

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).

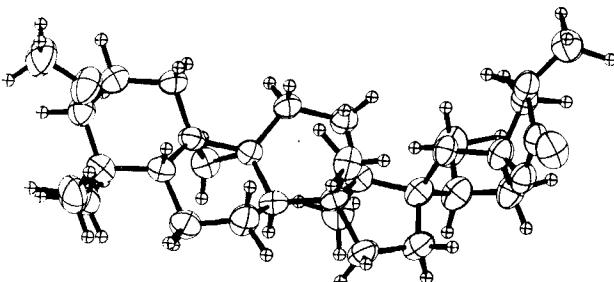
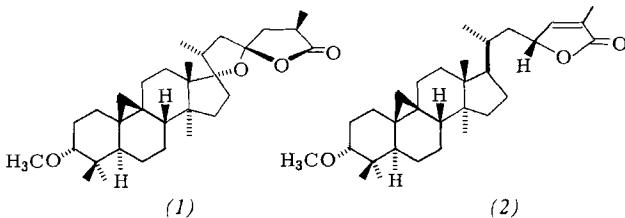


Abb. 1. Molekülstruktur des Abietospirans (der besseren Übersicht wegen wird das Enantiomer von Formel (1) wiedergegeben).

(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 (40–60 °C, 2 d) 6.3 g Rohsubstanz gewonnen, die nach Umkristallisation aus Essigester 4.9 g (1) ergeben; $F_p = 219\text{--}221\text{ }^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{589}^{22} = -16.8^\circ$ ($c = 0.68$ 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).

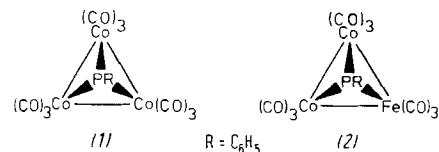
[5] Abgestorbene Tanne aus Sinzing bei Regensburg. (1) ließ sich auch aus lebenden Tannen isolieren. Wir danken Prof. Dr. A. Bresinsky für die Beschaffung der Rinden.

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.