

98proz. Schwefelsäure auftretenden Substitutionsprodukte aus dem entsprechenden Singulettazaniumion entstehen, während das Reduktionsprodukt **9** aus dem entsprechenden Triplettazaniumion folgt (vgl. [9]).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Jackson, R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Israel J. Chem.* **10**, (1972); im Druck.  
 [2] E. Giovannini, J. Rosales & B. de Souza, *Helv.* **54**, 2111 (1971).  
 [3] M. Georarakis, Th. Doppler, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **54**, 2916 (1971).  
 [4] A. B. Turner, *Quart. Rev.* **18**, 347 (1964); vgl. auch M. Fischer, *Chem. Ber.* **102**, 3495 (1969).  
 [5] E. Bamberger & J. Brun, *Helv.* **6**, 935 (1923); siehe auch B. Miller, in B. S. Thyagarajans «Mechanisms of Molecular Migrations», Interscience Publishers, New York 1968, Vol. 1, S. 247.  
 [6] R. A. Abramovitch & E. P. Kyba in S. Patai «The Chemistry of the Azido Group», Interscience Publishers, New York 1971, S. 221; P. A. S. Smith, «Open Chain Nitrogen Compounds», W. A. Benjamin, Inc., New York 1966, Vol. 2, S. 225.  
 [7] M. Ogata, H. Kanō & H. Matsumoto, *Chem. Commun.* **1968**, 397; M. Ogata, H. Matsumoto & H. Kanō, *Tetrahedron* **25**, 5205 (1969).  
 [8] M. A. Berwick, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 5780 (1971).  
 [9] P. G. Gassman & R. L. Cryberg, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5176 (1969); P. G. Gassman, *Accounts chem. Res.* **3**, 26 (1970).

## 165. Coleon D, ein Diterpen aus *Coleus aquaticus* Guercke mit *trans*-A/B-6,7-Dioxostruktur

von P. Rüedi<sup>1)</sup> und C. H. Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(27. V. 72)

*Summary.* Coleon D, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> a new orange red diterpenoid hydroquinone has been isolated from the yellow glands on the leaves and inflorescences of *Coleus aquaticus* Guercke (*Labiatae*). Its structure has been determined as *11,12,14,16-tetrahydroxy-5 $\alpha$ -abieta-8,11,13-trien-6,7-dion* (**1**). Therefore it is a tautomer of Coleon C (**2**). Coleon D is the precursor of Coleon C.

Als Coleon D hatten wir einen orangefarbenen Begleitfarbstoff von Coleon C (**2**) bezeichnet, welcher bei der chromatographischen Trennung der Gesamtfarbstoffe aus Blättern und Infloreszenzen von *Coleus aquaticus* Guercke (*Labiatae*) nachgewiesen wurde [1]. Die nähere Untersuchung hat nun gezeigt, dass ihm Struktur **1** zukommt.

Coleon D ist noch bedeutend labiler als Coleon C. Seine Reindarstellung gelang erst nach zahlreichen Versuchen. Wir können kein wirklich reproduzierbares Verfahren für seine Isolierung angeben; mehrere, möglichst gleich ausgeführte Aufarbeitungen führten durch spontane Zersetzung zu zahlreichen neuen Produkten, die nicht identifiziert werden konnten (darunter vermutlich Coleon C). Die Trennung der beiden im Extrakt enthaltenen Coleone erfolgt zwar leicht an Kieselgel (gelbe, etwas rascher wandernde Zone von Coleon C und nachfolgende, orangefarbene Zone von Coleon D) oder Polyamid, Gips, Sephadex LH-20 oder in einer *Craig*-Verteilung, jedoch bot die Kristallisation wegen der Labilität der Molekel grosse Schwierigkeiten.

<sup>1)</sup> Aus der geplanten Dissertation P. Rüedi, Universität Zürich.

Schliesslich gelang es, nach einer Anreicherung durch Verteilung zwischen Benzol/Hexan 3:1 gegen 75proz. Äthanol mit nachfolgender rascher Chromatographie der besten Fraktionen an  $\text{SiO}_2$  Impfkristalle zu erhalten. Insgesamt standen uns für die Untersuchung 40 mg reines Coleon D (0,002% bezogen auf trockenes Pflanzenmaterial<sup>2)</sup>) zur Verfügung.

Coleon D kristallisiert aus Äthanol/1-Propanol in leuchtend orangeroten Nadeln; aus Aceton/Toluol in braunen, kantigen Prismen; Smp. 236–239° (Zers.).

In kristallisierter Form ist die Verbindung stabil, und sie lässt sich ohne besondere Vorsichtsmassnahmen aufbewahren. Sie löst sich in üblichen organischen Lösungsmitteln ausser Pyridin und Dimethylsulfoxid nur noch schwer. Coleon D ist in Hydrogencarbonatlösung leicht (mit dunkelroter Farbe) löslich und demnach ein stark saures Phenol (ähnlich Coleon C). Ein Chinon liegt nicht vor, da keine reversible Reduktion mit Dithionit zu beobachten war.

Die massenspektrometrisch bestimmte<sup>3)</sup> Summenformel ist  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$ ; somit liegt ein Isomeres von Coleon C vor. Da das Fragmentierungsverhalten beider Verbindungen fast identisch ist, folgt, dass Coleon D eines der vielen möglichen Stereoisomeren oder Keto-Enol- bzw. Ring-Ketten-Tautomeren von Coleon C sein muss. Es gelang uns jedoch noch nicht, die eine in die andere Verbindung auf übersichtliche Weise überzuführen. Es entstanden unter verschiedenen Bedingungen (z. B. Aufbewahren in Lösung, Behandlung mit verdünnter Säure) aus Coleon D Substanzgemische, die zwar stets eine Coleon C-ähnliche Verbindung enthielten, deren eindeutige Identifikation aber bisher nicht möglich war.

Milde basenkatalysierte Acetylierung von **1** führte zu zwei Hauptprodukten, nämlich zum farblosen Pentaacetat **3** und einem gelben Tetraacetat (**4**), das sich auf Grund seines chromatographischen Verhaltens sowie der IR.-, Massen- und UV./VIS.-Spektren<sup>4)</sup> als identisch mit authentischem *Tetra-O-acetyl-coleon C* erwies.

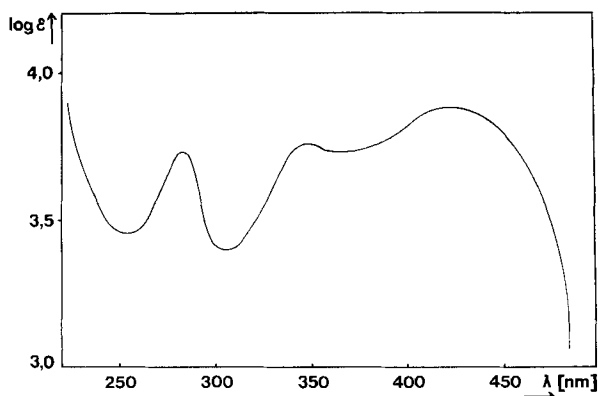
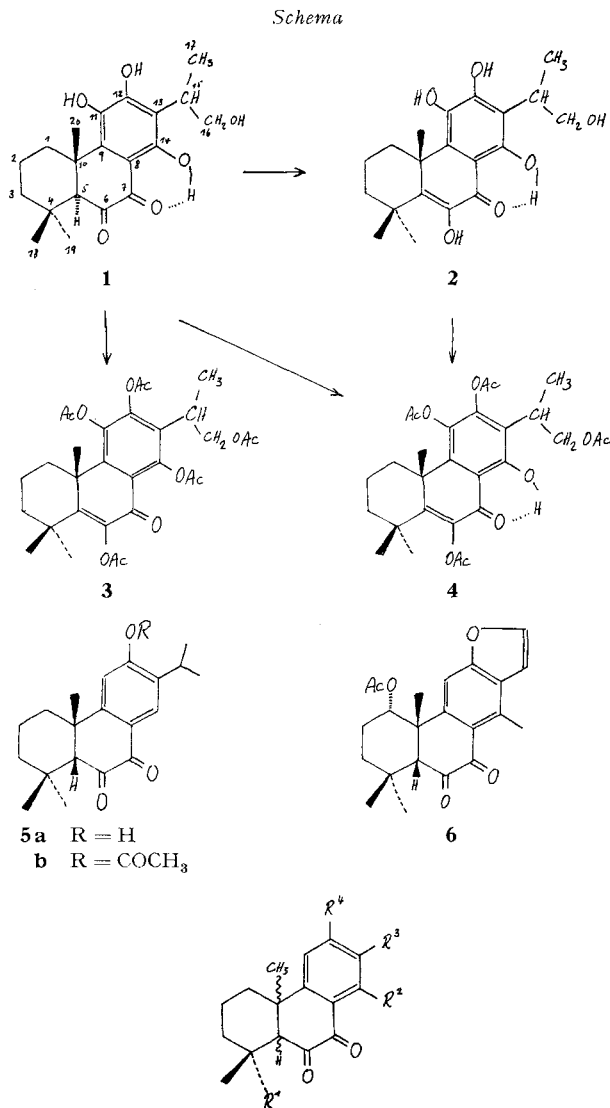


Fig. 1. UV./VIS.-Spektrum von Coleon D (**1**) in Äthanol

- 2) Der tatsächliche Gehalt der Pflanze an Coleon D ist viel höher, kann jedoch noch nicht genau angegeben werden.
- 3) Wir danken Herrn Prof. M. Hesse für die Ausführung der massenspektrometrischen Molekulargewichtsbestimmung durch Hoचाуflösung.
- 4) Kleine Differenzen in der Lage der Hauptbande blieben trotz mehrmaliger chromatographischer Reinigung bestehen.

Das UV./VIS.-Spektrum von Coleon D lässt eine entfernte Ähnlichkeit mit dem Coleon C-Chromophor erkennen, jedoch mit auffällig langwelliger und intensiver Hauptbande im Sichtbaren (siehe Fig. 1). Auf Grund des demnach vorhandenen ausgedehnten chromophoren Systems können bereits zahlreiche Tautomere ausgeschlossen werden, vor allem auch alle Halbacetalformen, die unter Beteiligung der Hydroxy-



- 7**  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = i\text{-Propyl}$ ,  $R^4 = \text{OH}$ ,  $\alpha\text{-H}(5)$ ,  $\beta\text{-CH}_3$  (10)  
**8**  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = i\text{-Propyl}$ ,  $R^3 = \text{OAc}$ ,  $R^4 = \text{H}$ ,  $\beta\text{-CH}_3$  (10)  
**9**  $R^1 = \text{COOCH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ,  $\alpha\text{-H}(5)$ ,  $\alpha\text{-CH}_3$  (10)  
**10**  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ,  $\beta\text{-H}(5)$ ,  $\beta\text{-CH}_3$  (10)  
**11**  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{OCH}_3$ ,  $\beta\text{-H}(5)$ ,  $\beta\text{-CH}_3$  (10)

methylgruppe gebildet werden können. Ein Methylenchinon vom Typus des *Fuerrstions* [2] oder *Taxodions* [3] ist auszuschliessen, da das IR.-Spektrum im Carbonylbereich intensive Banden bei 1725, 1622 und 1594  $\text{cm}^{-1}$  (KBr) aufweist (Fig. 2). Die Spektren lassen sich vielmehr mit dem Vorliegen eines  $\alpha$ -Diketons mit einseitiger Chelierung und einseitiger Konjugation deuten. Für die Lage der kurzwelligen Bande findet man in der Literatur zahlreiche Analogien, wie z. B. im Xanthoperol (**5a**): 1718 [4], 12-Acetoxy-xanthoperol (**5b**): 1724 [5], Praexanthoperol (**7**): 1724 [5], 6,7-Dioxo-13-acetoxytotarol: 1733 [6], dem 1,6,7-Triketon aus  $\alpha$ -Caesalpin: 1729 [7], den Diketonen **35** und **36** aus Coleon B: 1730 bzw. 1733 [8] etc. Hingegen ist uns kein Beispiel eines ähnlichen 6-Ring- $\alpha$ -diketons mit derart langwelliger und gleichzeitig intensiver Absorption im Sichtbaren ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{Alkohol}}$  421 nm,  $\log \epsilon$  3,88) bekannt, vgl. [9]. Für vergleichbare Verbindungen ist gemessen worden: Xanthoperol (**5a**): 352 nm ( $\log \epsilon$  3,86) [4], Praexanthoperol (**7**) 341 (3,94) [5], Totarolonderivat **8**: 325 (3,48) [6], für die Diketone **9**: 304 (3,87) [10], **10**: 314,5 (3,93) [11], **11**: 370 (3,41) [12]. Hauptsächlich Grund für die bathochrome Verschiebung ist der trihydroxylierte Ring C in Coleon D.

Das NMR.-Spektrum von Coleon D (Fig. 3 und 4) bestätigt die strukturelle Ähnlichkeit mit Coleon C (3 Methylsingulette bei 0,96, 1,32 (6 H) ppm, Dublett bei 1,22 (3 H,  $J = 7$  Hz), ABMY<sub>3</sub>-System der Hydroxy-isopropylgruppe, chelierte OH-Gruppe bei 13,5 ppm), zeigt aber andererseits wesentliche Unterschiede: neu ist das

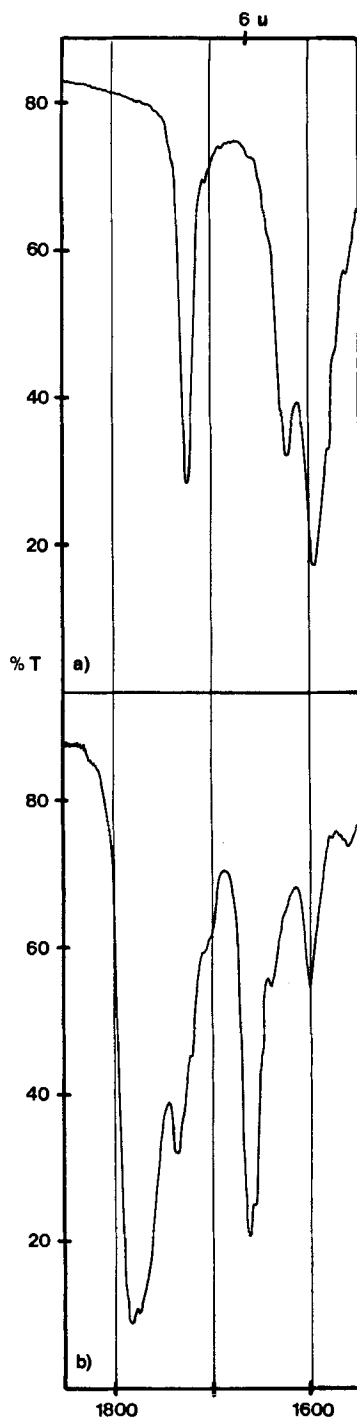


Fig. 2. IR.-Spektren in der Carbonylregion von (a) Coleon D (**1**) (in KBr) und (b) Penta-O-acetyl-coleon D (**3**) (in  $\text{CHCl}_3$ )

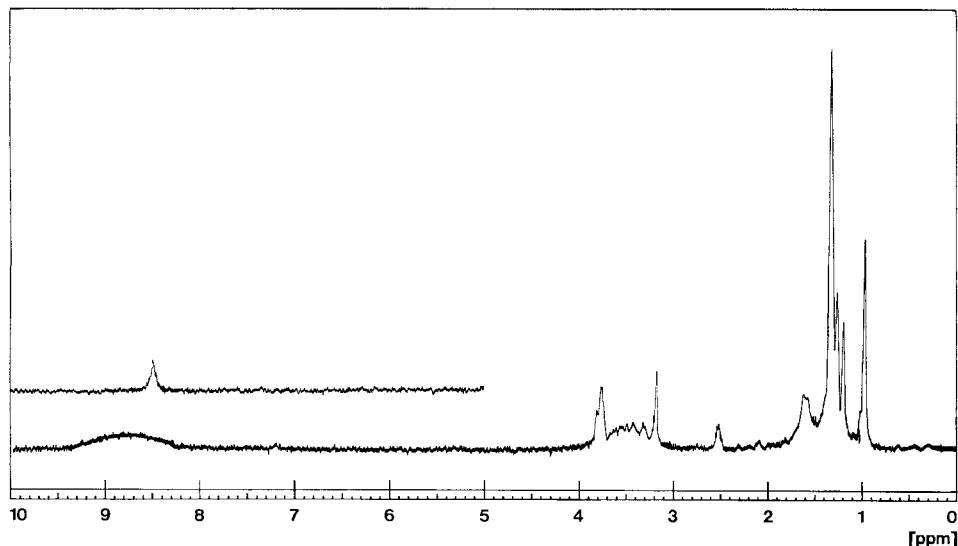


Fig. 3. NMR.-Spektrum von Coleon D (**1**) in  $d_6$ -DMSO

Singulett bei 3,17 (1H), welches dem H-C(5) zugeordnet wird. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe an C(10) (1,32 ppm) ist gegenüber der von Coleon C (1,68 ppm) stark nach höherem Feld verschoben, was den Wegfall der  $\Delta^{5,6}$ -Bindung beweist. In *cis*-A/B-verknüpften Diterpenen mit aromatischem Ring C gerät die  $\alpha$ -Methylgruppe an C(4) aus sterischen Gründen in den Ringstrom und absorbiert durchwegs bei 0,2–0,4 ppm [12] [13] [14]. Das ist bei Coleon D nicht der Fall: die  $\beta$ -ständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe an C(4) wird durch den Einfluss der C(6)-Ketogruppe nach höherem Feld verschoben (0,96 ppm); vgl. ähnliche Werte in [2] [8] [14]; die  $\alpha$ -ständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe absorbiert normal bei 1,32 ppm; vgl. [14] [15]. Folglich weist Coleon D eine *trans*-A/B-Ringverknüpfung auf.

Die CD.-Kurve von Coleon D (Fig. 5) ist sehr kompliziert. Das langwellige, intensive Maximum ist auf den konjugierten  $\alpha$ -Diketonchromophor zurückzuführen. Zum Vergleich haben wir CD.-Kurven von Xanthoperolacetat (**5b**)<sup>5</sup> und vom  $\alpha$ -Caesalpin-derivat **6**<sup>6</sup>) [7] gemessen. Beide zeigen im Langwelligen ebenfalls einen positiven Cotton-Effekt, verlaufen jedoch im Kurzwelligen nahezu spiegelbildlich zur Coleon D-Kurve. Daraus folgt erneut die *trans*-A/B-Verknüpfung. Die CD.-Kurven des Tetra-O-acetylderivates (**4**) aus Coleon D und des konfiguratив festgelegten Tetra-O-acetylcoleons C [1] verlaufen nahezu identisch. Die Methylgruppe an C(10) weist somit, wie in **1** angegeben, ebenfalls  $\beta$ -Konfiguration auf.

Bemerkenswert ist die Acetylierbarkeit der chelierten OH-Gruppe an C(7) (vgl. Fig. 2 und 4) in Coleon D unter milden Bedingungen. Sie erfolgt als Konkurrenzreaktion zur Enolisierung der C(6)-Ketogruppe. Sobald das Diosphenol ausgebildet

<sup>5</sup>) Teilkurve von Xanthoperol bereits von *Snatzke* publiziert; siehe Fig. 2 in [16]; wir danken auch hier Herrn Prof. *T. Takemoto*, Sendai, für die freundliche Überlassung von Substanzproben von Xanthoperol und Xanthoperolacetat.

<sup>6</sup>) Wir danken Herrn Dr. *J. D. Connolly*, Glasgow, für die freundliche Zusendung einer Substanzprobe.

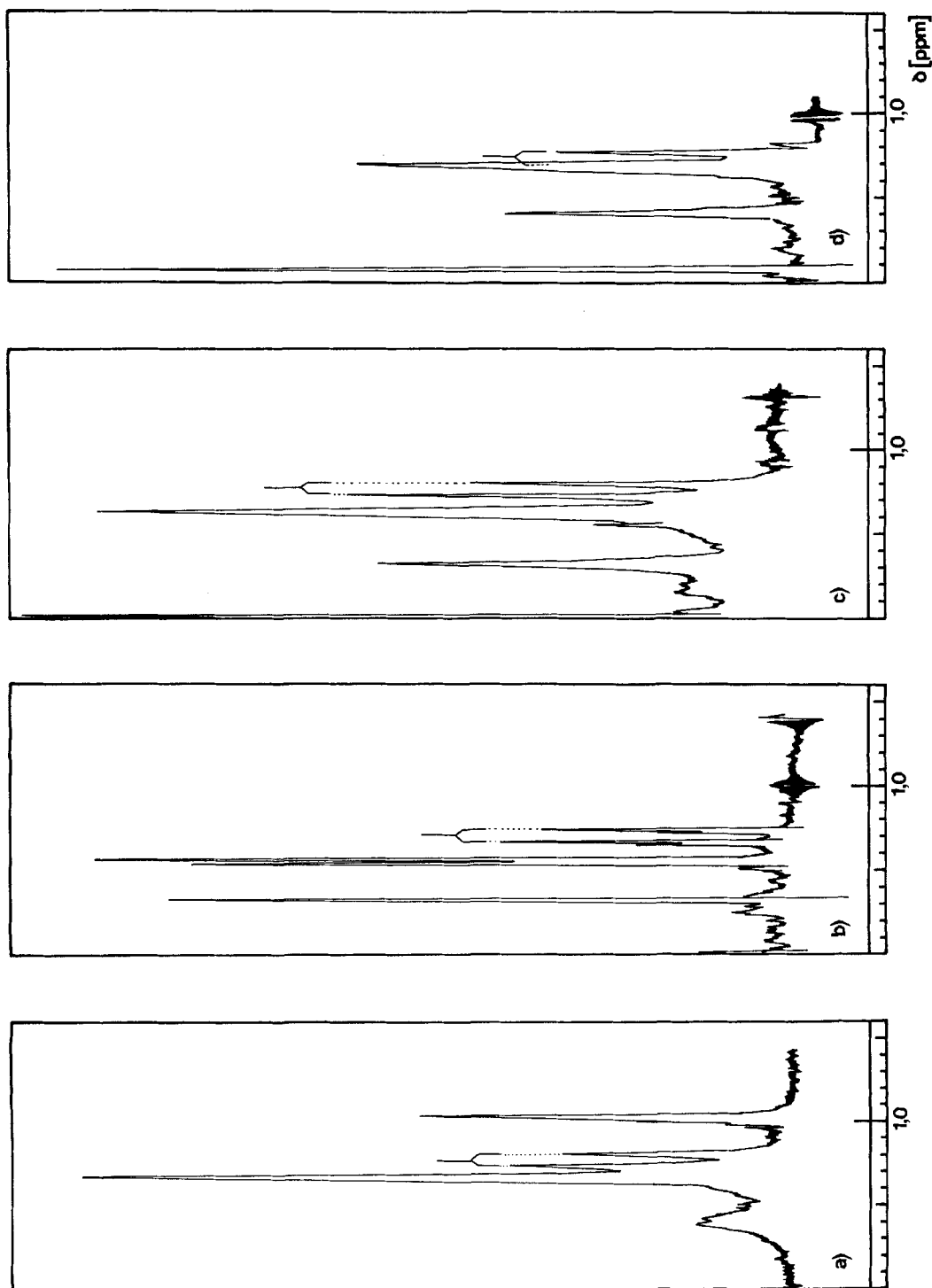


Fig. 4. NMR.-Spektren in der Methylregion von (a) Coleon D (**1**) (in  $d_6$ -DMSO), (b) Coleon C (**2**) (in  $d_6$ -Aceton), (c) Penta-O-acetyl-coleon D (**3**) (in  $CDCl_3$ ) und (d) Tetra-O-acetyl-coleon C (**4**) (in  $CDCl_3$ )

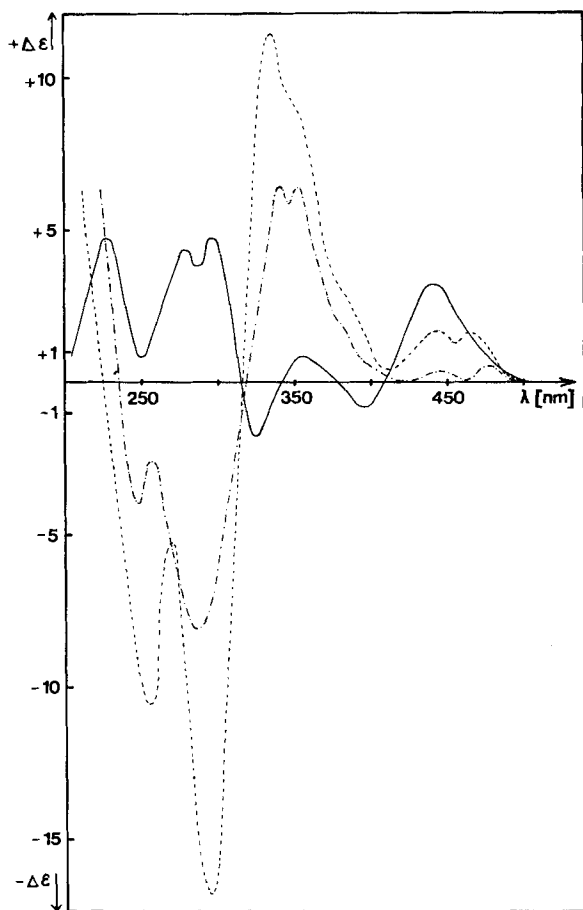


Fig. 5. CD-Spektren von Coleon D (1) (—), 12-Acetoxyxanthoperol (5b) (-·-·-) und von (6) (-----) in Dioxan

ist, kann die OH-Gruppe an C(7) nicht mehr acetyliert werden (vgl. andere chelierte *o*-Hydroxyacetophenone und Coleon B [8], Coleon C [1]). Man muss aus diesem Verhalten auf eine Verdrillung der C(7), C(8)-Bindung schliessen, so dass Carbonyl- und Hydroxylgruppe nicht mehr in einer Ebene liegen und die Chelierung deswegen etwas geschwächt ist.

Im allgemeinen sind die *cis*-A/B-verknüpften 6,7-Diketoditerpene stabiler als ihre *trans*-Isomeren und, wegen der Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe an C(4) und des enolischen OH, auch stabiler als die Diosphenole [17] [18]. Xanthoperol (5a), das aus dem Holz von verschiedenen *Juniperus*-, *Podocarpus*- und *Cryptomeria*-Arten isoliert worden ist [4] [19], ist vermutlich ein Umlagerungsprodukt aus der instabilen *trans*-Verbindung 7. Letztere ist von Bredenberg [5] in sehr geringer Menge im Holz von *Juniperus communis* nachgewiesen und charakterisiert, jedoch wegen ihrer Instabilität nicht ganz rein erhalten worden. Sie kann leicht in die *cis*-Verbindung 5a um-

gelagert werden. Im Gegensatz dazu konnten wir aus Coleon D die *cis*-A/B-Verbindung nicht herstellen oder in den Mutterlaugen NMR.-spektroskopisch nachweisen. In unserem Fall ist die Diosphenolstruktur (Coleon C) wegen des überragenden Einflusses der Wasserstoffbrücke zwischen dem Carbonyl an C(7) und der OH-Gruppe an C(14) am stabilsten.

Coleon D ist als biogenetischer Vorläufer von Coleon C zu betrachten (= Praecoleon C). In dem aus Afrika stammenden Blattmaterial [1] (Trocknung bei erhöhter Temperatur) fand sich Coleon D nur in Spuren. Hingegen wiesen die in Zürich aufgezogenen und im Schatten bei Raumtemperatur getrockneten Pflanzen mehr Coleon D als Coleon C auf. Werden die frischen Blätter mit Äther extrahiert, so lässt sich nach milder Aufarbeitung (Verteilung) hauptsächlich Coleon D neben ganz wenig Coleon C nachweisen.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Kredit Nr. 2.434.71) für die Unterstützung dieser Arbeit; Herrn *H. Krainz*, ehem. Leiter der städtischen Sukkulentsammlung, für Aufzucht und Vermehrung der Pflanzen; den Herren Prof. *T. Takemoto* und Dr. *J. D. Connolly* für Substanzproben; Herrn Dipl.-Chem. *P. Iten* für Entkopplungsexperimente. IR.-Spektren wurden von Herrn *H. Frohofer*, Massenspektren unter der Leitung von Prof. *M. Hesse* aufgenommen.

### Experimenteller Teil

Es gelten die in der vorangegangenen Arbeit [1] gemachten Angaben über allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Geräte.

*Isolierung*: 1,9 kg luftgetrockenes Stengel- und Blattmaterial der Ernte 1969<sup>7)</sup> ergaben nach Extraktion mit Benzol und Verteilen zwischen Petroläther/Benzol/80proz. Methanol [1] 12,5 g hypophasische Farbstoffe, welche Coleon C + Coleon D + Unbekannte enthalten (1,26 kg der Ernte 1970 ergaben 20,5 g (1,6%)). *Craig*-Verteilung an einer 1-g-Probe über 40 Stufen mit Benzol/Hexan 3:1 gegen 75proz. Äthanol gab Anreicherung von Coleon D in den Gläsern 14–25. Nach Eindampfen erfolgte rasche Chromatographie an SiO<sub>2</sub>-Celite (Äther), erneutes Eindampfen der Coleon D-Fraktion und Digerieren des erhaltenen roten Öles mit Methylcyclohexan. Hierauf konnten aus Chloroform/Hexan die ersten Kristalle gewonnen werden (5 mg). Hierauf wurde die Hauptmenge (12,5 g) an 1 kg SiO<sub>2</sub>-Celite mit Hexan/Aceton 10:2 getrennt. Aus der rascher laufenden gelben Zone erhielt man 1,4 g öliges Coleon C und daraus durch Kristallisation 0,27 g Rohkristalle; aus der langsamer wandernden orangefarbenen Zone 0,89 g öliges Coleon D und daraus durch Digerieren mit Methylcyclohexan und Kristallisation aus Äther (Impfen) 29 mg kristallines Coleon D. In den Mutterlaugen verbliebenes, dünnschichtchromatographisch nachweisbares Coleon D liess sich in keinem Fall durch wiederholte Chromatographie zur Kristallisation bringen.

Trennungen erfolgen auch an Polyamid (*Macherey-Nagel*, SC 6, 0,16 m/m) mit 70proz. Äthanol. Coleon D haftet stark, lässt sich aber mit Methyläthylketon oder mit Aceton/Äther herauslösen. Die angereicherte Fraktion wurde nach Eindampfen rasch durch eine SiO<sub>2</sub>-Celite-Säule (Hexan/Aceton 10:2) filtriert. Die Kristallisation bot grosse Schwierigkeiten; aus 9,6 g hypophasischem Rohfarbstoff wurden 15 mg Rohkristalle erhalten.

Sehr gute Trennung ergab auch Gips (CaSO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O) mit Benzol/Hexan 1:1, doch konnten aus entsprechenden Fraktionen keine Kristalle erhalten werden. Trennversuche erfolgten auch an Sephadex LH-20 mit 1,2-Dichloräthan/Methanol 2:1, acetyliertem Polyamid (*Macherey-Nagel* SC-6-Ac, 0,16 m/m) mit Benzol, doch waren die Umlagerungen besonders stark.

*Umkristallisation*: 39 mg dünnschichtreine Rohkristalle von bräunlicher Farbe wurden aus wenig Aceton/Toluol umkristallisiert (Kühlen auf –20°). Man erhielt 17 mg reine braunrote Prismen. Eine andere Probe gab aus Äthanol-n-Propanol leuchtend orangefarbene Nadeln.

<sup>7)</sup> Stecklinge wurden in der städtischen Sukkulentsammlung Zürich überwintert, im Frühjahr vermehrt und die Pflanzen dann in geschützter Lage aufgezogen. Die Ernte erfolgte vor dem Eintritt des ersten Frostes. Die Pflanzen begannen regelmässig im Herbst zu blühen. Die Trocknung wurde im Schatten durch Aufhängen in luftiger Lage ausgeführt.



*Eigenschaften*: Smp. 236–239° (Zers.); keine Sublimation im Hochvakuum möglich, unlöslich in Wasser; schwerlöslich in Chloroform, Äther, Benzol; wenig löslich in Alkoholen und Aceton; gut löslich in Pyridin und DMSO. Aus Ätherlösung durch Hydrogencarbonat mit rotbrauner Farbe extrahierbar; FeCl<sub>3</sub> in Alkohol grünbraun.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> Gef. 362, 1723 ± 0,0018 (MS.) Mol.-Gew. Ber. 362, 1729

DC.: SiO<sub>2</sub>, Hexan/Aceton 5:2 Rf 0,27 (Coleon D), 0,42 (Coleon C)

DC.: SiO<sub>2</sub>, Diisopropyläther Rf 0,25 (Coleon D), 0,51 (Coleon C)

$\lambda_{\max}$  (Alkohol) 283 (3,74), 346 (3,76), 421 (3,88) nm,  $\lambda_{\min}$  257 (3,44), 305 (3,38), 370 (3,74) nm. IR. (KBr): 3485, 3390, 2930, 2460 (br.), **1725**, **1622**, **1594**, 1452, 1429, **1390**, **1377**, ... **951** cm<sup>-1</sup>. NMR. (d<sub>6</sub>-DMSO): 0,96 (s, 3 H,  $\beta$ -C(4)—CH<sub>3</sub>); 1,22 (d, J = 7 Hz, 3 H, Isopropyl-CH<sub>3</sub>); 1,32 (s, 6 H,  $\alpha$ -C(4)—CH<sub>3</sub> + C(10)—CH<sub>3</sub>); 3,17 (s, 1 H, C(5)—H); ca. 8,7 (Aufwölbung, 2H, phenol. OH); 13,5 (s, 1 H, chelierte OH). MS.: m/e 362 (M<sup>+</sup>), 347 (M<sup>+</sup>—CH<sub>3</sub>), **329** (M<sup>+</sup>—CH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O), 275, 261, 233, 149, 115, 91, 83, 69, 60, 55, 43.

CD. (Dioxan,  $\Delta\epsilon$ ): 228 (+4,75), 250 (+0,83), 279 (+4,33), 286 (+3,92), 297 (+4,75), 314 (0), 326 (–1,75), 343 (0), 356 (+0,83), 374 (0), 399 (–0,83), 413 (0), 442 (+3,33), 510 (0),  $c = 0,087$  mg/ml, Schichtdicke 0,5 cm, 22°C.

*Säurekatalysierte Umlagerung*: 5 mg Coleon D in 20 ml Äthanol wurden mit 1 Tropfen 2N HCl versetzt und 5 Min. stehengelassen; Farbumschlag orange → gelb. Nach Eindampfen wurde auf einer SiO<sub>2</sub>-Platte mit Hexan/Aceton 10:4 getrennt: Zone 1 0,8 mg Öl, Rf 0,77. UV.<sub>254</sub> blau, farblos, keine ausgeprägten Maxima; Zone 2, Rf 0,67 UV.<sub>254</sub> blau, nicht untersucht; Zone 3, Rf 0,41, gelb, UV.<sub>350</sub> braun, 3,1 mg gelbes Öl,  $\lambda_{\max}$  (Äther) 267, ~280, ~326, 395,  $\lambda_{\min}$  259, 352 nm (Coleon C-Chromophor); IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2955, 2923, 2855, **1718**, (1600), (1580), 1460, 1380 ... 955, **710**; MS. nicht interpretierbar.

*Acetylierung*: 17 mg Coleon D (regeneriert aus Spektralaufnahmen) wurden mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemperatur während 15 Std. acetyliert. Nach Eindampfen und Chromatographie an SiO<sub>2</sub>-Platten (Hexan/Aceton 10:4): gelbe Zone, Rf 0,34, gab 3,2 mg gelbes Öl,  $\lambda_{\max}$  (Äther) 258, 288, 342,  $\lambda_{\min}$  243, 278, 308 nm (Tetra-O-acetyl-coleon C hat  $\lambda_{\max}$  258, 289, 357), IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2925, 2855, **1774**, **1728**, 1635, 1612, 1448, 1423, 1370, **1178**, 1101, 1034, 1013, 971, 888 cm<sup>-1</sup> (deckungsgleich mit dem gleichzeitig aufgenommenen Spektrum von frisch dargestelltem Tetra-O-acetyl-coleon C<sup>8</sup>). MS.: m/e 530 (M<sup>+</sup>); Fragmentierungsverhalten: m/e 488, 446, 404 (3malige Ketenabspaltung), 428 (Abspaltung von Essigsäure aus m/e 488), 344, **329**, **275**, **274**, 247; 91, 83, 69, **43**; oder m/e 470 (Abspaltung von Essigsäure aus M<sup>+</sup>), 428, 386, 344 (3malige Ketenabspaltung aus m/e 470); (bis auf geringe Intensitätsunterschiede identisch mit dem Spektrum von Tetra-O-acetylcoleon C<sup>9</sup>).

CD. (Dioxan,  $\Delta\epsilon$ ): 234 (+0,15); 258 (+4,5); ~290 (+0,89); 301 (0); ca. 330–340 (–1,8); 380 (0);  $c = 0,071$  mg/ml,  $d = 0,5$  cm, 22°C. (Tetra-O-Acetyl-coleon C hat: 232 (+0,15); 257 (+5,55); ~290 (+0,93); 300 (0); ca. 321 (–2,0), 365 (0); in Dioxan,  $c = 0,069$  mg/ml,  $d = 0,5$  cm, 22°C).

DC.-Vergleiche lassen ebenfalls keine Unterschiede zu Tetra-O-acetyl-coleon C feststellen.

*Penta-O-acetylderivat 3*: Aus der farblosen Zone mit Rf 0,21, 7,1 mg farbloses Öl;  $\lambda_{\max}$  (Äther) 261 (4,00), 278 (4,00), ~310 (3,66) nm; IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3020, 2940, 2880, **1780**, **1775**, **1732**, **1660**, 1600 cm<sup>-1</sup>; MS.: m/e 572 (C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub>, ber. Mol.-Gew. 572).

Fragmentierungsverhalten: m/e 530, 488, 446 (3malige Ketenabspaltung), 428 (Abspaltung von Essigsäure aus m/e 488), 386 (Abspaltung von Keten aus m/e 428), 344, **329**, 317, 275, 43; oder: m/e 512 (Abspaltung von Essigsäure aus M<sup>+</sup>), 470, 428, 386, 344 (4malige Ketenabspaltung aus

<sup>8</sup>) Gegenüber den in [1] publizierten Daten leicht verschobene Werte, da das hier eingesetzte Tetra-O-acetyl-coleon C nicht die Reinheit des in [1] beschriebenen Präparates besass.

<sup>9</sup>) Unmittelbar folgende Aufnahmen der Massenspektren von Tetra-O-acetyl-coleon C und **4** unter denselben Bedingungen, ergaben für das Coleon C-Derivat gegenüber den in [1] publizierten Daten leicht veränderte Werte. Tetra-O-acetyl-coleon C: m/e 530 (M<sup>+</sup>); Fragmentierungsverhalten: m/e 488, 446, 404 (3malige Ketenabspaltung), 428 (Abspaltung von Essigsäure aus m/e 488), 386, 371, 344, **329**, 317, **275**, **274**, 91, 83, 69, **43**; oder: m/e 470 (Abspaltung von Essigsäure aus M<sup>+</sup>), 428, 386, 344 (3malige Ketenabspaltung aus m/e 470).

*m/e* 512). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,23 (*d*, *J* = 7 Hz, 3H, C(17)—CH<sub>3</sub>); 1,38 (*s*, 6H, C(4)-Methyle); 1,68 (*s*, 3H, C(10)—CH<sub>3</sub>); 1,99 (3H), 2,33 (9H), 2,42 (3H) (*je s*, COCH<sub>3</sub>); 3,45 (Sextett, *J* = 7 Hz, M-Teil, 1H); 4,5–4,2 (AB-Teil, *J*<sub>AB</sub> = 12 Hz, 2H).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 54, 1606 (1971).
- [2] D. Karanatsios, J. S. Scarpa & C. H. Eugster, *Helv.* 49, 1151 (1966).
- [3] S. M. Kupchan, A. Karim & C. Marcks, *J. org. Chemistry* 34, 3912 (1969).
- [4] J. B.-son Bredenberg & J. Gripenberg, *Acta chem. scand.* 70, 1511 (1956).
- [5] J. B.-son Bredenberg, *Acta chem. scand.* 14, 385 (1960).
- [6] Y.-L. Chow & H. Erdtman, *Acta chem. scand.* 16, 1305 (1962).
- [7] A. Balmain & J. D. Connolly; M. Ferrari, E. L. Ghisalberti, U. M. Pagnoni & F. Pelizzoni, *Chem. Commun.* 1970, 1244.
- [8] M. Ribí, A. Chang Sin-Ren, H. P. Küng & C. H. Eugster, *Helv.* 52, 1685 (1969).
- [9] N. J. Leonard & P. M. Mader, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 5388 (1950); K. Alder, H. K. Schäfer, H. Esser, H. Krieger & R. Reubke, *Liebigs Ann. Chem.* 593, 23 (1955).
- [10] J. F. Grove & B. J. Riley, *J. chem. Soc.* 1961, 1105.
- [11] J. Delobelle & M. Fétizon, *Bull. soc. chim. France* 1961, 1632.
- [12] M. Fétizon & G. Moreau, *Bull. soc. chim. France* 1965, 3479.
- [13] J. B.-son Bredenberg & J. N. Shoolery, *Acta chem. scand.* 14, 556 (1960).
- [14] Y. Kondo, T. Ikenoue & T. Tahemoto, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 11, 678 (1963).
- [15] E. Wenkert, A. Afonso, P. Beak, R. W. J. Carney, P. W. Jeffs & J.-D. McChesney, *J. org. Chemistry* 30, 713 (1965).
- [16] G. Snatzke, *Tetrahedron* 21, 413 (1965).
- [17] E. Wenkert & B. G. Jackson, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 211 (1958).
- [18] R. C. Cambie & W. A. Denny, *Austr. J. Chem.* 22, 1989 (1969).
- [19] K. Doi & T. Shibuya, *Phytochemistry* 11, 1175 (1972); L. Briggs, *Tetrahedron* 7, 270 (1959); K. Hata & M. Sogo, *Chem. Abstr.* 53, 22925 (1959).

## 166. On the Correlation between Photoelectron and Electronic Spectra. Part. II<sup>1)</sup>: Experimental Indications about the Shape of Lone Pair Orbitals

by E. Haselbach and A. Schmelzer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(26. IV. 72)

*Summary.* For a  $\pi$ -molecular system containing two symmetry-equivalent heteroatoms, a qualitative relationship between the difference in the *n*-ionization potentials ( $\Delta IP$ ) and the difference between the *n* →  $\pi^*$  excitation energies ( $\Delta \Delta E$ ) is derived, using semi-localized orbitals as a basis. The comparison between  $\Delta IP$  and  $\Delta \Delta E$  yields information about the energies and/or the shapes of the two lone pair MO's in the model system. The results provide further insight into the 'through space' and 'through bond' interaction concept introduced by Hoffmann.

**Introduction.** – In part I of this series [1] we have indicated a simple numerical procedure to correlate the results obtained from electronic spectra and photoelectron (PE) spectra. Its application to *trans*-azomethane has lent support to the experi-

<sup>1)</sup> Part I: cf. ref. [1].