem automatischen Zählrohr-Diffraktometer (lineares Diffraktometer der Fa. HILGER & WATTS) wurden 650 unabhängige RÖNTGEN-Intensitäten gemessen. Zunächst liess schon ein Vergleich von Präzessions-RÖNTGEN-Diagrammen der $hk0$ -Zone mit der bekannten FOURIER-Transformierten des Naphtalins die ungefähre Orientierung der Ringe in der a - b -Projektion erkennen; der unabhängig von der Anordnung der Substituenten (näherungsweise) zentrosymmetrische Teil der Molekel (entsprechend etwa einem Octamethyl-naphtalin) wurde nach der Optimal-shift-Methode [2] verfeinert. Durch Hinzunahme der drei zusätzlichen C- und O-Atome und weitere Verfeinerung konnte die relative Anordnung der Substituenten schon in der zweidimensionalen Elektronendichte-Projektion entlang der kurzen c -Achse (Fig. 1)

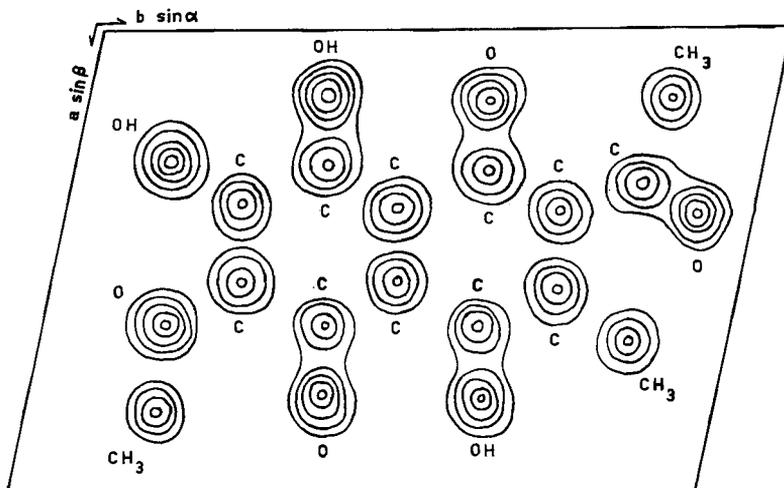


Fig. 1. Elektronendichte-Projektion auf die a - b -Ebene

geklärt werden; dabei zeigte sich, dass eigentlich nur ein Atom der Acetylgruppe nicht dem näherungsweise zentrosymmetrischen Teil der Molekel angehört. Dieses Atom (rechts aussen in Fig. 1) wurde in der Folge, namentlich wegen seines kurzen Abstandes von 2,89 Å zum Hydroxyl-Sauerstoff der Nachbarmolekel, als Sauerstoff identifiziert.

Zur Untersuchung der Konformation und allenfalls der tautomeren Form wurden sodann dreidimensionale FOURIER-Synthesen berechnet; zunächst waren hierzu zentrosymmetrische Phasen (hypothetische Raumgruppe $P\bar{1}$) nach der statistischen HAUPTMAN-KARLE-Methode ermittelt worden. Erneute Entfernung der Zentrosymmetrie und dreidimensionale Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren (Raumgruppe $P1$) führten schliesslich zu einem R -Wert von 14% für alle beobachteten Reflexe.

Die Gestalt der Molekel ist in den Fig. 2-4 dargestellt; es handelt sich dabei um Projektionen auf die (zur kristallographischen a - und b -Achse leicht geneigte) mittlere, durch die 10 Ring-Kohlenstoffe des Naphtazarins gelegte Ebene: Fig. 2 zeigt die Höhenkoten der Atome bezüglich der Naphtazarin-Mittelebene in Å (mittlerer Fehler $\pm 0,03$ Å); Fig. 3 zeigt die Bindungslängen in Å (mittlerer Fehler $\pm 0,03$ bis $0,04$ Å); Fig. 4 zeigt die Bindungswinkel in Graden (mittlerer Fehler $\pm 3^\circ$).

Den Daten ist zu entnehmen, dass das Naphtazarin-Gerüst im Rahmen der Fehlergrenze praktisch eben ist, während die Acetyl- und die Methoxyl-Gruppe gegenüber der Ring-Ebene beträchtlich verdreht sind. Die Bindungslängen weisen auf die

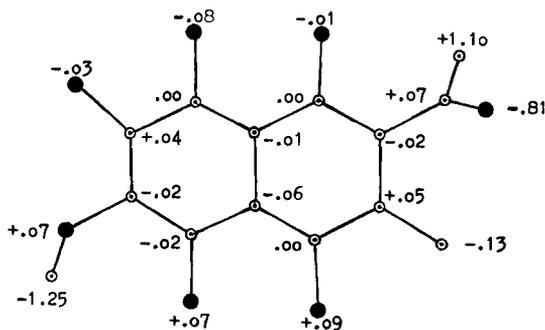


Fig. 2. Abweichungen in Å von der Mittelebene durch die Ringatome

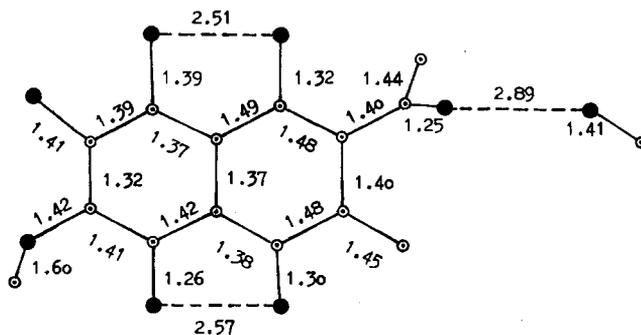


Fig. 3. Bindungslängen in Å

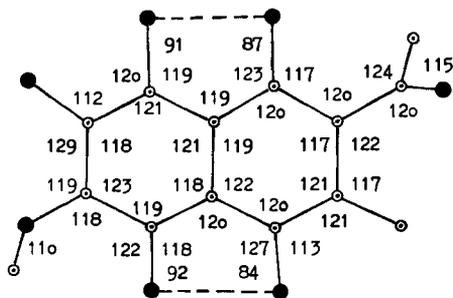


Fig. 4. Bindungswinkel in °

tautomere Form IV hin; wegen der Fehlergrenze ist allerdings auch ein möglicher Beitrag der Form I denkbar, wogegen die Formen II und III ausgeschlossen werden können.

Schliesslich sei erwähnt, dass die bevorzugte Spaltbarkeit nach (100) durch die vergleichsweise stärkere Kohäsion in den Richtungen der *b*-Achse (intermolekulare

Wasserstoffbrücken) und der *c*-Achse (VAN DER WAALS-Kräfte zwischen den grossen Molekelflächen) zwanglos erklärt werden kann.

Die Autoren sind Herrn Prof. Dr. C. H. EUGSTER für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit, und Herrn dipl. Ing. A. SCHAI für sein grosszügiges Entgegenkommen bei der Benützung der Rechenanlage des RZETH zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

The crystal structure determination of cordeauxia-quinone $C_{14}H_{12}O_7$ [1] (space group *P*1) has settled the relative positions of the substituents at the naphthazarine skeleton. Furthermore, the bond lengths seem to favour the tautomeric form of formula IV. The acetyl and methoxyl groups deviate significantly from the planarity of naphthazarine; by intermolecular hydrogen bonds between hydroxyl and acetyl groups of adjacent molecules, infinite chains are formed.

Zürich, Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. H. LISTER, C. H. EUGSTER & P. KARRER, *Helv.* **38**, 215 (1955).
 [2] A. NIGGLI & M. FEHLMANN, *Z. Krist.* (im Druck).

34. Alkaloide aus *Schizozygia coffaeoides* (BOJ.) BAILL. II¹⁾ Die Struktur des Schizozygins²⁾

von U. Renner und H. Fritz

(22. XII. 64)

Schizozygin ist der Hauptvertreter einer Gruppe neuer Indolalkaloide, die vor kurzem aus der in Ostafrika heimischen Apocynacee *Schizozygia coffaeoides* (BOJ.) BAILL. isoliert wurden [1]. In der vorliegenden Arbeit wird über die Strukturermittlung dieses Alkaloids berichtet, deren Ergebnis mit Formel I für Schizozygin wiedergegeben werden kann. Diese Formel wird durch folgende Befunde begründet:

Die Elementaranalyse und das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht des Schizozygins ergeben die Summenformel $C_{20}H_{20}O_3N_2$. Von den drei Sauerstoffatomen ist eines Teil einer tertiären Amidgruppe, die im IR.-Spektrum an einer starken Carbonylbande bei $6,05 \mu$ erkannt werden kann. Die beiden übrigen Sauerstoffatome gehören zu einer Methylenedioxygruppe, die im NMR.-Spektrum als Singulett zweier Protonen bei $\tau = 4,08$ in Erscheinung tritt und die auch durch charakteristische Farbreaktionen nachgewiesen wurde. Das UV.-Spektrum (Fig. 1) ist demjenigen von Brucin [3] sehr ähnlich. Daraus geht hervor, dass die Methylenedioxygruppe die 5,6-Stellung an einem N-Acylindolinsystem einnimmt. Dieser Substitutionstypus wird durch das NMR.-Spektrum bestätigt, das Singuletts der beiden zueinander *p*-ständigen aromatischen Protonen bei $\tau = 2,32$ und $3,37$ enthält.

¹⁾ 1. Mitteilung vgl. [1], 3. Mitteilung vgl. [9].

²⁾ Vorgetragen bei der Hauptversammlung 1963 der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Heidelberg, 13.9.1963 (vgl. [2]).