

Abb. 2. CD-Kurven von Crinipellin B **2a** (—), Hypnophilin **4** (-----) und *ent*-3 β -Hydroxy-5 α -androstan-17-on **5** (-·-·). $[\theta] = \epsilon_L - \epsilon_K$.

durch Vergleich der CD-Kurven mit denen von Vergleichssubstanzen die absolute Konfiguration abzuleiten (Abb. 2). Die CD-Kurve von Crinipellin B zeigt einen negativen Cotton-Effekt bei 290 nm, in Einklang mit dem CD-Spektrum von *ent*-3 β -Hydroxy-5 α -androstan-17-on **5**^[8]. Nimmt man an, daß der Verlauf der CD-Kurven in erster Näherung durch die unmittelbare Umgebung der CO-Gruppen bestimmt wird, so ergibt sich für Crinipellin B die in Formel **2a** wiedergegebene Konfiguration. Sie wird durch Vergleich mit dem CD-Spektrum von Hypnophilin **4**^[9] gestützt, dessen Kurvenverlauf qualitativ mit dem von **2a** übereinstimmt.

Sesquiterpene mit Triquinangerüst haben in den letzten Jahren als biologisch aktive Naturstoffe die besondere Aufmerksamkeit der Synthetiker gefunden^[13]. Die Entdeckung der Crinipelline als erste Tetraquinane vom Diterpenoidtyp lehrt, daß die Variationsmöglichkeiten cyclopentanoider Naturstoffe noch nicht erschöpft sind.

Biogenetisch folgen die Crinipelline dem gleichen Cyclisierungstyp wie die aus einem Moos^[10] und aus Meeresorganismen^[11] isolierten Dolabellane. Allerdings schließt sich bei den Crinipellinen noch eine Methylgruppen-Wanderung^[12] an; das entstehende Carbokation stabilisiert sich unter Bildung des Tetraquinan-Systems.

Eingegangen am 14. Februar,
in veränderter Fassung am 13. Mai 1985 [Z 1169]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 97294-60-5 / **1b:** 97315-00-9 / **2a:** 97294-61-6 / **2b:** 97294-62-7 / **3:** 97294-63-8.

- [1] J. Kupka, T. Anke, F. Oberwinkler, G. Schramm, W. Steglich, *J. Antibiot.* 32 (1979) 130.
- [2] Crinipellin A **1a**: $F_p = 148^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -168$ ($c=0.35$, CHCl_3). CD (MeOH): $[\theta]_{375} = -6450$, $[\theta]_{367} = -8240$, $[\theta]_{304} = -24720$, $[\theta]_{263} = 0$, $[\theta]_{255} = +1430$, $[\theta]_{222} = +11700$. UV (MeOH): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 235$ nm (3.74). IR (KBr): 3560, 3465, 1740, 1730 (sh), 1640 cm^{-1} . MS (DE, 180°C , 70 eV): m/z 330.1834 (M^+ , 34.3%), ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 330.1831, 302 (13.9), 259 (24.3), 241 (6.7), 189 (100). - **1b**: $F_p = 107^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -136$ ($c=0.66$, Essigester). - Crinipellin B **2a**: $F_p = 150-151^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -118.5$ ($c=0.27$, CHCl_3). $[\theta]_{357} = -11530$, $[\theta]_{325} = -4400$, $[\theta]_{299} = -13190$, $[\theta]_{267} = -3640$, $[\theta]_{243} = -18650$, $[\theta]_{229} = +21840$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Auswahl): $\delta = 1.08$ (s, 20- CH_3), 1.31 (s, 19- CH_3), 4.73 (s, 8-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Auswahl): $\delta = 10.31$ (Qd, $J=127/5$ Hz, C-20), 21.37 (Qd, 129/5 Hz, C-19), 79.80 (Dq, 143.5/4 Hz, C-8), 217.44 (dq, 8/3.5 Hz, C-9). - **2b**: Öl. $[\alpha]_D = -63.9$

($c = 1.86$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , Auswahl): $\delta = 1.35$ (s, 19- CH_3), 2.37 (ddddd, $J=12.8/7.2/2.2/1.2/0.8$ Hz, 2-H), 3.26 (ddd, 0.8/0.8/0.5 Hz, 5-H), 4.30 (s, 4-H), 4.80 (s, 8-H), 5.13 (dddd, $J=2.2/1.2/0.8/0.6$ Hz, 18-H_a), 5.22 (ddd, 1.2/1.2/0.6 Hz, 18-H_b). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , Auswahl): $\delta = 21.15$ (Qd, $J=128/6$ Hz, C-19), 44.32 (m, C-7), 47.10 (Dm, 135 Hz, C-2), 60.19 (Ddd, 186/5.5/3 Hz, C-5), 74.15 (Dm, 150 Hz, C-4), 80.34 (m, C-6), 81.21 (Dq, 142/5.5 Hz, C-8), 115.80 (Tdd, 157/3/2.5 Hz, C-18), 155.46 (m, C-3), 220.46 (dq, 8/4 Hz, C-9). MS: m/z 332.1979 (M^+ , 27.9%, ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 332.1988). - **3**: $F_p = 182^\circ\text{C}$. $[\alpha]_D = -84.3$ ($c = 1.06$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CD}_3\text{OD}$, Auswahl): $\delta = 0.95$ (d, $J = 7.5$ Hz, 18- CH_3), 1.90 (m, 3-H), 2.16 (ddd, 13.5/7.0/7.0 Hz, 2-H), 3.28 (br. s, 5-H), 3.92 (d, 6 Hz, 4-H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CD}_3\text{OD}$, Auswahl): $\delta = 9.73$ (Qd, $J=126/5$ Hz, C-18), 39.03 (Dm, 148 Hz, C-4), 80.04 (m, C-6). MS: m/z 334.2151 (M^+ , 37.1%, ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ 334.2144).

[3] G. Mellow, P. G. Mantle, T. C. Feline, *Phytochemistry* 13 (1973) 2717.

[4] W. Steglich, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 1233; B. M. Giannetti, W. Steglich, J. Heim, T. Anke, unveröffentlicht.

[5] F. W. Commer, F. McCapra, I. H. Qureshi, J. Trotter, A. I. Scott, *Tetrahedron* 23 (1967) 4761.

[6] **2a**: P_2 , $a = 756.3(1)$, $b = 766.6(1)$, $c = 1482.2(2)$ pm, $\beta = 92.06(1)^\circ$, $V = 858.8 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{her}} = 1.28$ g/cm³, $Z = 2$. Direkte Methoden (SHELXTL), 2160 Reflexe, $R = 0.048$, $R_w = 0.039$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51231, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] E. Fujita, Y. Nagao, *Bioorg. Chem.* 6 (1977) 287; vgl. auch T. Anke, W. H. Watson, B. M. Giannetti, W. Steglich, *J. Antibiot.* 34 (1981) 1271.

[8] Das CD-Spektrum von **5** in Abb. 2 wurde unter Verwendung des CD-Spektrums von 3 β -Hydroxy-5 α -androstan-17-on gezeichnet; siehe P. Crabbé: *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, Holden-Day, San Francisco 1965, S. 21.

[9] Das CD-Spektrum von **4** stimmt gut mit dem von Complicatsäure [3] überein, deren absolute Konfiguration durch Korrelation mit Hirsutsäure [5] gesichert ist.

[10] A. Matsuo, K. Uohama, S. Hayashi, J. D. Conolly, *Chem. Lett.* 1984, 599.

[11] Übersicht: D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.* 1 (1984) 251.

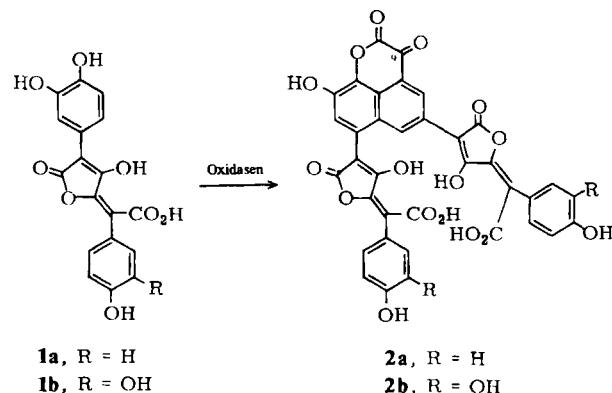
[12] Diterpenoide mit dieser Gerüstmodifikation sind bekannt: B. F. Bowden, J. C. Braekman, J. C. Coll, S. J. Mitchell, *Aust. J. Chem.* 33 (1980) 927; M. Kobayashi, B. W. Son, T. Fujiwara, Y. Kyogoku, I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5543.

[13] Vgl. L. P. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1.

Ein einfacher Zugang zum Naphtho[1,8-*bc*]pyrandion-System**

Von Wolfgang Steglich*, Hans-Theo Huppertz und Bert Steffan

Die Röhrlingsfarbstoffe Badion **A** **2a** und **B** **2b** haben eine Naphtho[1,8-*bc*]pyrandion-Teilstruktur^[1], die im Pilz durch oxidative Dimerisierung der Pulvinsäuren **1a** bzw. **1b** gebildet werden dürfte. Dabei ist ein Biosyntheseweg

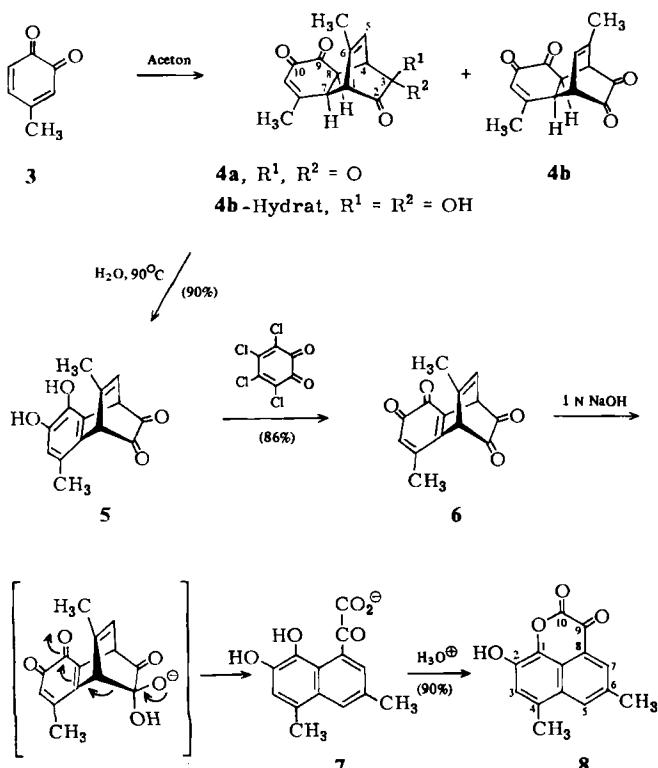


[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. H.-T. Huppertz, Dr. B. Steffan
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Pilzfarbstoffe, 47. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 46. Mitteilung: B. Fugmann, B. Steffan, W. Steglich, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3575.

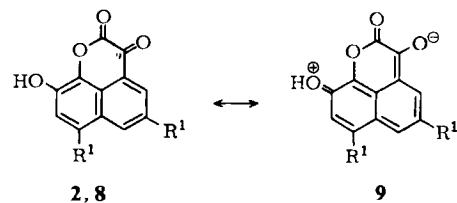
denkbar, der über die Diels-Alder-Dimerisierung einer 1,2-Benzochinon-Zwischenstufe verläuft.

Um diese Idee experimentell zu überprüfen, haben wir die baseinduzierte Fragmentierung der Modellverbindung **6** untersucht, die aus 4-Methyl-1,2-benzochinon **3** nach Horner und Dürckheimer^[2] zugänglich ist. Dabei fanden wir, daß die Dimerisierung von **3**^[2,3] in Aceton ein 7:3-Gemisch der Regioisomere **4a** und **4b** liefert; **4a** läßt sich als stabiles Hydrat^[4,5] durch Kristallisation aus Aceton/Ether in 36% Ausbeute abtrennen. Isomerisierung zum Diol **5**^[2,5] und anschließende Oxidation mit Tetrachlor-1,2-benzochinon^[6] ergeben das einheitliche Tetraketon **6**^[5]. Suspandierte man **6** in 1 N NaOH, so geht es in wenigen Minuten unter Bildung des Anions **7** in Lösung. Nach Ansäuern erhält man das dunkelrote Naphtho[1,8-*bc*]pyrandion **8** in 90% Ausbeute. Die Bildung des Naphthalin-Systems ist mit der angegebenen Fragmentierung vereinbar.



Die spektroskopischen Daten von **8**^[5] stimmen gut mit denen der Badione **2**^[1] überein. Die ungewöhnlich hohe Lage des NMR-Signals ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) von C-9 in Badion A ($\delta = 173.03$) und in **8** (172.76) dürfte auf einen hohen An-

teil der dipolaren Grenzstruktur **9** am Grundzustand zurückzuführen sein. **8** löst sich in wässrigen Laugen als Monoanion mit blauer Farbe. Nach einiger Zeit tritt Ringöffnung zu **7** ein, wobei die Farbe der Lösung in Grün übergeht.



Die Umwandlung von **3** in **8** kann als Modell für die Biosynthese der Badione angesehen werden. Sie eröffnet einen einfachen Zugang zu den bisher kaum bekannten Naphtho[1,8-*bc*]pyrandionen^[7].

Eingegangen am 14. Februar,
in veränderter Fassung am 24. Mai 1985 [Z 1170]

- [1] B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 445. Zur Isolierung eines weiteren Naturstoffs mit dieser Teilstruktur vgl. W. A. Ayer, Y. Hoyano, I. van Altena, Y. Hiratsuka, *Rev. Latinoam. Quim.* 1982, 84.
- [2] L. Horner, W. Dürckheimer, *Z. Naturforsch. B* 14 (1959) 742. Über die Regioselektivität der Dimerisierung von **3** werden keine näheren Angaben gemacht.
- [3] R. Willstätter, F. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 2171.
- [4] Die Struktur von **4a**-Hydrat wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert: W. H. Watson, persönliche Mitteilung. Die Bildung des Hydrats dürfte auf Wasserspuren im Lösungsmittel zurückzuführen sein. Zur *endo-cis*-Ringverknüpfung der 1,2-Benzochinon-Dimere vgl. L. Horner, W. Dürckheimer, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1219.
- [5] **4a**-Hydrat: hellgelbe Nadeln, $F_p = 128\text{--}130^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1.91$ (d, $J = 1.8$ Hz, 6-CH₃), 2.28 (br. s, 12-CH₃), 3.49 (dd, $J = 8.8, 2.8$ Hz, 8-H), 3.58 (br. d, $J = 8.8$ Hz, 7-H), 3.71 (dd, $J = 1.8, 1.8$ Hz, 1-H), 3.98 (dd, $J = 6.4, 2.8$ Hz, 4-H), 6.16 (ddq, $J = 6.4, 1.8, 1.8$ Hz, 5-H), 6.57 (dq, $J = 1, 1$ Hz, 11-H). – **5**, goldgelbes Harz. – **6**, dunkelrote Nadeln, F_p ab 225°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.10$ (d, $J = 1.8$ Hz, 6-CH₃), 2.20 (d, $J = 1.0$ Hz, 12-CH₃), 4.42 (d, $J = 1.8$ Hz, 1-H), 4.54 (d, $J = 6.4$ Hz, 4-H), 6.30 (q, $J = 1.0$ Hz, 11-H), 6.45 (ddq, $J = 6.4, 1.8, 1.8$ Hz, 5-H). – **8**, dunkelrote Mikrokristalle, $F_p = 244\text{--}248^\circ\text{C}$; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 275, 360, 458$ nm; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.54$ (br. s, 6-CH₃), 2.59 (d, $J = 0.8$ Hz, 4-CH₃), 7.14 (q, $J = 0.8$ Hz, 3-H), 8.10 (br. d, $J = 1.5$ Hz, 5-H), 8.18 (br. s, $J = 1.5$ Hz, 7-H), 10.62 (br., OH); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 18.00$ (Qd, $J = 127.4, 5.3$ Hz, 4-CH₃), 20.84 (Qt, $J = 127.4, 4.5$ Hz, 6-CH₃), 120.51 (t, $J = 6.6$ Hz, C-8a), 120.99 (Dq, $J = 158.4, 5$ Hz, C-3), 125.57 (s, C-8), 126.54 (m, C-6), 129.51 (Ddq, $J = 164, 7.2, 4$ Hz, C-7), 129.64 (d, $J = 7.0$ Hz, C-1), 132.52 (dq, $J = 5, 4$ Hz, C-4), 132.61 (Ddq, $J = 164, 6.9, 4$ Hz, C-5), 133.69 (m, C-4a), 142.33 (br. s, C-2), 154.37 (s, C-10), 172.76 (d, $J = 4.4$ Hz, C-9); MS: $m/z = 242.0575$ (10%, M^+ , ber. für $C_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 242.0579), 214 (100), 186 (6), 158 (49), 130 (14), 115 (29).
- [6] L. Horner, W. Dürckheimer, *Z. Naturforsch. B* 14 (1959) 741.
- [7] A. B. Neill, E. D. Amstutz, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3687, erhielten bei der Umsetzung von 1,5-Naphthalindiol mit Cyanameisensäure-ethylester in Spuren eine Substanz, der eine Naphtho[1,8-*bc*]pyrandion-Struktur zu geschrieben wird.