

112. Struktur von Coleon F

von Peter Ruedi und Conrad Hans Eugster

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

(27. III. 73)

Summary. *Coleon F* is a new, very labile *p*-methylenequinone, $C_{20}H_{20}O_4$, which has been isolated from the glands on the leaves of *Coleus barbatus* (Benth.) Agnew, *C. Kilimandschari* (Gürcke) Agnew and a *C. species* P.R.O. Bally No. 10431. It has been shown to be 18 (or 19) (4 → 3), 16 (or 17) (15 → 16 (or 17))-*diabeo*-abieta-3,5,7,9,13,16-hexaen-11,14-diol-2,12-dione (2).

Bei der Isolierung von Coleon E (1) aus Vertretern der ostafrikanischen *Coleus barbatus*-Gruppe beobachteten wir, wie bereits mitgeteilt worden ist¹⁾, einen ebenfalls roten, äusserst labilen Begleitfarbstoff, der sich in Chromatogrammen weniger polar verhielt. Es gelang nun, dieses Methylenchinon zu kristallisieren und strukturell aufzuklären. Wir nennen es Coleon F.

Es handelt sich um ein mässig saures Phenol, das mit Hydrogencarbonatlösung nur teilweise aus organischer Lösung extrahierbar ist. Mit Reduktionsmitteln tritt sofortige Entfärbung ein; die Rückoxydation ist wie bei Coleon E [1] nur teilweise möglich. Coleon F ist in Lösung wesentlich labiler als Coleon E. Neben ausgeprägter Zersetzung tritt auch leicht Dimerisierung ein. Die Neigung, Lösungsmittelmolekeln in das Kristallgitter einzuschliessen, hat keine zur Ermittlung der Molekularformel brauchbaren Verbrennungsanalysen ergeben. Interpretierbare Massenspektren konnten nicht erhalten werden.

Signifikant sind die UV./VIS.-, IR.- und NMR.-Spektren: Erstere sind nahezu identisch mit denen von Coleon E; Coleon F ist demnach ebenfalls ein Methylenchinon mit ausgedehntem π -Elektronensystem und mit terminaler Ketogruppe. Dieselben Schlüsse lassen sich aus den IR.-Spektren ziehen, wobei jedoch auch eine signifikante hypsochrome Verschiebung der Carbonylbande des *p*-Methylenchinones (1590 cm^{-1}) wichtig ist (siehe Fig. 1). Wir führen diese auf den Wegfall einer Wasserstoffbrücke zurück. Im NMR.-Spektrum (siehe Fig. 2) sind, verglichen mit Coleon E, unverändert vorhanden: die Signale der C(20)-, C(18)- und C(19)- CH_3 , die AB-Systeme der geminalen Protonen an C(1) und der vicinalen an C(6) und C(7); es fehlt jedoch das ABMY₃-System der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette. Es ist ersetzt durch die Signale einer *Allylgruppe*. Somit konnte Coleon F als dehydratisiertes Coleon E, $C_{20}H_{20}O_4$ von wahrscheinlicher Struktur 2 angesehen werden. Diese Struktur wurde wie folgt bewiesen: milde Acetylierung gab kristallisiertes Monoacetat 3, welches die bei *p*-Methylenchinonen mit zur Carbonylgruppe β -ständiger Hydroxylgruppe typische *bathochrome* Verschiebung der langwelligen Hauptbande zeigt. Gleichzeitig ist im NMR.-Spektrum die Verschiebung des Protons an C(7) um 0,5 ppm nach höherem Feld zu beobachten.

¹⁾ Siehe Angaben im exp. Teil von [1]. In Fig. 4 von [1] sind einige Signale falsch angeschrieben worden. Es sollte heissen (oberes Spektrum): C₁₀ (statt C₁₄), C₁₉ (statt C₁₈), C₁₈ (statt C₁₉); (unteres Spektrum): C₂₀ (statt C₄), C₁₉ (statt C₁₈), C₁₈ (statt C₁₉).

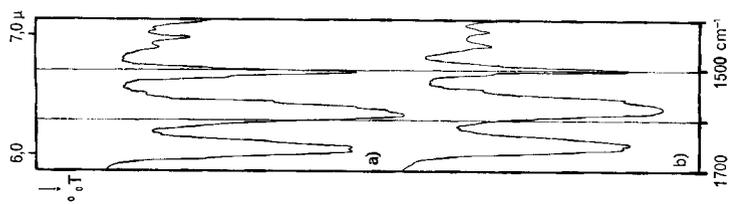


Fig. 1. IR-Spektren
in der Carbonylregion
von a) Coleon F (2)
und b) Coleon E (1)
in CHCl_3

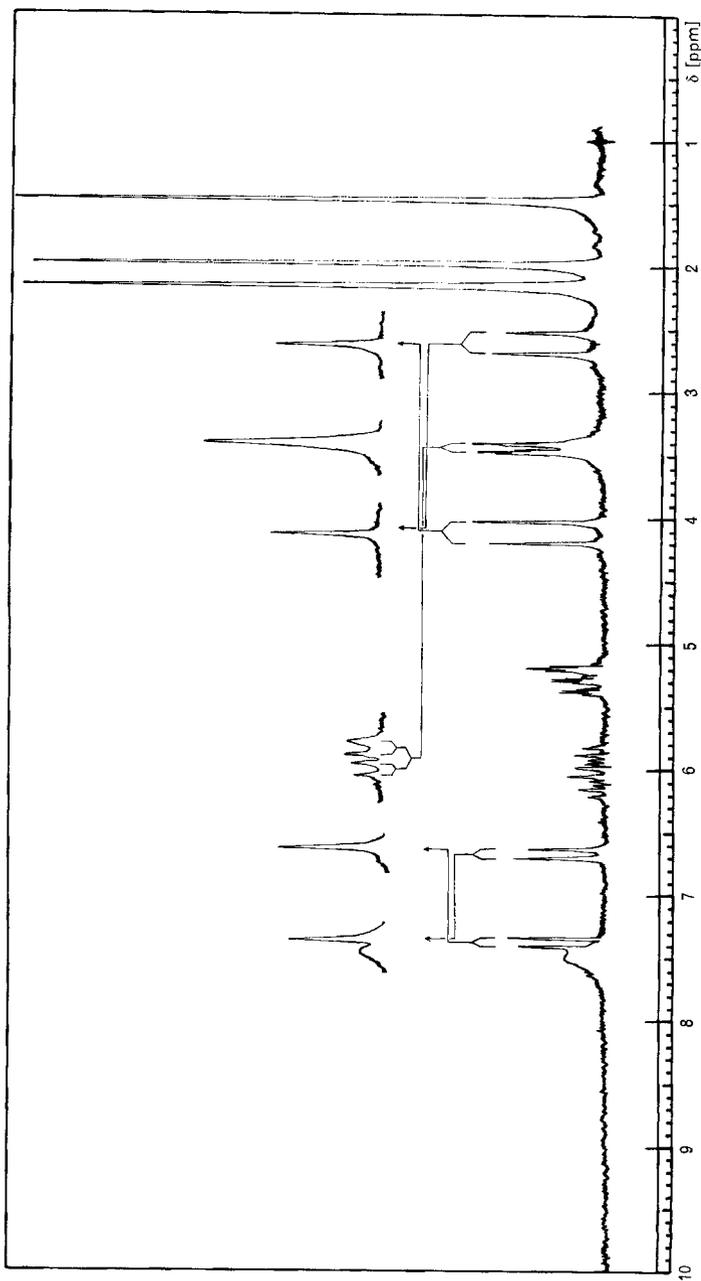
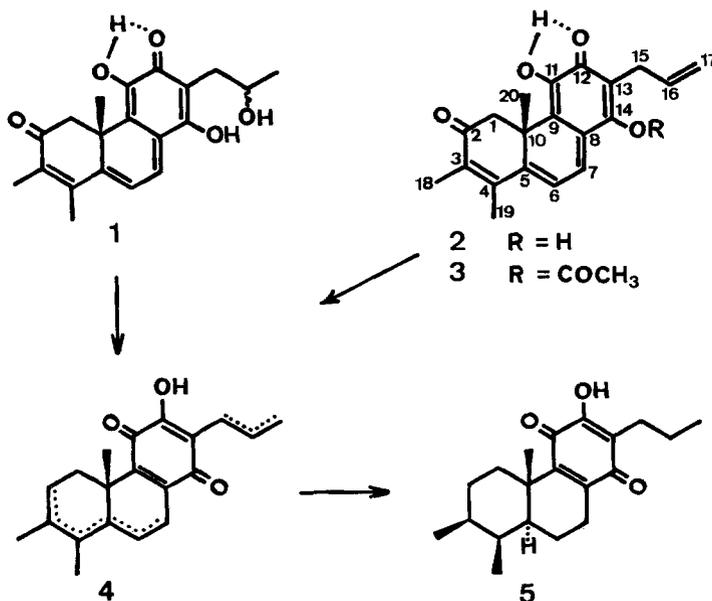


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Entkopplungsexperimente von Coleon F (2) in CDCl_3

Schema



Clemmensen-Reduktion von Coleon F mit anschliessender katalytischer Reduktion des sehr labilen Zwischenproduktes 4 und Oxydation des entstandenen Hydrochinons gab das Benzochinon 5, das mit dem aus Coleon E gewonnenen Produkt [1] identisch war.

Damit ist Struktur 2 für Coleon F bewiesen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.434.71) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Es gelten die in früheren Arbeiten gemachten Angaben.

Isolierung. Benutzt wurden lufttrockene Blätter der in [1] genannten Spezies und früher gewonnene Coleon F-reiche Fraktionen. Aus 600 g Blättern von *C. barbatus* (Benth.) Agnew wurden analog zu [1] 127 mg kristallisiertes 1 (0,21⁰/₀₀) und 95 mg nicht kristallisierte Mutterlauge erhalten²⁾. Die Coleon F-Zone (76 mg) war laut DC. (SiO₂, CHCl₃/CH₃OH 99:1) noch ein Gemisch. Reinigung an SiO₂/Celite (Säule 20 × 3,7 cm, nass gefüllt) mit CHCl₃/CH₃OH 99:1. Aus der rasch laufenden, tiefroten Hauptzone erhielt man aus Toluol 28 mg amorphes, jedoch dünn-schicht-reines Coleon F, das jetzt aus CHCl₃/Hexan kristallisiert werden konnte (19 mg); schwarze, kantige Nadeln. Coleon F dimerisierte bei längerem Stehen in Äther/Aceton bei -25° zu einem roten Farbstoff, der sich viel polarer verhielt; Mol.-Gew. ca. 560 (osmometrisch in 2-Propanol); in NMR.-Spektren sind noch alle Methyl- und Allylsignale, jedoch verdoppelt vorhanden.

Eigenschaften. Smp. 170-172° (Zers.); laut DC. ist nach Schmelzen noch teilweise Coleon F vorhanden. Rf auf SiO₂ (Hexan/Aceton 5:2) = 0,21; (Benzol/Äther 4:1) = 0,29; (CHCl₃/CH₃OH 99:1) = 0,41. Schmutziggürne, instabile Lösung in wässriger Phase; FeCl₃-Reaktion braungrün. IR. (CHCl₃): 3460, 3350, 3015, 2940, 1662, 1656, 1590, ~1582, ~1576, ~1565, 1508, 1437, 1398,

²⁾ Es handelt sich demnach um eine farbstoffarme Sendung.

1371, 1324, 1041, 1024, 928, 853 cm^{-1} . $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}}$ 280 (4,20), 336–440 (4,16) nm (log ϵ); λ_{min} 245 (3,84), 335 (3,19). NMR. (CDCl_3): 1,47 (s, C(20)– CH_3 an C(10)), 1,98 (s, C(18)– CH_3 an C(3)), 2,16 (s, C(19)– CH_3 an C(4)), 2,61 und 4,10 (je d , $J_{\text{gem}} = 17$ Hz, CH_2 an C(1)), 3,42 (d mit Feinstruktur, $J = 6$ Hz, CH_2 an C(15)), 5,4–5,1 (m , $=\text{CH}_2$ an C(17)), 6,2–5,8 (m , $=\text{CH}$ an C(16)), 6,65 und 7,36 (je d , $J_{\text{vic}} = 6,5$ Hz, 2H an C(6) und C(7)), 7,5 (breites s, 2 phenol. OH).

CD. (Dioxan): 264 (–14,9), 285 (–4,60), 302 (–15,1), 341 (0), 420–430 (+8,61) nm ($\Delta\epsilon$); $c = 0,0842$ mg/ml, $d = 0,5$ cm, $T = 22^\circ$.

Acetat 3. 3 mg Coleon F in 2 ml Essigsäureanhydrid + wenig wasserfreies Na-Acetat wurden während 1,5 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Verdünnen mit Äther, Waschen mit Wasser, Eindampfen im Hochvakuum und Säulenchromatographie an SiO_2 mit Benzol/Äther 8:1 wurde aus der rasch laufenden, weinroten Zone 2,6 mg Monoacetat **3** erhalten. Analog aus 56,7 mg nicht kristallisierter Coleon F-Mutterlauge 14,3 mg. Nach Umkristallisation aus CHCl_3 /Hexan erhielt man 11,9 mg drusenförmige, weinrote Kristalle, Smp. 92–94°, Phenoltest (FeCl_3) noch positiv. MS. nicht interpretierbar. IR. (CHCl_3): 3360, 3010, 2935, 1773, 1660, 1606, 1583, 1500, 1430, 1400, 1370, 1344, 1330, 1280, 1186, 1127, 1039, 1018, 984, 920, 843 cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): 1,50 (s, C(20)– CH_3 an C(10)), 1,98 (s, C(18)– CH_3 an C(3)), 2,14 (s, C(19)– CH_3 an C(4)), 2,36 (s, arom. Acetat), 2,60 und 4,10 (je d , $J_{\text{gem}} = 17$ Hz, CH_2 an C(1)), 3,12 (d mit Feinstruktur, $J = 6$ Hz, CH_2 an C(15)), 5,2–4,9 (m mit Feinstruktur, $=\text{CH}_2$ an C(17)), 6,0–5,6 (m , $=\text{CH}$ an C(16)), 6,64 und 6,88 (je d , $J_{\text{vic}} = 6,5$ Hz, 2H an C(6) und C(7)), 7,43 (s, chl. OH an C(11)). $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}}$ 246 (3,94), ~ 253 (3,91), ~ 282 (4,09), 289 (4,11), 431 (4,09), ~ 480 (4,04) nm (log ϵ); λ_{min} 232 (3,89), 264 (3,87), 333 (3,11).

Clemmensen-Reduktion: 5 mg Coleon F in 10 ml Toluol wurden mit 200 mg frisch hergestelltem Zn-Amalgam und 4 ml 25proz. HCl analog der Vorschrift in [1] reduziert. Das nach Chromatographie an SiO_2 (Benzol) erhaltene gelbe, instabile Zwischenprodukt **4** wurde unverzüglich katalytisch hydriert. Nach Reinigung an einer SiO_2 -Dünnschichtplatte (Benzol) – während der Aufarbeitung oxydiert sich das Hydrochinon zum Chinon **5** – erhielten wir aus der gelben, im UV.³⁵⁰ braunen Hauptzone 1,3 mg Benzochinon **5**, ein strukturisomeres Royleanon; Eigenschaften: gelbes Öl, in alkalischer Lösung violett; Rf auf SiO_2 (Benzol) = 0,55 (der Fleck auf der DC.-Platte färbt sich mit NH_3 -Dämpfen violett); IR. (CHCl_3 ; in Klammer die entsprechenden Daten der Verbindung aus Coleon E [1]): 3400 (3390), 2965 (2960), 2930 (2930), 2875 (2870), 1682 (1682), ~ 1656 (~ 1656), 1640 (1636), 1610 (1607), 1458 (1455), 1393 (1392), 1374 (1372), 1355 (1353), 1290 (1289), 1250 (1247), 1157 (1154), 1094 (1092), 979 (977), 908 (905) cm^{-1} . $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}}$ 271 (4,11), ~ 280 (4,09), 395–410 (2,7) nm (log ϵ); λ_{min} 233 (3,3), ca. 360 (2,3). Werte der Verbindung **5** aus Coleon E [1]: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}}$ 272 (4,13), ~ 279 (4,11), 397–412 (2,72); λ_{min} 237 (3,41), ca. 330 (2,38). CD. (Dioxan; in Klammer Vergleichswerte mit **5** aus Coleon E³): 264/+ (265/+), 275/+, Tal (276/+, Tal), 285/+ (286/+), ~ 340 –350/+ (~ 340 –350/+), 378/0 (373/0), 410–420/– (410/420/–).

LITERATURVERZEICHNIS

[1] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 55, 1994 (1972).

³) Neue, gegenüber [1] leicht abweichende Werte, wegen Verwendung einer Xenon-Hochdrucklampe als Lichtquelle.