

Abietospiran, das Triterpen der Weißtannenrinde (*Abies alba*)

Von Wolfgang Steglich, Manfred Klaar, Lothar Zechlin und Hans Jürgen Hecht^[*]

Professor Alfred Treibs zum 80. Geburtstag gewidmet

Bei der Aufarbeitung von Fruchtkörpern des Baumpilzes *Hymenochaete mougeotii* isolierten wir kürzlich ein Triterpen, $C_{31}H_{48}O_4$, das sich durch eine IR-Bande (KBr) bei 1785 cm^{-1} auszeichnet^[1]. Eine erneute Untersuchung ergab, daß die Verbindung von anhaftenden Rindenstückchen der Weißtanne (*Abies alba* Mill.) stammt, auf denen sie einen kristallinen Belag bildet, der die silbergraue Färbung der Rinde bewirkt.

Durch Extraktion der Rindenoberfläche (Borke) mit Petrolether und Umkristallisieren aus Essigester kann das von uns Abietospiran genannte Triterpen (1) leicht rein erhalten werden (ca. 0.14 g/g Borke). Seine Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[2] bestimmt (Abb. 1).

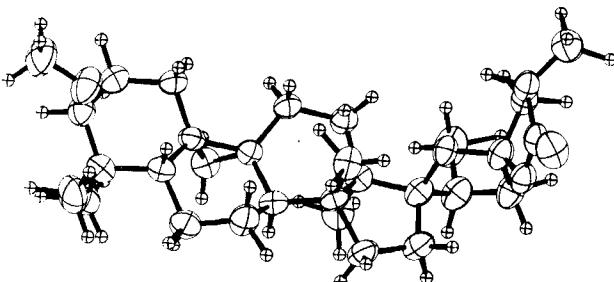
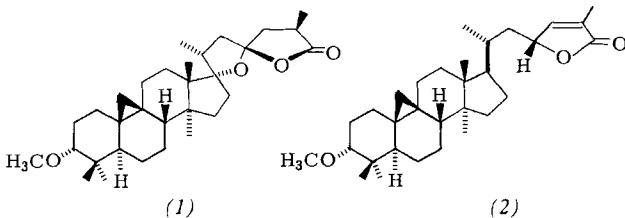


Abb. 1. Molekülstruktur des Abietospirans (der besseren Übersicht wegen wird das Enantiomer von Formel (1) wiedergegeben).

(1) ist nahe verwandt mit Cyclograndisolid (2) aus der Rinde von *Abies grandis*^[3], so daß wir (1) die gleiche absolute Konfiguration zuordnen. Ein 9(11)-Dehydrolanostan-Derivat wurde kürzlich aus Nadeln der Weißtanne isoliert^[4].



Isolierungsvorschrift

Aus 34.4 g Rindenoberfläche von *Abies alba*^[5] werden durch Soxhlet-Extraktion mit Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$, 2 d) 6.3 g Rohsubstanz gewonnen, die nach Umkristallisation aus Essigester 4.9 g (1) ergeben; $F_p = 219\text{--}221^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{589}^{22} = -16.8^\circ$ ($c = 0.68$ in CHCl_3); IR (KBr): 1785 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.34, 0.47$ (AB-System, $J = 4\text{ Hz}$, Cyclopropyl-H), $0.86, 0.92, 1.03, 1.17$ (jeweils s, $\text{C} - \text{CH}_3$), $1.01, 1.24$ (jeweils d, $J = 7\text{ Hz}$, $\text{CH} - \text{CH}_3$), 2.84 (br. s, Halbwertsbreite 5 Hz, 3-H), 3.33 (s, OCH_3).

Ein eingegangen am 27. Juni 1979 [Z 289]

[*] Prof. W. Steglich, Dr. M. Klaar, Dr. L. Zechlin

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

Dr. H. J. Hecht

Forschungsgruppe Röntgenstrukturanalyse Biologischer Makromoleküle der
Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[1] M. Klaar, W. Steglich, Chem. Ber. 110, 1063 (1977).

[2] (1) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $a = 3006.7(8)$, $b = 712.2(4)$, $c = 1293.4(5)$ pm, $Z = 4$. Es wurden 2485 unabhängige Reflexe im Bereich $2.5 \leq \theta \leq 65.0^\circ$ mit Ni-gefilterter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung auf einem STOE-Einkristalldiffraktometer gemessen, $R = 3.9\%$ bezogen auf 2410 Reflexe mit $I \geq 2\sigma$. Details der Röntgen-Strukturanalyse: H. J. Hecht et al., noch unveröffentlicht.

[3] F. H. Allen, J. P. Kunitz, J. Trotter, N. D. Westcott, Tetrahedron Lett. 1971, 283.

[4] J.-C. Muller, G. Ourisson, Phytochemistry 13, 1615 (1974).

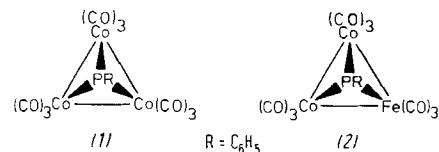
[5] Abgestorbene Tanne aus Sinzing bei Regensburg. (1) ließ sich auch aus lebenden Tannen isolieren. Wir danken Prof. Dr. A. Bresinsky für die Beschaffung der Rinden.

Experimente zur HOMO-LUMO-Natur von Metall-Metall-Bindungen^[**]

Von Harald Beurich, Thomas Madach, Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp^[†]

Professor Lawrence F. Dahl gewidmet

Ergebnisse bindungstheoretischer Untersuchungen der Metall-Metall-Wechselwirkung reichen von der Vorhersage höchster Bindungsenergien^[1] bis zur Feststellung des Fehlens einer direkten Bindung^[2]. Die Nachprüfung solcher Aussagen ist oft ebenso schwierig wie die kritische Einschätzung der verwendeten Berechnungsverfahren^[3]. Experimentelle Untersuchungen blieben zumeist auf einzelne Messungen an individuellen Verbindungen beschränkt^[3]. Die Synthese des phosphorverbrückten Dreikernclusters (2)^[4] hat es jetzt möglich gemacht, die Ergebnisse verschiedener Meßmethoden für (1)^[5] und (2) zu vergleichen.



Der Cluster (1) enthält ein Elektron mehr, als die 18-Elektronen-Regel erfordert. Nach Ersatz eines Cobaltatoms durch Eisen haben hingegen in (2) alle Metallatome abgeschlossene Elektronenschalen. Die Natur des überschüssigen, ungepaarten Elektrons im HOMO von (1) wird durch den kristallographischen Vergleich^[6] von (1) und (2) deutlich: es ist antibindend bezüglich der Metall-Metall-Wechselwirkungen. Denn wie bei den entsprechenden Komplexen mit Schwefelatomen als Brückenzugliganden^[7] sind in (2) die Metall-Metall-Abstände bei praktisch gleicher Molekülgeometrie um ca. 10 pm kürzer als in (1) (vgl. Abbildung 1).

Diese Aussage wird ergänzt durch das Redoxverhalten der beiden Cluster. Als chemisch sowie elektrochemisch reversible Vorgänge lassen sich nur die Oxidation von (1) zum Monokation und die Reduktion von (2) zum Monoanion beobachten. Weitergehende Oxidationsversuche führen zur Zerstörung der Komplexe. Dies bedeutet, daß die Besetzung des ersten antibindenden Niveaus (d. h. des HOMO in (1) und des LUMO in (2)) keinen Zerfall bewirkt, wohl aber die Entleerung des obersten bindenden Niveaus (d. h. des HOMO in (1)⁺ und (2)). Da Metall-Metall-Einfachbindungen zu den schwächsten Bindungen gehören^[3], erscheint es plausibel, den HOMOs in (1)⁺ und (2) im wesentlichen bindende Metall-Metall-Wechselwirkungen zuzuordnen.

[†] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H. Beurich, Dipl.-Chem. T. Madach, Dipl.-Chem. F. Richter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Dem hiesigen Institut für Physikalische Chemie danken wir für die Möglichkeit zu ESR-Messungen.

Die ESR-Spektren (Abb. 2) geben zusätzliche Auskunft über die ersten antibindenden MOs von (1) und (2). Das 22-Linien-Muster für (1) zeigt die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit allen drei Cobaltatomen, das 15-Linien-Muster für (2)² die entsprechende mit den zwei Cobaltatomen^[8]. Die gute Übereinstimmung der HFS-Konstanten bestätigt die Ähnlichkeit der beiden HOMOs. Der wichtigste Befund ist aber in beiden Fällen das Fehlen einer Kopplung mit dem Phosphoratom. Die Auflösung der ESR-Spektren ist so, daß diese Kopplung kleiner als 1–2 Gauss sein muß,

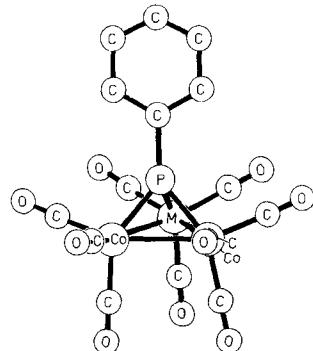


Abb. 1. Molekülstruktur der Cluster (1) ($M=Co$) und (2) ($M=Fe$). Wichtigste Bindungslängen in (1): $Co-Co=271.2(3)$, $271.4(3)$ und $272.5(2)$, $Co-P=212.3(4)$, $212.7(4)$ und $213.4(3)$; in (2): $Co-Co=263.2(2)$, $Fe-Fe=262.1(2)$ bzw. $261.6(2)$, $Co-P=212.0(2)$ bzw. $212.2(2)$, $Fe-P=216.2(3)$ pm.

um unentdeckt zu bleiben. Damit ist experimentell nachgewiesen, daß das HOMO von (1) und das LUMO von (2) praktisch ausschließlich Metall-d-Orbital-Kombinationen sind. Diese auch von Dahl et al. für $SCo_3(CO)_9$ ^[9] abgeleitete Folgerung war dort nicht nachprüfbar, da das normale Schwefelatom keinen Kernspin hat.

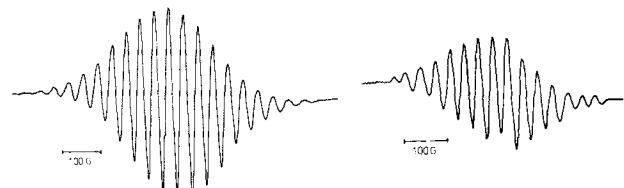


Abb. 2. ESR-Spektren von (1) und dem Anion von (2) in Heptan/Tetrahydrofuran. HFS-Konstanten 32.8(2) G für (1) und 29.1(2) G für (2)^[9].

Die Ergebnisse der kristallographischen, elektrochemischen und ESR-spektroskopischen Messungen sind konsistent. Sie bestätigen das qualitative Konzept der deutlichen energetischen Separation von Metall-Metall- und Metall-Ligand-Bindung. Die nachgewiesene HOMO-LUMO-Natur der Metall-Metall-Wechselwirkungen sollte die Ursache einer reichhaltigen und leicht zugänglichen Chemie von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen sein, die bisher kaum erforscht worden ist.

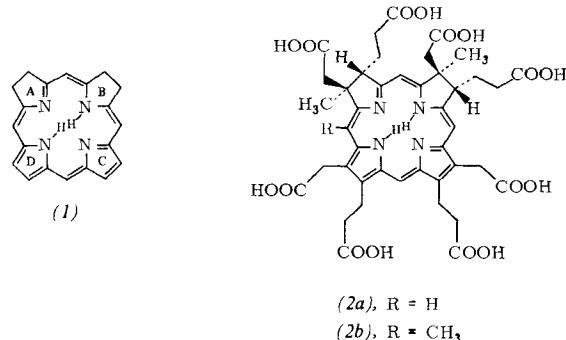
Eingegangen am 17. April 1979 [Z 283]

- [1] F. A. Cotton, C. B. Harris, Inorg. Chem. 6, 924 (1967).
- [2] M. Bénard, J. Am. Chem. Soc. 100, 7740 (1978).
- [3] Vgl. H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 403 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 379 (1978).
- [4] F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 166, C5 (1979); J. C. Burt, G. Schmid, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1385.
- [5] L. Markó, B. Markó, Inorg. Chim. Acta 14, L39 (1975).
- [6] (1): monoklin, C2/c, $Z=8$, $a=1408.8(3)$, $b=813.2(1)$, $c=3377.3(6)$ pm, $\beta=96.42(2)^\circ$; 2841 Reflexe, $R=0.073$. – (2): monoklin, P2₁/c, $Z=4$, $a=804.6(2)$, $b=3373.6(5)$, $c=809.5(1)$ pm, $\beta=119.91(2)^\circ$; 2566 Reflexe, $R=0.058$.
- [7] D. L. Stevenson, C. H. Wei, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 93, 6027 (1971).
- [8] Die Wechselwirkung mit dem Eisenatom, das keinen Kernspin hat, tritt bei dieser Messung nicht in Erscheinung.
- [9] C. E. Strouse, L. F. Dahl, Discuss. Faraday Soc. 47, 93 (1969).

Ein synthetischer Zugang zum Strukturtyp des Iso-bakteriochlorins^[**]

Von Franz-Peter Montforts, Silvio Ofner, Vittorio Rasetti, Albert Eschenmoser, Wolf-Dietrich Woggon, Keith Jones und Alan R. Battersby^[†]

Sirohydrochlorin (2a)^[1,2], der erste porphinoide Naturstoff mit Isobakteriochlorin-Gerüst (1), ist 1973 von Siegel et al.^[1] aus sulfit-reduzierendem *E. coli* isoliert worden, wo ein Eisenkomplex von (2a) als Coenzym der Sulfit-Reduktase fungiert. (2a)^[1,3] und sein 20-Methyl-Derivat (2b)^[2c,4] können in den Biosyntheseweg zu Vitamin B₁₂ eingeschleust werden; dies hat die definitive Strukturzuordnung von Sirohydrochlorin (2a) ermöglicht und die Erforschung der Biosynthese von Vitamin B₁₂ in eine neue und unerwartete Richtung gelehrt.



Die Chemie der Isobakteriochlorine ist noch weitgehend unbekannt. Zwar ist „ein Octaethylchlorinat“ durch Reduktion von Eisen(II)-octaethylchlorinat^[5] oder -porphinat^[5a] mit Natrium in Isoamylalkohol gewonnen worden^[6], doch fehlten bisher Wege zur gezielten Synthese dieses Verbindungstyps^[7]. Hier berichten wir über einen solchen Weg (Schema 1).

Das Prinzip der Synthese besteht in der Vereinigung einer corrinoiden A/B-Komponente des Typs (6) oder (7) mit einem porphinoiden C/D-Partner des Typs (9). Die Komponenten (6) und (7) sind in Anlehnung an corrinsynthetische Methoden^[8] aus dem bicyclischen Thiolactam (3)^[8b,c] zugänglich, und (9) läßt sich durch Bromierung des Tetramethyl-dipyrrromethens (8)^[9] oder der entsprechenden Dipyrrromethan- α,α' -dicarbonsäure^[10] gewinnen. Eine basekatalysierte Kupplung (6) + (9) \rightarrow (10) war weder direkt noch unter Vermittlung koordinativ „weicher“ Metall-Ionen wie Zink(II) oder Nickel(II) möglich. Die Kondensation gelingt aber in Gegenwart von Palladium(II)-acetat, das einen offenbar ausschlaggebenden Templateffekt im Kondensations-schritt auszuüben vermag^[11]. Es entsteht ein Gemisch der Palladiumkomplexe (10) und (12). Der *seco*-Komplex (10) ist glatt zum Palladium(II)-isobakteriochlorinat (12) cyclisierbar; die Base dient zur Freisetzung der exocyclischen Doppelbindung am Ring A (vgl. z. B. ^[8,11]).

Aus dem Palladiumkomplex (12) lassen sich weder das Metall-Ion noch die chromophorgebundene [in (6) zwecks

[†] Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. F.-P. Montforts, dipl.-Naturwiss. V. Rasetti, dipl.-Chem. S. Ofner
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Prof. Dr. A. R. Battersby, Dr. W.-D. Woggon, K. Jones
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

[**] Die Arbeit in Zürich wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt und die Arbeit in Cambridge von der Nuffield Foundation sowie vom Science Research Council. W.-D. W. dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für ein Postdoktorats-Stipendium.