

REFERENCES

- [1] *A. Eisenstadt*, Tetrahedron Letters 1974, 2353.
 [2] *E. Vedejs, M. F. Salomon & P. D. Weeks*, J. Amer. chem. Soc. 95, 6770 (1973).
 [3] *J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttle & G. Schröder*, Chem. Ber. 100, 3538 (1967); *G. Schröder & J. F. M. Oth*, Angew. Chem. 79, 458 (1976) and private communication.
 [4] *C. B. Chapleo & A. S. Dreiding*, Helv. 57, 2420 (1974).
 [5] *I. A. McDonald & A. S. Dreiding*, Helv. 56, 2523 (1973).
 [6] *E. Wenkert & J. E. Yoder*, J. org. Chemistry 35, 2986 (1970).
 [7] *B. Föhlich, V. Duhek, I. Graessle, B. Novotny, E. Schupp, G. Schwaiger & E. Widmann*, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1839.
 [8] *I. A. McDonald, A. S. Dreiding, H.-M. Hutmacher & H. Musso*, Helv. 56, 1385 (1973).
 [9] *C. B. Chapleo & A. S. Dreiding*, Helv. 57, 1259 (1974).
 [10] *K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones & B. C. L. Weedon*, J. chem. Soc. 1949, 39.

81. Rastronole A, B, C, D, E, F, G und H; eine Gruppe multi-oxygenierter Diterpenbitterstoffe der *ent*-Kauran-Reihe aus *Englerastrum scandens* ALSTON

von **Kyosuke Nomoto, Peter Rüedi** und **Conrad Hans Eugster**

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

Herrn Prof. Dr. *Tsunematsu Takemoto*, Tohoku Universität, Sendai, Japan, gewidmet

(4. II. 76)

Rastronols A, B, C, D, E, F, G, and H, a group of multioxygenated bitter principles with *ent*-kaur-16-en-15-one structure from *Englerastrum scandens* ALSTON (*Labiatae*). – Summary. We have isolated from the leaves of *Englerastrum scandens* from Kenya eight new, highly oxygenated *ent*-kaur-16-en-15-ones named rastronol A, B, C, D, E, F, G, and H, and determined their structures mainly by spectroscopic techniques as **1**, **8**, **14**, **17**, **20**, **29**, **39**, and **51** respectively.

1. Einleitung. – Bei der Überprüfung von neuen ostafrikanischen Labiaten auf das Vorkommen von diterpenoiden Chinonen und Hydrochinonen¹⁾ fiel uns *Englerastrum scandens* ALSTON²⁾ wegen der intensiven Bitterkeit seiner Blätter und Zweige auf. Durch Digerieren von getrockneten Blättern und Zweigen mit Äther und Chromatographie des Extraktes an Kieselgel konnten acht einheitliche Stoffe isoliert und kristallisiert werden. Wir nennen sie *Rastronole* (vergleiche Tabelle 1 und *Schema 1*). Unsere Untersuchungen haben, wie nachfolgend abgeleitet wird, zu den in *Schema 1* aufgeführten Strukturen geführt. Davon sind die Paare **8** und **14**, **17** und **20** sowie **39** und **51** miteinander durch chemische Reaktionen verknüpft worden. Eine direkte Korrelation mit dem Grundkörper *ent*-Kauran oder einem seiner Derivate wurde

¹⁾ Colcone und Royleanone; vergleiche [1] und darin zitierte frühere Arbeiten.

²⁾ Früher *Coleus scandens* GÜRKE, eine perennierende, kriechende oder klimmende Staude mit fleischigen Blättern und Zweigen, ist in SO-Kenya (Nairobi, Embu, Machakos) an Flussrändern und felsigen Stellen des *Combretum*-Buschgebietes nicht häufig zu finden. Die Pflanze steht dem Genus *Plectranthus* nahe. Dr. *P. R. O. Bally*, Nairobi, hatte uns auf diese Pflanze aufmerksam gemacht. Sie wird in der Städtischen Sukkulentsammlung Zürich in Kultur gehalten.

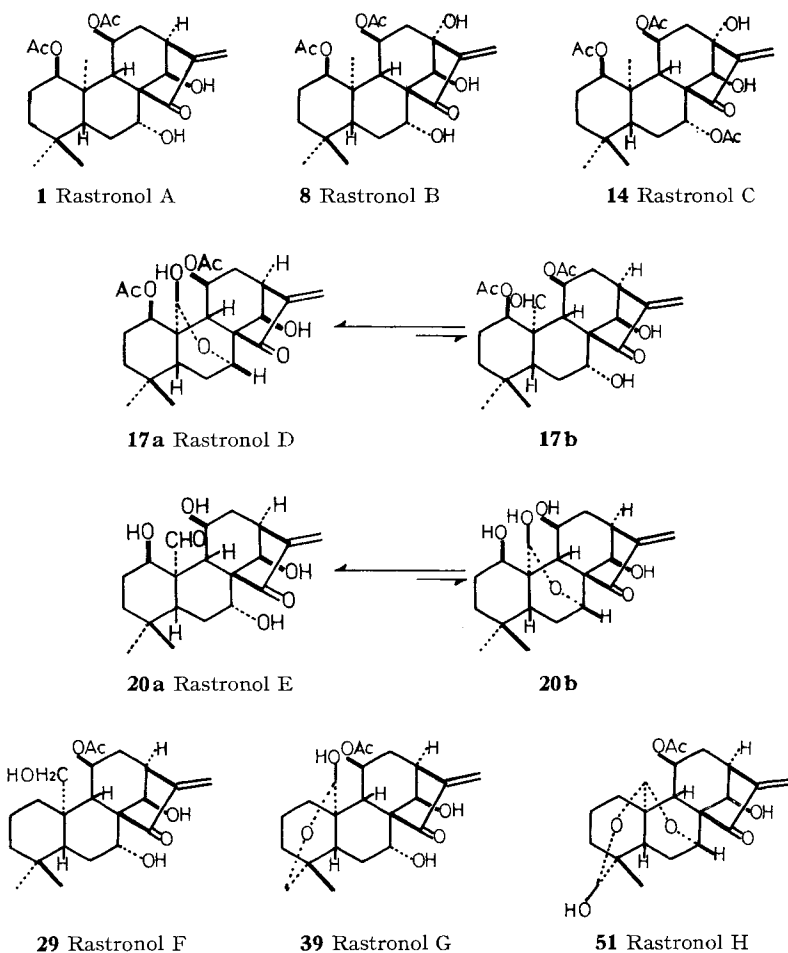
Tabelle 1. *Rastronole: Ausbeuten und Eigenschaften*

	Ausbeute ^{a)} g	Bitter- keit ^{b)}	Smp.[°]	[α] _D [°]	λ _{max} (log ε)	Summen- formel	Struk- tur
Rastronol A	1,4	++	208,2–209,7	– 92,6	234(3,95)	C ₂₄ H ₃₄ O ₇	1
Rastronol B	0,54	+++	228,9–230,4	– 89,5	229(3,87)	C ₂₄ H ₃₄ O ₈	8
Rastronol C	0,07	+	225,0–226,4	– 59,2	228(3,98)	C ₂₆ H ₃₆ O ₉	14
Rastronol D	0,9	++	198,1–199,2	– 80,5	233(3,95)	C ₂₄ H ₃₂ O ₈	17
Rastronol E	0,1	+	275,8–277,6	– 62,8	233(3,79)	C ₂₀ H ₂₈ O ₆	20
Rastronol F	0,12	++	202,4–202,7	– 112,9	235(3,93)	C ₂₂ H ₃₂ O ₆	29
Rastronol G	5,2	++++	228,4–228,9	– 146,0	235(3,93)	C ₂₂ H ₃₀ O ₇	39
Rastronol H	0,5	+++	173,5–174,5	– 77,2	231(3,93)	C ₂₂ H ₂₈ O ₇	51

a) Aus 1,5 kg getrockneten Blättern und Zweigen isolierte Reinsubstanz.

b) Relativer Vergleich

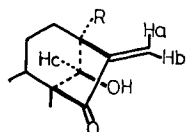
Schema 1



nicht ausgeführt, da sich die Zugehörigkeit zu dieser Diterpengruppe aus Spektren und chiroptischen Vergleichen ergab (vgl. Abschnitt 3).

Der erste Hinweis auf das Vorliegen von tetracyclischen Diterpenen der (Kaur-16-en-15-on)- oder (Phylloclad-16-en-15-on)-Gruppe wurde den Spektren entnommen. Typisch für das α,β -ungesättigte Fünfringcarbonylsystem ist die niedrige UV.-Absorption um 235 nm und IR.-Banden bei 1720/1648 cm^{-1} (Verbindung **51**) sowie die stark verschiedenen chemischen Verschiebungen der Signale der exocyclischen Methylidengruppe (vgl. z.B. analoge Beobachtungen an Enmein [2], Oridonin [3], Ponicidin [4], Umbrosin A und B [5]).

Ausgehend von der damit wahrscheinlich gemachten Teilstruktur wurden, wie im Abschnitt 2. begründet wird, die Strukturen aller Rastronole abgeleitet.

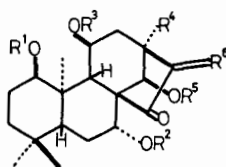


R = H (**1**, **17**, **20**, **29**, **39**, **51**)
= HO (**8**, **14**)

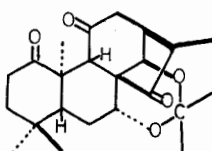
2. Strukturen der Rastronole. – *Rastronol* A (**1**) enthält nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektren drei Methylgruppen an quaternären C-Atomen und zwei Acetylgruppen an sekundären Hydroxylfunktionen, von denen eine bei ungewöhnlich hohem Feld (1,79 ppm in CDCl_3) auftritt. Die zugehörigen Methinprotonen erscheinen zusammen mit H-C(14) bei 4,9 ppm (3H, *m*, $w_{1/2} = 10$ Hz), was auf axiale Lage der Acetoxygruppen schliessen lässt. Zwei freie Hydroxylgruppen sind ebenfalls sekundär. Sie lassen sich acetylieren (Di-*O*-acetylrastronol A (**2**), Smp. 276,7–277,4°) und mit $\text{CuSO}_4/\text{Aceton}$ in das Acetonid **3**, Smp. 236,9–237,9° umwandeln. Katalytische Hydrierung von **1** führt zum sterisch einheitlichen 16,17-Dihydroderivat **4**, Smp. 245,4–246,1°. Die Wasserstoffanlagerung von der (Si)-Seite der Doppelbindung ist durch viele Beispiele bei anderen *ent*-Kaurenen und *ent*-Kaurenonen wohl belegt [2–6] und lässt sich auch spektroskopisch beweisen (s. Abschnitt 3). Typisch für das Enon-System ist auch, dass durch Reduktion mit LiAlH_4 , das Gemisch der C(16)-Epimeren **5** entsteht. Sie wurden in Form ihrer Acetonide **6**, Smp. 215,4–217,9°, und **7**, Smp. 236,4–237,1°, getrennt.

Die nähere Umgebung der Enonfunktion wurde am Acetonid **3** abgeleitet: Einstrahlen bei 3,00 ppm (d.h. bei H-C(13), *m*, $w_{1/2} = 8$ Hz, in CDCl_3) löscht die Allylkopplung im Signal von $\text{H}_a\text{-C}(17)$ und $\text{H}_b\text{-C}(17)$ sowie die kleine vicinale Kopplung (2 Hz) im Signal von H-C(14). Der Diederwinkel zwischen H-C(13) und H-C(14) beträgt im Modell *ca.* 90°. Daraus folgt, dass die Hydroxylgruppe an C(14) auf der β -Seite liegt. Durch die Acetylierung dieser Gruppe (z.B. in **2**) wird H-C(14) aus seiner charakteristischen, durch das Cyclopentenon verursachten Lage im NMR. (vgl. [3]) nach 6,02 ppm verschoben. C(12) ist nicht hydroxyliert, da im erwähnten Doppelresonanzexperiment kein weiteres neben einem Sauerstoffatom stehendes Proton entkoppelt wird. An der Acetonidbildung müssen also HO-C(7) und HO-C(14) beteiligt sein (vgl. Umbrosin A und B [5]). Betrachtungen am Modell zeigen, dass dafür ein äquatoriales OH an C(7) günstig ist. Tatsächlich zeigt H-C(7) von **3** im $^1\text{H-NMR}$. ein $d \times d$ mit $J = 12$ und 7 Hz. In einem NOE-Experiment erhielten wir bei Bestrahlen des Methylsingulettes bei 1,21 ppm eine 12proz. Intensitätserhöhung

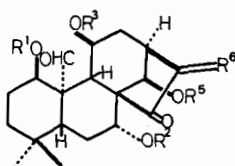
Schema 2



- 1 $R^1 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^2 = R^4 = R^5 = \text{H}$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 2 $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{COCH}_3$, $R^4 = \text{H}$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 3 $R^1 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^2 + R^5 = (\text{CH}_3)_2\text{C}<$ (Acetonid), $R^4 = \text{H}$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 4 $R^1 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^2 = R^4 = R^5 = \text{H}$, $>\text{C} = \text{R}^6 = >\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
- 5 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{H}$, $>\text{C} = \text{R}^6 = >\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
- 6 $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^2 + R^5 = (\text{CH}_3)_2\text{C}<$ (Acetonid), $>\text{C} = \text{R}^6 = >\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
- 7 $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^2 + R^5 = (\text{CH}_3)_2\text{C}<$ (Acetonid), $>\text{C} = \text{R}^6 = >\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
- 8 $R^1 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^2 = R^5 = \text{H}$, $R^4 = \text{OH}$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 9 $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{COCH}_3$, $R^4 = \text{OH}$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 10 $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{COCH}_3$, $R^4 = \text{OCOCH}_3$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 11 $R^1 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^2 + R^5 = (\text{CH}_3)_2\text{C}<$ (Acetonid), $R^4 = \text{OH}$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 12 $R^1 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^2 + R^5 = (\text{CH}_3)_2\text{C}<$ (Acetonid), $R^4 = \text{OCOCH}_3$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 13 $R^1 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^2 = R^5 = \text{H}$, $R^4 = \text{OH}$, $>\text{C} = \text{R}^6 = >\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$
- 14 $R^1 = R^2 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^4 = \text{OH}$, $R^5 = \text{H}$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 15 $R^1 = R^2 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^4 + R^5 = -\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ (Acetonid), $R^6 = \text{CH}_2$

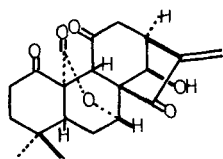
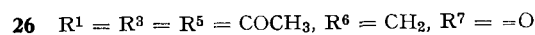
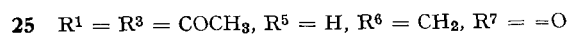
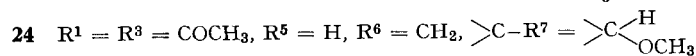
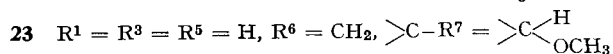
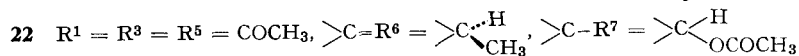
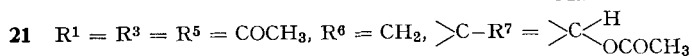
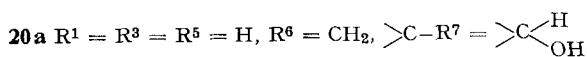
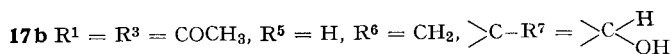
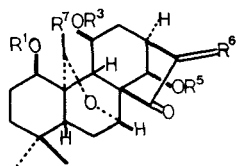


16

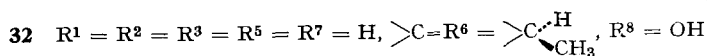
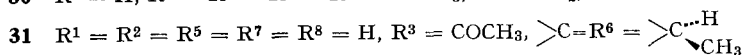
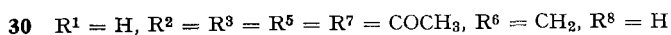
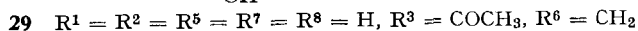
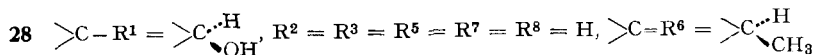
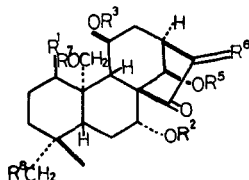


- 17a $R^1 = R^3 = \text{COCH}_3$, $R^2 = R^5 = \text{H}$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 18 $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{COCH}_3$, $R^6 = \text{CH}_2$
- 19 $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{COCH}_3$, $>\text{C} = \text{R}^6 = >\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
- 20b $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{H}$, $R^6 = \text{CH}_2$

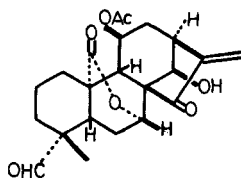
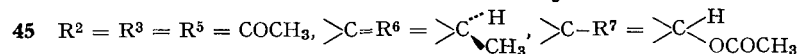
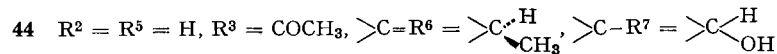
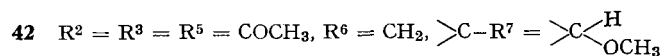
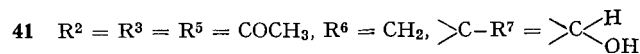
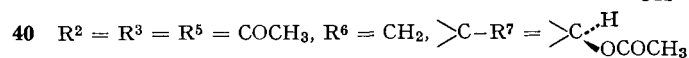
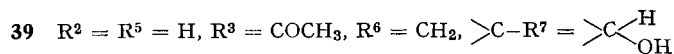
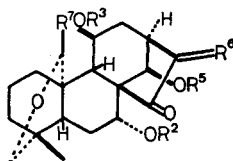
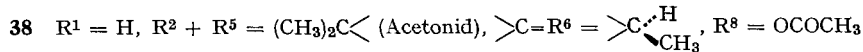
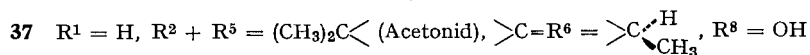
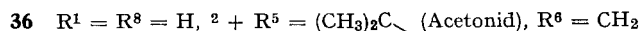
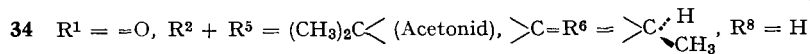
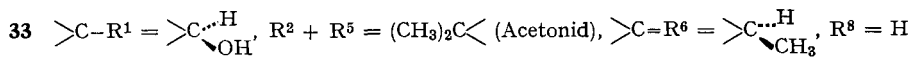
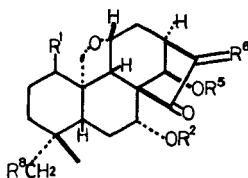
Schema 2 (Fortsetzung)



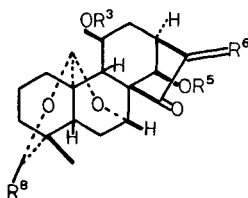
27



Schema 2 (Fortsetzung)



Schema 2 (Schluss)



- 47 $R^3 = R^5 = R^8 = H, R^6 = CH_2$
 48 $R^3 = COCH_3, R^5 = R^8 = H, R^6 = CH_2$
 49 $R^3 = R^5 = COCH_3, R^6 = CH_2, R^8 = H$
 50 $R^3 = COCH_3, R^5 = R^8 = H, >C=R^6 = \begin{array}{l} \diagup C \text{---} H \\ \diagdown \quad \backslash \\ \quad \quad CH_3 \end{array}$
 51 $R^3 = COCH_3, R^5 = H, R^6 = CH_2, >C-R^8 = \begin{array}{l} \diagup C \text{---} H \\ \diagdown \quad \backslash \\ \quad \quad OH \end{array}$
 52 $R^3 = R^5 = COCH_3, R^6 = CH_2, >C-R^8 = \begin{array}{l} \diagup C \text{---} H \\ \diagdown \quad \backslash \\ \quad \quad OCOCH_3 \end{array}$
 53 $R^3 = COCH_3, R^5 = H, R^6 = CH_2, R^8 = =O$
 54 $R^3 = COCH_3, R^5 = H, >C=R^6 = \begin{array}{l} \diagup C \text{---} H \\ \diagdown \quad \backslash \\ \quad \quad CH_3 \end{array}, R^8 = =O$
 55 $R^3 = COCH_3, R^5 = H, >C=R^6 = \begin{array}{l} \diagup C \text{---} H \\ \diagdown \quad \backslash \\ \quad \quad CH_3 \end{array}, >C-R^8 = \begin{array}{l} \diagup C \text{---} H \\ \diagdown \quad \backslash \\ \quad \quad OH \end{array}$

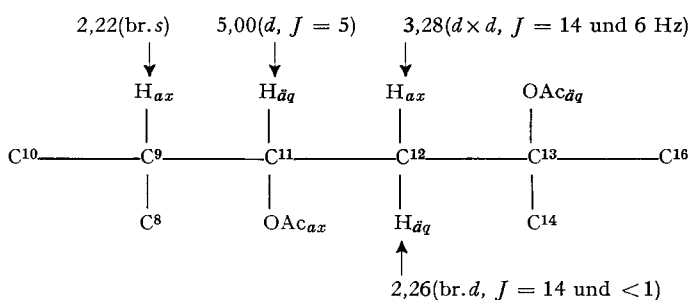
für H-C(14) (vgl. Tabelle 4). Dieses Singulett muss also der Methylgruppe an C(10) zugeordnet werden. Das NOE-Experiment schliesst ein Phyllocladengerüst für Rastronol A aus und macht das Vorliegen eines *ent*-Kaurens bzw. Kaurens wahrscheinlich, was sich in der Folge durch weitere Experimente bestätigte. Der Beweis für das Vorliegen des *ent*-Kauren-Gerüsts wird in Abschnitt 3. erbracht.

Die verbleibenden O-Acetylgruppen in **1**, die wie bereits erwähnt axiale Stellungen einnehmen, verweisen wir aufgrund der folgenden Gegebenheiten auf C(1) und C(11): a) Die ausgeprägte Abschirmung der Protonen einer der Acetoxygruppen durch die π -Elektronen des Enons ist in allen Rastronolen und ihren Derivaten mit axialer Acetoxygruppe an C(11) zu beobachten. Diese Abschirmung entfällt in den 16,17-Dihydroderivaten; z. B. liegen die Acetoxy signale in **4** bei 1,96 und 1,91 ppm (CDCl₃); b) Das Signal der H₃C(17) erfährt in Verbindung **7** eine markante Pyridinverschiebung (1,31 ppm in CDCl₃, 1,54 ppm in Pyridin-d₅, was ihre räumliche Nachbarschaft mit der Hydroxygruppe an C(11) voraussetzt (vgl. [7]); c) Ein wichtiges Argument für die Stellung der Acetoxygruppe an C(1) ergab sich aus Verschiebungsexperimenten mit aromatischen Lösungsmitteln in Protonenresonanzspektren (ASIS-Methode; vgl. [8]) von **16**, welches aus dem Acetonid **7** durch *Sarett*-Oxydation hergestellt wurde (bei dieser Oxydation reagieren die Hydroxylgruppen sehr verschieden schnell). Im Triketon **16**, Smp. 196,4–197,2° ist die H₃C(20) gegenüber **7** charakteristisch nach tieferem Feld verschoben (bei 1,42 ppm, in CDCl₃). In Benzol-d₆ werden jedoch im Vergleich zum Spektrum von **16** in CDCl₃ alle drei Methylgruppen an Ring A um *ca.* 0,3 ppm abgeschirmt. Mit einer O-Funktion an C(3) von **1** bzw. **7** kann das Resultat dieser Experimente nicht vereinbart werden. Gleichzeitig wird in

16 H-C(9) so stark nach tieferem Feld verschoben (2,79 ppm), dass es jetzt als isoliertes Singulett erscheint.

Daraus folgt, dass Rastronol A *ent*-1 α ,11 α -Diacetoxy-7 β ,14 α -dihydroxy-kaur-16-en-15-on (= (1 *R*, 11 *S*, 7 *R*, 14 *R*)-1,11-Diacetoxy-7,14-dihydroxy-(–)-kaur-16-en-15-on) ist³⁾.

Rastronol B (**8**). Die Protonenresonanzspektren zeigen eine sehr grosse Ähnlichkeit mit denen von **1**, jedoch fehlt das Signal von H-C(13). Acetylierung von **8** gab ein Gemisch, welches in ein Tetra-acetat **9**, Smp. 277,9–278,6°, und ein Penta-acetat **10**, Smp. 280,0–280,5° getrennt wurde. Auch aus **8** entstand die zu **3** analoge Isopropylidenverbindung **11**, Smp. 244,1–248,3°, die sich noch zu **12** acetylieren liess, Smp. 218,7–223,1°. Im Penta-acetat **10** konnte (in Benzol-*d*₆) das H-C(9) gut lokalisiert und durch Doppel- und Tripelresonanzexperimente die Anordnung der Protonen eindeutig festgelegt werden. Aus den Kopplungskonstanten folgt Sesselkonformation



(*S*-Konformation) für Ring C und ein Diederwinkel zwischen H-C(9) und H-C(11) von $\approx 90^\circ$ und zwischen H_{aq}-C(12) und H_{aq}-C(11) von ≈ 80 – 85° . Aus den chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten folgt eine Verteilung der O-Funktionen über das Gerüst wie in **1**; zusätzlich enthält **8** eine Hydroxylgruppe an C(13).

Bestrahlen des Methylsignals bei 1,16 ppm (in Benzol-*d*₆) führt zu einer 16proz. Intensitätserhöhung des Signals von H-C(14) (vgl. Tabelle 4). Katalytische Hydrierung von **8** gab die an C(16) sterisch einheitliche Dihydroverbindung **13**, Smp. 233,9–234,4°.

Rastronol B ist demzufolge *ent*-1 α ,11 α -Diacetoxy-7 β ,13 β ,14 α -trihydroxy-kaur-16-en-15-on.

Rastronol C (**14**) ist nach ¹H-NMR.-Spektren 7-*O*-Acetyl-rastronol B, denn das charakteristische Signal von H-C(7) ist in **14** nach 5,56 ppm (CDCl₃) verschoben; die übrigen Signale sind im Vergleich zu denjenigen von **8** fast unverändert.

Acetylierung liefert ebenfalls die beiden Acetate **9** und **10** (Smp., Misch-Smp., Spektren). Bemerkenswert ist die Bildung des Acetonids **15** (Smp. 258,4–258,7°) aus **14**, in dem jetzt die Hydroxylgruppen an C(13) und C(14) beteiligt sind. Allerdings ver-

³⁾ Gelegentlich werden in der Literatur die Symbole α und β zur Bezeichnung der Konfiguration bei enantiomeren Diterpenen unterschiedlich und teilweise unrichtig verwendet. Mit dem Präfix *ent* als Bezeichnung des Enantiomeren der spezifizierten Verbindung müssen auch die Symbole α und β bzw. *R* und *S* invertiert werden. Rastronol A kann also auch als 1 β ,11 β -Diacetoxy-7 α ,14 β -dihydroxy-(–)-kaur-16-en-15-on bezeichnet werden.

läuft diese Reaktion deutlich langsamer als die Verknüpfung der Hydroxylgruppen an C(7) und C(14) in **1** und **8**.

Rastronol D (**17**), Smp. 198,1–199,2°, zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) Signale von nur 2 Methylgruppen und zusätzlich das eines Aldehyds bei 10,40 ppm. Trotz intensiver Reinigung musste auf ein Gemisch zweier Verbindungen geschlossen werden (Verhältnis 9:1). Acetylierung ergab ebenfalls ein Gemisch, die beiden Tetraacetate **18** und **21** waren jedoch im Verhältnis 1:2 vorhanden und liessen sich voneinander trennen. Daraus schlossen wir auf das Vorliegen einer Ring-Ketten-Tautomerie. Einheitliche Produkte entstanden bei folgenden Reaktionen: Methanol/HCl gab das Acetal **24**, Smp. 211,3–217,4°, LiAlH_4 -Reduktion das Pentahydroxyketon **28**, Smp. 276,3–278,6° und *Jones*-Oxydation das Lacton **25**, Smp. 237,0–238,8°. Im folgenden beweisen wir, dass die Aldehydgruppe an C(10) haftet, und dass die weiteren Sauerstofffunktionen dieselbe Lage wie in *Rastronol A* einnehmen.

Das Tetraacetat **18** (Smp. 210,5–212,5°) liegt in der Aldehydform vor (10,59 ppm, 1H, s, in CDCl_3); die Acetoxysignale sind gegenüber denjenigen von **2** fast unverändert, hingegen haben die dazugehörigen Methinprotonen signifikante Verschiebungen erlitten: H–C(14) ist um 0,7 ppm nach höherem Feld, H–C(1) sowie H–C(11) sind deutlich nach tieferem Feld verschoben. Damit ist die Stellung der Aldehydgruppe bewiesen; die Daten zeigen zudem, dass sie eine bevorzugte Konformation einnimmt. Aus den Multiplizitäten der Methinprotonen folgt auch, dass **18** dieselbe Konformation wie **2** besitzt (*S,S,S*-Konformation der Ringe A, B, C).

Die chemischen Verschiebungen und die Multiplizitäten der wichtigen Signale des isomeren Acetats **21**, Smp. 229,5–230,5°, sind dagegen sehr verschieden (s. Fig. 1 und Tabelle 2): das Proton der Aldehydgruppe fehlt; an seine Stelle tritt ein Acetalproton bei 6,55 ppm (1H, *d*, $J = 1,5$ Hz, in CDCl_3), dessen Lage, wie sie in Fig. 1 angegeben ist, durch NOE-Experimente (s. Tabelle 4) und durch das Auftreten einer weitreichenden Kopplung mit H–C(9) bewiesen wurde. Hervorzuheben ist die geänderte Konformation der Ringe B und C in **21** gegenüber **18**: diese Ringe liegen jetzt in der *Wannen*konformation (*W*-Konformation) vor. Daraus ergibt sich nun auch

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21** in *Benzol-d*₆ (δ in ppm, J in Hz)

H–C(1)	4,81, br. <i>d</i> , $J = 3$
H _{äq} –C(6)	ca. 2, verdeckt
H _{ax} –C(6)	3,11, $d \times d \times d$, $J_{gem} = 13$, $J_{6,5} = 10$, $J_{6,7} = 1$
H–C(7)	4,30, $d \times d$, $J_{7,6äq} = 5$, $J_{7,6ax} = 1$
H–C(9)	2,40, $d \times d$, $J_{9,11} = 10$, $^4J_{9,20} = 1,5$
H–C(11)	6,30, $d \times d \times d$, $J_{11,9} = 10$, $J_{11,12ax} = 15$, $J_{11,12äq} = 8$
H _{äq} –C(12)	ca. 1,7, verdeckt
H _{ax} –C(12)	2,80, $d \times d$, $J_{gem} = 13$, $J_{12,11} = 15$, $J_{12,13} \approx 0$
H–C(13)	2,95, br. <i>s</i>
H–C(14)	6,02, br. <i>s</i>
H _a –C(17)	4,94, br. <i>s</i>
H _b –C(17)	6,14, br. <i>s</i>
3H–C(18)	0,75, <i>s</i>
3H–C(19)	0,98, <i>s</i>

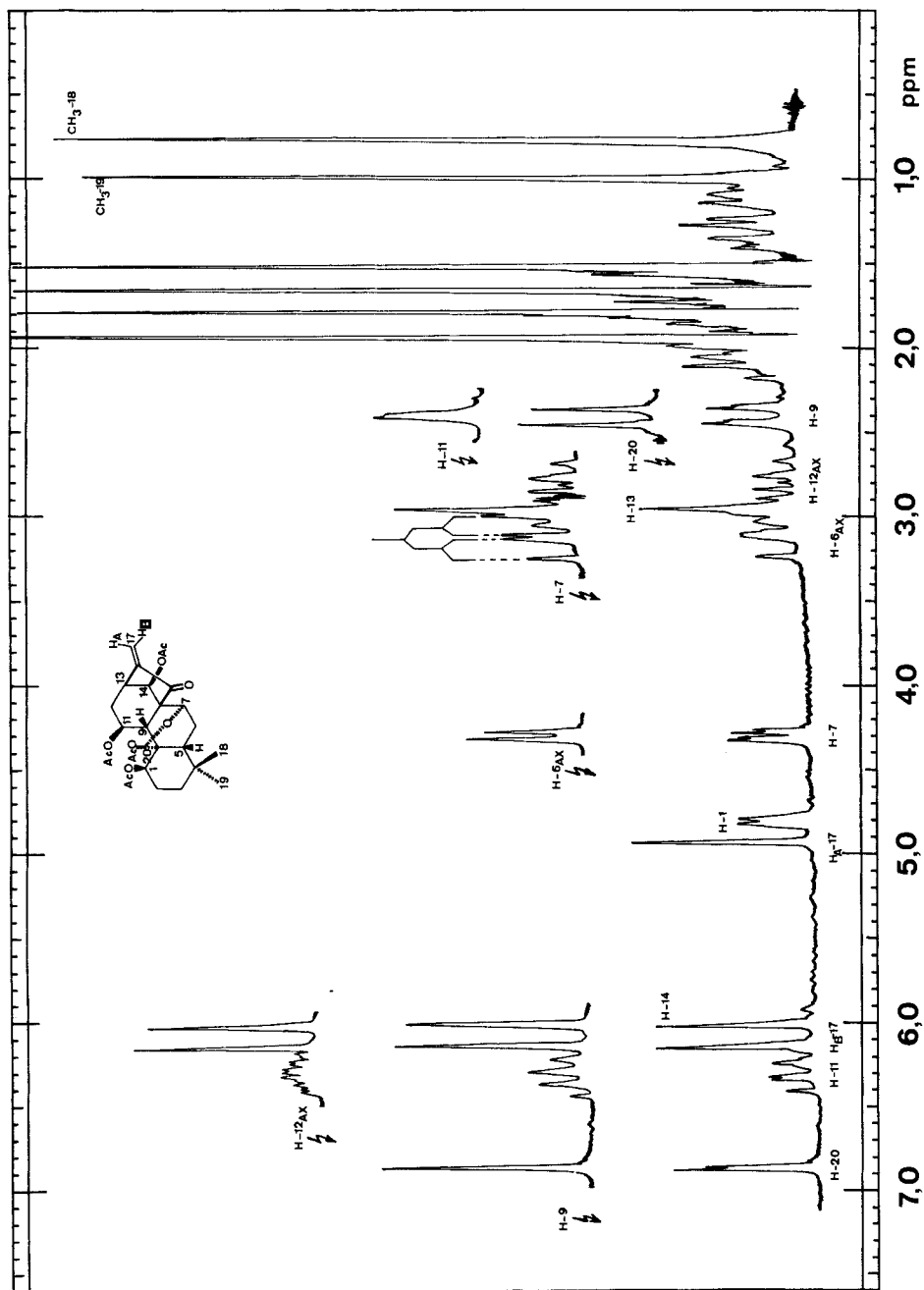


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Doppelresonanzexperimente von **21** in Benzol-d_6

die Verschiebung der Acetoxygruppe an C(11) nach tieferem Feld (1,94 ppm), da sie nicht mehr im Anisotropiebereich des Enonsystems liegt.

Aufgrund dieser Analyse konnten nun auch die Spektren des Tautomerengemisches von Rastronol D (**17a/17b**) gedeutet werden: Die Aldehydform **17a** liegt im Gleichgewicht in CDCl_3 zu 90% vor. Ihre Methinprotonen an C(1), C(7), C(11) und C(14) erfahren im Vergleich zu denjenigen von **1** ähnliche Verschiebungen wie sie bereits bei der Gegenüberstellung von **18** und **2** festgestellt wurden (s. oben).

Das Tautomere **17b** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) das Halbacetalproton bei 5,68 ppm (s), H-C(14) liegt wegen des Wegfallens der Abschirmung durch die Aldehydgruppe wieder bei tiefem Feld (5,41 ppm, s). Auf die *S,W,W*-Konformation schliessen wir aus der Multiplizität von H-C(11) (5,0 ppm, br. *m*, $w_{1/2} \approx 20$ Hz). In derselben Konformation befindet sich das Acetal **24** (Smp. 211,3–217,4°) wie die Kopplungen von H-C(7) (4,24 ppm, *d*, $J = 4$ Hz, in CDCl_3) und von H-C(11) (5,82 ppm, $d \times d$, $J = 16$ und 8 Hz) zeigen. Zudem sind beide Acetoxysignale von **24** bei tiefem Feld zu finden (2,0 und 1,9 ppm). Das Lacton **25**, Smp. 237,0–238,8°, welches aus **17** durch Jones-Oxydation hergestellt wurde (Triacetat **26**, Smp. 228,5–230,5°) liegt auch in der *S,W,W*-Konformation vor. In allen Verbindungen mit dieser Konformation weist H-C(9) eine Kopplung mit H-C(11) von 10–11 Hz auf (diaxiale Stellung), was wiederum mit der *W*-Konformation von Ring B übereinstimmt.

Durch Reduktion von Rastronol D mit LiAlH_4 haben wir die sehr polare Pentahydroxy-Verbindung **28**, Smp. 276,3–278,6°, hergestellt, deren Methylgruppe an C(17) aufgrund der Pyridinverschiebung zum HO-C(11) hingerichtet ist; das *AB*-System der primären Alkoholfunktion (4,30 und 4,44 ppm, 2H, $J_{AB} = 13$ Hz, in Pyridin- d_5) ist deutlich zu erkennen. Beim Umsatz von **28** mit $\text{CuSO}_4/\text{Aceton}$ bildete sich wie erwartet das Acetonid zwischen HO-C(7) und HO-C(14) aus; daneben bildete sich unerwartet eine cyclische Ätherfunktion zwischen C(20) und C(11). Die neue Verbindung **33**, Smp. 203,6–204,1°, besitzt nur noch eine (axiale) OH-Gruppe (H-C(1), 3,67 ppm, 1H, *m*, $w_{1/2} = 6$ Hz, in CDCl_3) und zeigt das *AB*-System der Protonen der Epoxymethanogruppe bei 3,56 und 3,90 ppm mit der für Methylenprotonen in Fünfringen typischen Kopplungskonstanten von 9 Hz [9]. Wie Modelle zeigen, kann eine solche Verbindung in der *S,S,W*-Konformation spannungsfrei aufgebaut werden. Damit stimmen auch die beobachteten chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten überein, z.B. erscheint H-C(7) bei 4,62 ppm (*m*) mit $w_{1/2} = 20$ Hz. $J_{9,11}$ beträgt nun 5 Hz und zeigt damit, dass mit der Ätherbildung eine Inversion der Konfiguration an C(11) verknüpft ist. Strukturbeweisend für **33** sind folgende Argumente: H-C(9) wird wegen der axialen OH an C(1) in Pyridin- d_5 um 0,49 ppm (gegenüber CDCl_3) entschirmt; beim Bestrahlen von H-C(1) (3,88 ppm) ergibt sich für H-C(11) eine 13proz. Intensitätserhöhung (s. Tabelle 4); Oxydation von **33** nach *Sarett* ergab das Diketon **34**, Smp. 251,4–253,4°, mit dem deutlich entschirmten *AB*-System der Methylenprotonen an C(20). In $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Benzol- d_6 werden *beide* Methylgruppen an C(4) von **34** um 0,5 ppm (gegenüber CDCl_3) nach *tieferem* Feld verschoben. Dies kann nur mit einer Carbonylfunktion an C(1) erklärt werden.

Alle diese Argumente zusammen bilden den Beweis für die axiale Stellung der Sauerstofffunktion an C(1) in Rastronol D. Aus dem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren folgt gleichartige Substitution auch für die Rastronole A, B und C. Rastronol D ist demnach *ent-1 α ,11 α -Diacetoxy-7 β ,14 α -dihydroxy-kaur-16-en-15,20-dion*.

Rastronol E (**20**) ist die polarste Verbindung dieser Reihe und deshalb in den meisten üblichen Lösungsmitteln schwerlöslich. In Lösung liegt es wie *Rastronol D* als Gemisch zweier Tautomerer vor, nämlich in DMSO- d_6 zu ca. 10% in der Aldehydform **20b** und zu etwa 90% in der Halbacetalform **20a**. Bei der Acetylierung entstanden die beiden Tetraacetate **18** und **21** (Smp., Misch-Smp. und Spektren). Somit ist *Rastronol E*, da es keine Acetoxygruppen enthält, *ent-1 α ,7 β ,11 α ,14 α -Tetrahydroxy-kaur-16-en-15,20-dion* bzw. dessen cyclisches (C(7)-O-C(20))-Halbacetal. An Derivaten wurden hergestellt: das Acetal **23**, Smp. 260,1–261,2°, das Triketolacton **27**, Smp. 249,6–250,6° (mit H-C(9) als Singulett bei 3,06 ppm (CDCl₃) und stark abgeschirmtem H-C(14) bei 3,71 ppm (1H, s)) sowie die Dihydroacetate **19**, Smp. 250,1–251,8°, und **22**, Smp. 264,9–265,6°, durch katalytische Reduktion von **18** und **21**.

Rastronol F (**29**) enthält eine axiale Acetoxyfunktion an C(11) (1,81 ppm, s, in CDCl₃) mit dem zugehörigen Methinproton bei 5,24 ppm, $w_{1/2} = 9$ Hz, und drei acetylierbare Hydroxylgruppen. Das aus **29** hergestellte Tetraacetat **30** hat Smp. 224,8–226,7°. Die sekundären Hydroxylgruppen haften an C(7) und C(14) wie durch die Acetonidbildung (s. unten) und die Lage der Signale der zugehörigen Methinprotonen (4,42 ppm, $d \times d$, $J = 11$ und 5 Hz und 4,93 ppm, s, in CDCl₃) belegt wird. *Rastronol F* liess sich katalytisch zum 16,17-Dihydroprodukt **31**, Smp. 119,2–119,8°, reduzieren. Die dritte, bisher nicht lokalisierte Alkoholfunktion ist primär (3,92 und 4,05 ppm, 2H, *AB*-System, $J_{AB} = 12$ Hz) und befindet sich, wie nachfolgend bewiesen wird, an C(20). Die bei *Rastronol E* aufgefundene intramolekulare Bildung eines cyclischen Äthers kann nämlich auch an **29** verwirklicht werden, wobei mit CuSO₄/Tetrahydrofuran in relativ langsamer Reaktion **35**, Smp. 218,4–220,8°, und mit CuSO₄/Aceton **36**, Smp. 162,5–164,4°, entstand. Der Mechanismus dieser Reaktion ist ungeklärt. Das Ätheracetonid **36** liegt in einer starren *S,S,W*-Konformation vor und zeigt in ¹H-NMR.-Spektren sehr gut aufgelöste Signale. An dieser Verbindung wurde durch Doppel- und Tripelresonanzexperimente die gesamte Protonensequenz in den Ringen C und D bestätigt. Erstmals unter den bisher besprochenen Verbindungen erscheint H-C(13) in **36** als dublettartiges Signal mit $J_{13,12_{\text{äq}}} = 9$ Hz und $J_{13,14} \approx 1,5$ Hz. (CDCl₃). Die allylische $^4J_{13,17}$ beträgt etwa 1 Hz. $J_{13,12_{\text{ax}}}$ ist < 1 Hz. Eines der Epoxymethanopronen zeigt eine weitreichende Kopplung mit H-C(5) oder H-C(9) ($^4J = 1$ Hz). *Rastronol F* ist demnach *ent-11 α -Acetoxy-7 β ,14 α ,20-trihydroxy-kaur-16-en-15-on*.

Rastronol G (**39**) stellt die Hauptmenge der aus *Englerastrum scandens* isolierten Bitterstoffe dar. Es besitzt je eine Methyl- und Acetoxygruppe. Letztere muss aufgrund der spektralen Daten wie in allen anderen *Rastronolen* an C(11) axial stehen. Viele ¹H-NMR.-Signale von **39** sind, verglichen mit denen von **1**, **17** und **29**, nahezu unverändert. Neu sind ein *AB*-System (3,54 und 3,73 ppm, 2H, $J_{AB} = 12$ Hz, in CDCl₃) und ein Singulett bei 5,51 ppm (1H), woraus wir auf das Vorliegen einer Halbacetalgruppierung in **39** schliessen. Wegen der Grösse der Kopplungskonstanten kann entweder auf eine primäre Alkohol- oder auf eine Methylengruppe in einem 6-gliedrigen cyclischen Äther geschlossen werden (vgl. [9]). Katalytische Reduktion von **39** gab die sterisch einheitliche Dihydroverbindung **44**, Smp. 218,7–221,4° (Tetraacetat **45**, Smp. 102,9–105,3°). Im aus **39** hergestellten Tetraacetat **40**, Smp.

222,4–226,4°, liess sich der Halbacetalester unter milden Bedingungen (Oxalsäure/Methanol) in das Acetal **42**, Smp. 70,3–71,0°, und mit Oxalsäure/Wasser in das Halbacetal **41**, Smp. 225,2–226,5°, umwandeln. Aus **41** entstand durch Jones-Oxydation das δ -Lacton **43**, Smp. 234,3–234,7°. In den Verbindungen **40**, **41** und **42** sind die Signale des *AB*-Systems gegenüber dem Ausgangsmaterial **39** kaum verschoben, im Lacton **43** hingegen im Vergleich zu **41** um etwa 0,6 ppm entschirmt. Daraus folgt, dass in **39**, **40**, **41** und **42** ein cyclisches Halbacetal mit der O-Brücke zwischen (axialem) C(19) und C(20) vorliegt. Ob C(19) oder C(20) zum Aldehyd oxydiert ist, ergab sich aus NOE-Experimenten an **40** (s. Tabelle 4), bei denen für das H–C(14) bzw. H–C(20) eine Intensitätszunahme von 15% beobachtet wurde; somit ist C(20) zum Aldehyd oxydiert und hat im Acetal **40** (*S*)-Chiralität.

Bei der LiAlH₄-Reduktion von Rastronol G wurde das sehr polare 16,17-Dihydro-pentahydroxyderivat **32**, Smp. 265,3–267,1°, gebildet, wie das Auftreten von 2 *AB*-Systemen in ¹H-NMR.-Spektren zeigt; an C(19) und an C(20) sind primäre Alkohol-funktionen vorhanden. Beim Versuch, daraus ein Acetonid herzustellen (CuSO₄/Aceton) entstand durch intramolekulare Reaktion das Ätheracetonid **37**, Smp. 219,1–221,1°, in dem das *AB*-System der Methylenprotonen der Ätherbrücke jetzt $J_{AB} = 8$ Hz zeigt. Die Methylenprotonen an C(19) erscheinen als Singulett und sind im Acetat **38**, Smp. 155,5–155,8°, um 0,4 ppm nach tieferem Feld verschoben (CDCl₃).

Bei Umsetzungen von **39** mit verschiedenen sauren Reagentien (*p*-Toluolsulfon-säure, Methanol/HCl, CuSO₄/Aceton, Oxalsäure/Methanol *etc.*) entstanden nicht die gesuchten Methylacetale bzw. Acetonide, sondern durch intramolekulare Reaktion das Acetal **48**, Smp. 182,7–183,9°, neben teilweise entacetyliertem Produkt **47**, Smp. 287,4–288,0°. **48** ist, wie Betrachtungen an Modellen zeigen, ausserordentlich kompakt gebaut und liegt in der *S, W, W*-Konformation vor. Es eignete sich für eine eingehende ¹H-NMR.-Untersuchung besonders gut (s. Fig. 2 und Tabelle 3). Die drei

Tabelle 3. ¹H-NMR.-Spektrum von **48** in CDCl₃ (δ in ppm; *J* in Hz)

H _{äq} -C(6)	<i>ca.</i> 2,1, verdeckt
H _{ax} -C(6)	2,75, <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{gem} = 14$, $J_{6,5} = 11$
H-C(7)	4,16, <i>d</i> , $J_{7,6äq} = 5$, $J_{7,6ax} \approx 0$
H-C(9)	1,83, <i>d</i> , $J_{9,11} = 10$
H-C(11)	5,04, <i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{11,12ax} = 11$, $J_{11,12äq} = 5,5$, $J_{11,9} = 10$
H _{äq} -C(12)	<i>ca.</i> 2, verdeckt
H _{ax} -C(12)	3,00, <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{gem} = 14$, $J_{12,11} = 11$
H-C(13)	3,00, <i>br. d</i> , $J_{13,12äq} = 3$, $J_{13,14} < 1$
H-C(14)	4,36, <i>br. s</i> , $J_{14,13} < 1$
H _a -C(17)	5,37, <i>br. s</i>
H _b -C(17)	6,02, <i>br. s</i>
3H-C(18)	0,81, <i>s</i>
2H-C(19)	3,28 und 3,86, <i>AB</i> -System, $J_{AB} = 12$
H-C(20)	5,19, <i>d</i> , ${}^4J_{20,5} = 2$

sich räumlich sehr nahestehenden, gegen das Innere des Molekelgerüsts weisenden Protonen an C(11), C(14) und C(20) zeigen gegenseitig einen NOE von etwa 10% (s. Tabelle 4). Als Derivate von **48** wurden das Diacetat **49**, Smp. 159,5–160,3° und

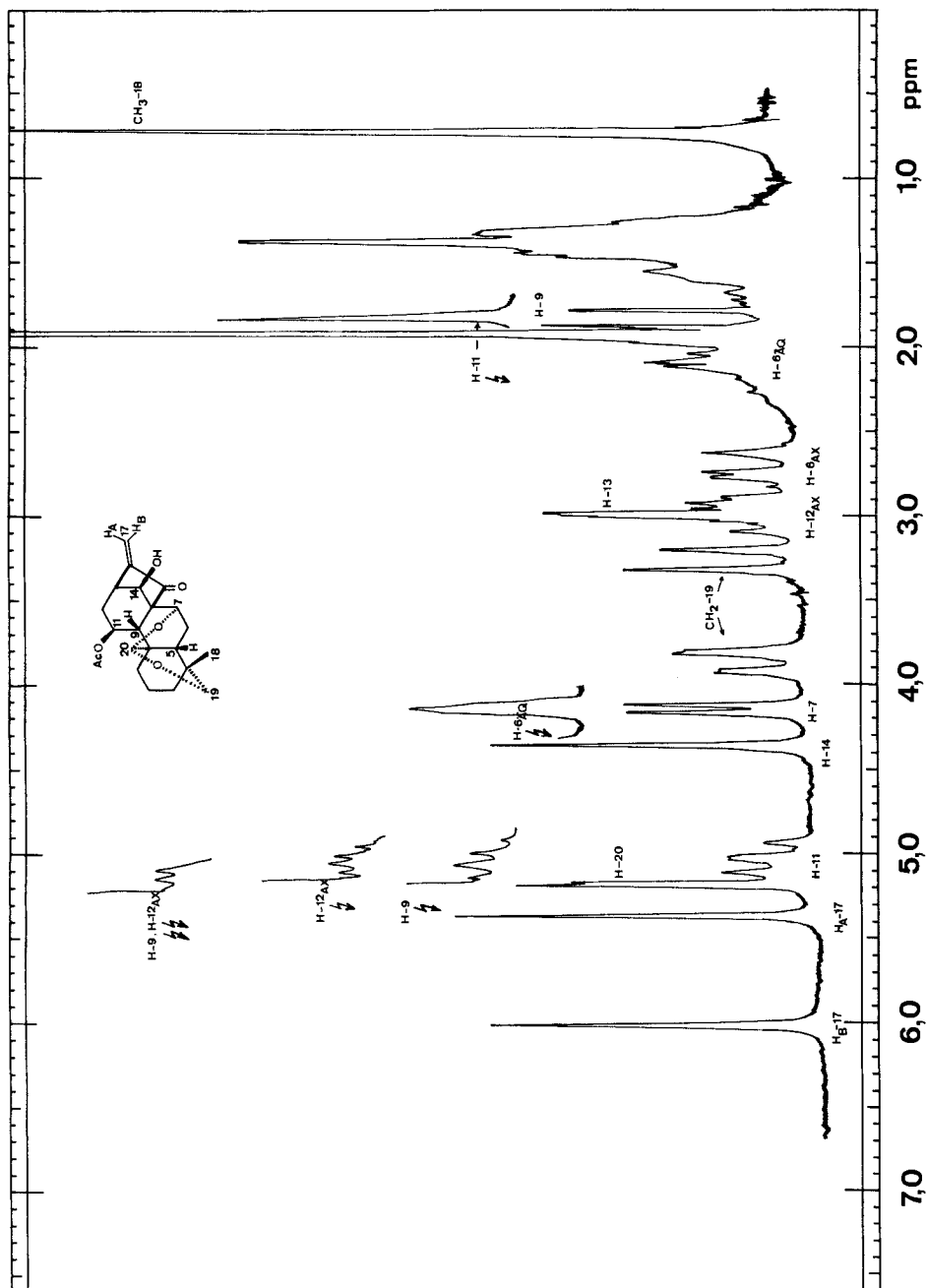


Fig. 2. ¹H-NMR-Spektrum und Doppelresonanzexperimente von 48 in CDCl₃

das 16,17-Dihydroprodukt **50**, Smp. 164,1–165,6°, hergestellt. Oxydation von **39** nach *Jones* oder *Sarett* führte zum Lactonaldehyd **46**, Smp. 207,5–209,5°, dessen Struktur mittels der Spektraldaten sichergestellt wurde: Aldehydproton bei 9,52 ppm (s, 1H, in CDCl₃); Entschirmung der H₃C(18) um 0,3 ppm gegenüber derjenigen von **39**; Lage und Multiplizität von H–C(7) zeigen, dass Ring B in der *W*-Konformation vorliegt; H–C(14) erscheint jetzt bei 4,42 ppm (s). Rastronol G ist demnach *ent*-11 α -Acetoxy-7 β ,14 α ,20 β -trihydroxy-19,20-epoxy-kaur-16-en-15-on.

Rastronol H (**51**) ist eine Mono-acetylverbindung, deren Acetoxygruppe wiederum an C(11) steht. Aus der Lage des Acetoxysignals (1,96 ppm, in CDCl₃) und des dazugehörigen Methinprotons (5,10 ppm, $d \times d \times d$, $J = 14, 11$ und 7 Hz, 1H) muss auf *W*-Konformation von Ring C geschlossen werden. **51** enthält nur noch eine Methylgruppe. Das *AB*-System eines primären Alkohols oder eines Äthers tritt in den Spektren von **51** nicht auf, doch sind diese Spektren denen von **48** sehr ähnlich. Aus Lage und Multiplizität von H–C(7) ist zu erkennen, dass auch Ring B in der *W*-Konformation vorliegt. Die Signale bei 5,21 ppm (s, 1H) und 5,34 ppm (d , $^4J = 1$ Hz, 1H) weisen wir zwei voneinander unabhängigen Acetalprotonen zu. Im Triacetat **52**, Smp. 213,4–214,0°, erscheinen sie bei 6,14 ppm (br. s, in CDCl₃) bzw. 5,33 ppm (d , $^4J = 2$ Hz, 1H). Das durch die Acetylierungsreaktion nicht verschobene Proton gehört demnach zur Acetalgruppe an C(20), und C(19) ist in *Rastronol H* zum Aldehyd oxydiert und intramolekular halbacetalisiert.

Oxydation von **51** nach *Jones* führte zum Acetal-lacton **53**, Smp. 125,6–126,8°, in dem das Singulett der H₃C(18) gegenüber demjenigen von **51** um 0,37 ppm (CDCl₃) paramagnetisch verschoben ist. Die weitreichende Kopplung von H–C(20) (5,64 ppm, s, 1H) mit H–C(5) beträgt in **53** 2 Hz. Katalytische Reduktion von **53** gab das 16,17-Dihydrolacton **54**, Smp. 103,1–107,4°; analog entstand aus **51** die Dihydroverbindung **55**, Smp. 199,1–201,4°. Aus den genannten Daten ergibt sich für *Rastronol H* die Struktur **51**. Die chemische Verknüpfung mit *Rastronol G* (**39**) wurde durch LiAlH₄-Reduktion zum sehr polaren Polyalkohol **32**, (Smp., Misch-Smp., Spektren) erreicht.

Rastronol H ist demzufolge *ent*-11 α -Acetoxy-14 α ,19-dihydroxy-7,20–19,20-di-epoxy-kaur-16-en-15-on.

Tabelle 4. NOE-Experimente

Nr.	Bestrahltes Signal	Beobachtetes Signal	NOE in %	Nr.	Bestrahltes Signal	Beobachtetes Signal	NOE in %
3	3H–C(20)	H–C(14)	12	40	H–C(20)	H–C(14)	je 20
					H–C(14)	H–C(20)	
10	3H–C(20)	H–C(14)	16	48	H–C(20)	H–C(14)	je 10
					H–C(14)	H–C(20)	
21	3H–C(19)	H–C(20)	17		H–C(11)	H–C(14)	je ca. 10
					H–C(14)	H–C(11)	
33	H–C(1)	H–C(11)	13				

3. Chiralität der Rastronole. – Die im Abschnitt 2 vorweggenommenen absoluten Konfigurationen der Rastronole lassen sich wie folgt herleiten: Die *Cotton*-Effekte am Enon-System der Rastronole sind wie in analogen Fällen recht komplex

und für chiroptische Korrelationen noch nicht zugänglich (vgl. [10]). Sie vereinfachen sich jedoch bei den Dihydroverbindungen. Bis vor kurzem wurde angenommen, dass das Vorzeichen des längstwelligigen *Cotton*-Effektes von der Chiralität des in Kauranon und Phyllocladanone enthaltenen Bicyclo[3.2.1]octanon-Systems bestimmt werde [11]. 1972 haben jedoch *MacMillan & Walker* [10] zeigen können, dass Substituenten neben der C(15)-Carbonylgruppe einen wesentlichen Einfluss auf das Vorzeichen des langwelligigen *Cotton*-Effektes haben. So ist bei *ent*-(16*S*)-Kauran-15-on $\Delta\epsilon(310) = -0,51$ und bei *ent*-(16*R*)-Kauran-15-on $\Delta\epsilon(304) = +0,79^4$).

Wie in Abschnitt 2 beschrieben, haben wir aus allen Rastronolen die 16,17-Dihydroprodukte hergestellt. Dabei verläuft die katalytische Reduktion stets stereoselektiv und die LiAlH_4 -Reduktion (bzw. die Protonisierung des Enolates) sterisch uneinheitlich. Die Epimeren lassen sich in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gut unterscheiden. Die durch katalytische Reduktion erhaltenen (16*R*)-Isomeren (= *ent*-(16*S*)) zeigen H-C(16) als doppeltes Quartett (für **7** bei 2,98 ppm, in CDCl_3) mit quintettartigem Aussehen ($J_{16,17} = 7$ und $J_{16,13} = 7$ Hz). Dagegen ist H-C(16) in dem aus der LiAlH_4 -Reduktion stammenden (16*S*)-Epimeren (= *ent*-(16*R*)) **6** ein Quartett (2,96 ppm,

Tabelle 5. *CD*-Spektren ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge) der 16,17-Dihydro-Verbindungen (in Methanol)
 λ in nm ($\Delta\epsilon$)

Nr. 4 ^{a)} 303 (-1,05)	6 297 (+1,10)	7 302 (-0,42)	13 ^{a)} 303 (-1,46)	16 290 (+1,24), ~295 ^{b)} (+1,20), ~307 (+0,87), ~321 (+0,45)
Nr. 19 ^{a)} 277 (+0,34), 296 (0), 303 (-0,27), 309 (-0,18), 312 (-0,21), 317 (0), 327 (+0,17), 331 (+0,21)	22 ^{a)} ~302 (-0,73), 309 (-0,78), ~320 (-0,41)	28 301 (-0,73)	31 ^{a)} 302 (-0,86)	32 302 (-0,43)
Nr. 33 303 (-0,54), ~310 (-0,44)	34 303 (-0,88), ~309 (-0,78)	37 303 (-0,78), ~312 (-0,61)	38 302 (-0,93), 311 (-0,68)	44 ^{a)} 303 (-1,06)
Nr. 50 ^{a)} ~303 (-1,20), 308 (-1,59), ~320 (-1,01)	54 ^{a)} ~300 (-1,27), 307 (-1,37), ~320 (-0,75)	55 ^{a)} ~301 (-1,41), 308 (-1,55), ~320 (-0,90)	56 ^{a)} 306 (-) qual.	57 ^{a)} 300 (-) qual.
Nr. 58 ^{a)} 303 (-0,83), ~310 (-0,68)				

^{a)} Produkte aus katalytischer Hydrierung (Pd/C) (die übrigen Verbindungen wurden durch LiAlH_4 -Reduktion erhalten).

^{b)} ~ bedeutet Schulter.

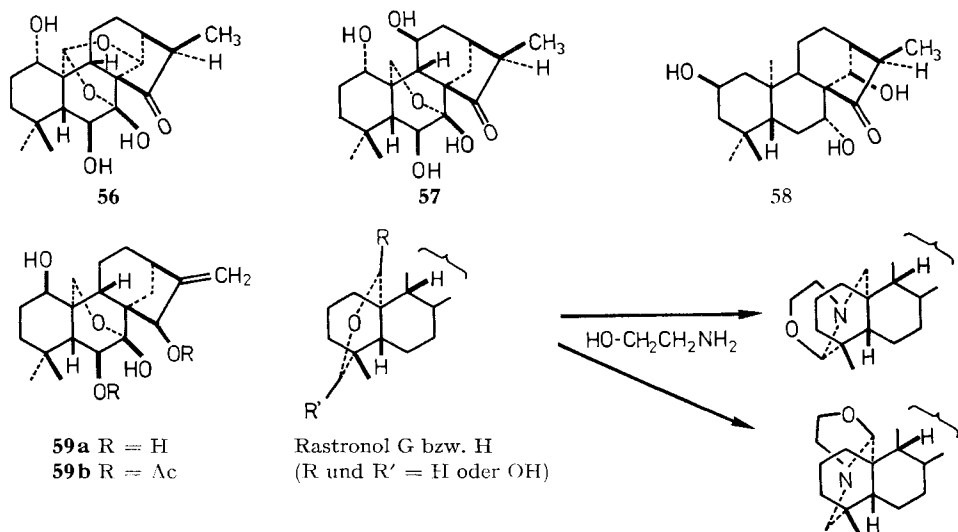
⁴⁾ Diese Befunde gelten nicht für Phyllocladanone, wo für beide C(16)-Epimere negative *Cotton*-Effekte, allerdings mit unterschiedlichen Amplituden, festgestellt wurden.

in CDCl_3) mit $J_{16,17} = 7 \text{ Hz}$ und $J_{16,13} \approx 0$, weil der Diederwinkel zwischen $\text{H-C}(16)$ und $\text{H-C}(13)$ etwa 90° beträgt. Tabelle 5 zeigt, dass alle auf katalytischem Weg erhaltenen Dihydroprodukte negative *Cotton*-Effekte bei etwa 300 nm aufweisen, das (16*S*)-Epimere (= *ent*-(16*R*)) jedoch einen positiven. In Analogie zu [10] darf daraus geschlossen werden, dass die Rastronole und ihre Derivate zur *ent*-Kauren-Reihe gehören. Die katalytische Wasserstoff-Anlagerung an die C(16), C(17)-Doppelbindung erfolgt demnach von der (Si)-Seite (α -Seite) her.

Die zum Vergleich herangezogenen, konfiguratив gesicherten Verbindungen Dihydroponicidin (**56**, [4]), Dihydrolasiodonin (**57**, [12]) und Dihydroumbrosin A (**58**) aus Umbrosin A [5] weisen ebenfalls negative *Cotton*-Effekte bei etwa 300 nm auf.

3. Bemerkungen. – Die Rastronole gehören zu den höchstoxydierten Kauran-Derivaten, die bisher aus Pflanzen isoliert worden sind. In allen acht Rastronolen tragen die C-Atome 7, 11, 14 und 15 eine sauerstoffhaltige Funktion; dazu findet man in den Rastronolen A, B, C, D und E eine 1α -Hydroxylgruppe, die bei *ent*-Kauranen bisher nur bei Enmolol (**59a**) und Enmenin (**59b**) [13] beobachtet wurde. Alle Rastronole ausser A, B und C tragen an C(20) eine sauerstoffhaltige Funktion. Ganz neu sind die bei Kauranen erstmals nachgewiesene Hydroxylgruppe am Brückenkopfatom C(13) und das Auftreten einer $[\text{HO-C}(19)/\text{O=HC}(20)]$ - bzw. $[\text{O=HC}(19)/\text{O=HC}(20)]$ -Gruppierung. Diese darf als direkter Vorläufer für den Oxazolidinring, wie er z. B. in Garrya- und anderen Diterpenalkaloiden vorkommt [14], gewertet werden:

Schema 3



Auch stellt die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe an C(7) bzw. C(14) den Übergang zu hexacyclischen Alkaloiden, z. B. Songorin und Napellin, her.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.1290.74) für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. h. c. P. R. O. Bally, Nairobi, für das Pflanzenmaterial, Herrn Prof. Eiichi Fujita, Kyoto Universität, und Herrn Prof. Takashi

Kubota, Kinki Universität, Osaka, für wertvolle Substanzproben (Dihydroponicidin und Dihydrolasiodonin bzw. Umbrosin A), Herrn Prof. *M. Hesse* und Mitarbeitern für Massenspektren und Herrn *H. Frohofer* und Mitarbeiterinnen für Verbrennungsanalysen, IR.-Spektren und Drehungsbestimmungen.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen. – Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel 60 *Merck AG.*, Korngrösse 63–125 μ (120–230 mesh ASTM) (SiO_2) im Durchlaufverfahren. Die einzelnen Fraktionen wurden mit Dünnschichtchromatographie (DC.) an Fertigfolien *Macherey-Nagel & Co.*, SIL N-HR/UV 254 überprüft. Erkennen der Flecken durch schwaches Löschen der Fluoreszenz im UV.-Licht der Wellenlänge 254 nm sowie Besprühen mit konz. Schwefelsäure und Erwärmen im Trockenschrank auf ca. 100° während 5–10 Min. (Schwarzfärbung) oder Entwicklung mit Jod. Schmelzpunkte wurden an einem *Mettler* Schmelzpunktautomaten Typ FP 5/52 bestimmt. $[\alpha]_D$ -Werte wurden an einem *Zeiss* Polarimeter Typ LEP A2 bei 546 und 578 nm (Hg-Linien) und Extrapolation auf 589 nm, UV.-Spektren am *Beckman* Acta III in 96proz. Äthanol (Angabe: λ_{max} in nm ($\log \epsilon_{\text{max}}$)), IR.-Spektren in KBr an einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen Modell 257 mit Gitteroptik (Angabe nur der wichtigsten Banden in cm^{-1} , intensivste Absorptionen kursiv), $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an einem *Varian* HA-100 MHz Spektrometer mit Tetramethylsilan als internem Standard ($\delta = 0$) (Angabe: Lösungsmittel, δ in ppm, Multiplizität des Signals, Kopplungskonstante J in Hz, Zuordnung (durch Doppelresonanzexperimente gesichert); durch Zugabe von wenig D_2O wurden vicinale Kopplungen mit OH-Gruppen eliminiert), Massenspektren am *CEC*-Gerät Typ 21-110 B und *Varian* MAT 711 bei 70 eV in Direkteinlass (Angabe in Massenzahlen m/e , intensivste Pike kursiv; Interpretation des Zerfallsverhaltens nur aufgrund der Massenzahlen der wichtigsten Fragmente, nicht gesichert durch Hochoauflösung) und CD.-Spektren in Methanol an einem *Roussel-Jouan*-Dichrographen Modell 185 mit einer Xenonhochdrucklampe als Lichtquelle gemessen.

2. Isolierung der Rastronole A, B, C, D, E, F, G und H. – 1,5 kg luftgetrocknetes Stengel- und Blattmaterial von *Englerastrum scandens* ALSTON (Labiatae) ergaben nach Extraktion mit 13 l Äther (4 Tage bei RT.) und schonendem Eindampfen 58 g grün gefärbten Rückstand. Säulenchromatographie an 1,2 kg SiO_2 mit Chloroform/Aceton 10:1 lieferte 4 g einer unpolaren Rohfraktion, und Eluierung mit Chloroform/Aceton 5:1 ergab 15 g polare Rohfraktion. Beide Fraktionen enthielten die Bitterstoffe.

a) *Unpolare Fraktion.* Kristallisation und mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton/Diisopropyläther ergab 200 mg Rastronol A (**1**), farblose Nadeln, Smp. 208,2–209,7°. Erneute Säulenchromatographie der Mutterlaugen und Eluierung mit Benzol/Chloroform 2:3 lieferte nach Umkristallisation aus Aceton/Diisopropyläther zusätzlich 1,20 g Rastronol A (**1**). Polaritäts-Steigerung bei der Säulenchromatographie auf Benzol/Chloroform 3:7 und Umkristallisation der eluierten Fraktion aus Aceton oder Äther gab 900 mg Rastronol D (**17**), farblose Nadeln, Smp. 198,1–199,2°.

b) *Polare Fraktion.* Kristallisation und Umkristallisieren aus Äther lieferte 8,5 g eines Gemisches von hauptsächlich Rastronol G (**39**) und Rastronol H (**51**). Dabei konnte **39** durch mehrfache Umkristallisation aus Äther oder Diisopropyläther rein erhalten werden: 5,20 g, farblose Prismen, Smp. 228,4–228,9°. Aus den Mutterlaugen erhielten wir durch mehrfache Kristallisation aus Methanol 500 mg Rastronol H (**51**), farblose Nadeln, Smp. 173,5–174,5°.

Die vereinigten Mutterlaugen der polaren Rohfraktion wurden nochmals an einer SiO_2 -Säule chromatographiert. Eluierung mit Chloroform/Aceton 50:1 und Umkristallisation aus Äther lieferte 70 mg Rastronol C (**14**), farblose Nadeln, Smp. 225,0–226,4°. Erhöhen der Polarität (Chloroform/Aceton 20:1) und Umkristallisation der erhaltenen Fraktion aus Äther ergab 540 mg Rastronol B (**8**), farblose Nadeln, Smp. 228,9–230,4°. Weitere Polaritätssteigerung (Chloroform/Aceton 10:1) lieferte nach Umkristallisieren aus Äther 120 mg Rastronol F (**29**), farblose Nadeln, Smp. 202,4–202,7°. Schliesslich erhielten wir aus der polarsten Fraktion (Chloroform/Aceton 1:1) nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol 100 mg Rastronol E (**20**), farblose Prismen, Smp. 275,8–277,6°.

3. Spektraldaten der Rastronole. – *Rastronol A* (**1**). MS.: M^+ nicht sichtbar, 374 ($M^+ - \text{HOAc}$), 356 ($M^+ - \text{HOAc} - \text{H}_2\text{O}$), 314 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 296 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - \text{H}_2\text{O}$), 281, 270, 255,

245, 240, 225, 122. - IR.: 3360, 2960, 1755, 1740, 1653, 1245, 1130, 1086, 1018, 961, 933. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,90 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,98 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,13 (s, 3H, 3H-C(20)), 1,79 und 1,94 (2s, je 3H, 2 × OAc), 3,02 (m, w_{1/2} = 6, 1H, H-C(13)), 4,36 (d × d, J = 11 und 5, 1H, H-C(7)), ca. 4,9 (m, w_{1/2} = 10, 3H, H-C(1), H-C(11) und H-C(14)), 5,34 (d, J = 1, 1H, H_a-C(17)), 6,06 (d, J = 1, 1H, H_b-C(17)).

C₂₄H₃₄O₇ (434,51) Ber. C 66,34 H 7,89% Gef. C 66,41 H 7,96%

Rastronol B (8). MS.: M⁺ nicht sichtbar, 390 (M⁺-HOAc), 372 (M⁺-HOAc-H₂O), 330 (M⁺-2(HOAc)), 312 (M⁺-2(HOAc)-H₂O), 297, 241, 121, 107, 91, 81, 69, 55, 43. - IR.: 3450, 2957, 1742, ~1735, 1655, 1240, 1129, 1080, 1040, 1016, 995. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,90 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,98 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,15 (s, 3H, 3H-C(20)), 1,79 und 1,92 (2s, je 3H, 2 × OAc), 4,40 (d × d, J = 11 und 5, 1H, H-C(7)), 4,64 (s, 1H, H-C(14)), 4,90 (m, w_{1/2} = 8, 2H, H-C(1) und H-C(11)), 5,52 (s, 1H, H_a-C(17)), 6,14 (s, 1H, H_b-C(17)).

C₂₄H₃₄O₈ (450,51) Ber. C 63,98 H 7,61% Gef. C 63,88 H 7,76%

Rastronol C (14). MS.: M⁺ nicht sichtbar, 432 (M⁺-HOAc), 390 (M⁺-HOAc-Keten), 354 (M⁺-2(HOAc)-H₂O), 330 (M⁺-2(HOAc)-Keten), 312 (M⁺-3(HOAc)), 294, 241, 121, 107, 91, 69, 55, 43. - IR.: 3340, 2960, 1750, 1725, 1660, 1370, 1240, 1080, 1041, 1020, 917. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,88 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,98 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,17 (s, 3H, 3H-C(20)), 1,79, 1,95 und 2,02 (3s, je 3H, 3 × OAc), 4,67 (s, 1H, H-C(14)), 4,96 (m, w_{1/2} = 7, 2H, H-C(1) und H-C(11)), 5,52 (d × d, J = 11 und 4, 1H, H-C(7)), 5,56 (s, 1H, H_a-C(17)), 6,08 (s, 1H, H_b-C(17)).

Rastronol D (17). MS.: 448 (M⁺), 388 (M⁺-HOAc), 328 (M⁺-2(HOAc)), 310 (M⁺-2(HOAc)-H₂O), 299, 281, 91, 43. - IR.: 3550, 3430, 3180, 2960, 2910, 2870, 1745, 1738, 1727, 1700 (CH=O), 1650, 1375, 1255, 1118, 1093, 1038, 1020, 941, 935. - ¹H-NMR. (CDCl₃): Oxoform **17a**: 0,88 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,07 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,79 und 1,97 (2s, je 3H, 2 × OAc), 3,02 (m, w_{1/2} = 8, 1H, H-C(13)), 4,29 (br.s, ca. 0,9H, H-C(14)), 4,4 (m, w_{1/2} = 28, ca. 0,9H, H-C(7)), 5,03 (m, w_{1/2} = 8, 1H, H-C(1)), 5,54 (m, w_{1/2} = 6, ca. 0,9H, H-C(11)), 5,34 (s, 1H, H_a-C(17)), 6,06 (s, 1H, H_b-C(17)), 10,40 (s, ca. 0,9H, H-C(20) (Aldehyd)). Cycloform **17b** (nur von **17a** abweichende Signale): 4,3 (d, J ca. 5, ca. 0,1H, H-C(7)), 4,9 (m, w_{1/2} ≈ 20, ca. 0,1H, H-C(11)), 5,41 (s, ca. 0,1H, H-C(14)), 5,68 (s, ca. 0,1H, H-C(20) (Acetal)).

C₂₄H₃₂O₈ (488,50) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,57 H 7,37%

Rastronol E (20). MS.: 364 (M⁺), 346 (M⁺-H₂O), 328 (M⁺-2H₂O), 310 (M⁺-3H₂O), 299, 281, 254, 211, 174, 155, 91, 81, 69, 55, 43. - IR.: 3520, 3380, 2960, 2935, 1718, 1643, 1396, 1338, 1095, 1074, 1032, 1023, 995, 940. - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): Cycloform **20a**: 0,83 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,93 (s, 3H, 3H-C(19)), 2,79 (m, w_{1/2} = 4, 1H, H-C(13)), 4,0 (m, w_{1/2} = 11, ca. 1,8H, H-C(1) und H-C(7)), 4,76 (s, ca. 0,9H, H-C(14)), 4,84 (m, w_{1/2} = 20, ca. 0,9H, H-C(11)), 5,41 (s, ca. 0,9H, H-C(20) (Acetal)), 5,41 (s, 1H, H_a-C(17)), 5,84 (s, 1H, H_b-C(17)), die Signale der Oxoform **20b** sind nicht interpretierbar, ausser 10,34 (s, ca. 0,1H, H-C(20) (Aldehyd)).

C₂₀H₂₈O₆ (364,42) Ber. C 65,91 H 7,74% Gef. C 65,61 H 8,03%

Rastronol F (29). MS.: M⁺ nicht sichtbar, 332 (M⁺-HOAc), 314 (M⁺-HOAc-H₂O), 301 (M⁺-HOAc-CH₂OH), 283, (M⁺-HOAc-CH₂OH-H₂O), 213, 109, 91, 81, 69, 55, 43. - IR.: 3560, 3370, 2960, 2935, 1740, 1718, 1650, 1248, 1257, 1100, 925. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,85 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,94 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,81 (s, 3H, OAc), 3,92 und 4,05 (AB-System, J = 12, 2H, 2H-C(20)), 4,42 (d × d, J = 11 und 5, 1H, H-C(7)), 4,93 (s, 1H, H-C(14)), 5,24 (m, w_{1/2} = 9, 1H, H-C(11)), 5,34 (s, 1H, H_a-C(17)), 6,05 (s, 1H, H_b-C(17)).

C₂₂H₃₂O₆ (392,48) Ber. C 67,32 H 8,22% Gef. C 67,16 H 8,13%

Rastronol G (39). MS.: 406 (M⁺), 388 (M⁺-H₂O), 370 (M⁺-2H₂O), 346 (M⁺-HOAc), 328 (M⁺-HOAc-H₂O), 310 (M⁺-HOAc-2H₂O), 282, 269, 253. - IR.: 3495, 3370, 2955, 2880, 1735, 1722, 1651, 1255, 1082, 1065, 979, 922, 750. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,79 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,84 (s, 3H, OAc), 3,03 (m, w_{1/2} = 8, 1H, H-C(13)), 3,54 und 3,73 (AB-System, J = 12, 2H, 2H-C(19)), 4,34 (br.t, J = 8, 1H, H-C(7)), 4,70 (d, J = 1,5, 1H, H-C(14)), 5,36 (br.s, w_{1/2} = 6, 1H, H-C(11)), 5,36 (s, 1H, H_a-C(17)), 5,51 (s, 1H, H-C(20)), 6,25 (s, 1H, H_b-C(17)). - ¹H-NMR. (Pyridin-d₅): 0,63 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,90 (s, 3H, OAc), 3,32 (m, w_{1/2} = 8, 1H, H-C(13)), 3,58 und 3,80 (AB-System, J = 12, 2H, 2H-C(19)), 4,70 (br.t, J = 8, 1H, H-C(7)), 5,16 (s, 1H,

H-C(14)), 5,49 (s, 1H, H_a-C(17)), 5,86 (m, w_{1/2} = 6, 2H, H-C(11) und H-C(20)), 6,25 (s, 1H, H_b-C(17)).

C₂₂H₃₀O₇ (406,46) Ber. C 65,01 H 7,44% Gef. C 64,91 H 7,44%

Rastronol H (51). MS.: 404 (M⁺), 386 (M⁺-H₂O), 374 (M⁺-CH₂O), 358 (M⁺-2H₂O), 344 (M⁺-HOAc), 326 (M⁺-HOAc-H₂O), 298 (M⁺-HOAc-2H₂O), 280 (M⁺-HOAc-3H₂O), 269, 251, 241, 211, 174, 141, 105, 91, 55, 43. - IR.: 3420, 2935, ~1740, 1725, ~1720, ~1710, 1645, 1255, 1032, 925. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,88 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,90 (d, J = 11, 1H, H-C(9)), 1,96 (s, 3H, OAc), 2,73 (br. d, J = 14, 1H, H_{ax}-C(6)), 3,0 (m, w_{1/2} ≈ 20, 1H, H_{ax}-C(12)), 3,02 (br. s, 1H, H-C(13)), 4,17 (d, J = 5, 1H, H-C(7)), 4,41 (s, 1H, H-C(14)), 5,10 (d × d × d, J = 14, 11 und 7, 1H, H-C(11)), 5,21 (s, 1H, H-C(19)), 5,34 (d, J = 1, 1H, H-C(20)), 5,42 (s, 1H, H_a-C(17)), 6,06 (s, 1H, H_b-C(17)).

C₂₂H₂₈O₇ (404,44) Ber. C 65,33 H 6,98% Gef. C 65,21 H 6,89%

4. 7,14-Di-O-acetyl-rastronol A (2). - 30 mg **1** in 1 ml Pyridin und 0,5 ml Acetanhydrid wurden bei RT. über Nacht stehen gelassen. Nach Giessen auf Eis/H₂O, Extraktion mit Äther, Waschen und Trocknen der Ätherphase erhielt man nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Methanol 20 mg **2**, farblose Nadeln, Smp. 276,7-277,4°. - MS.: 518 (M⁺), 459, 458 (M⁺-HOAc), 406, 398 (M⁺-2(HOAc)), 356 (M⁺-2(HOAc)-Keten), 338 (M⁺-3(HOAc)), 310 (M⁺-3(HOAc)-CO), 296 (M⁺-3(HOAc)-Keten), 250, 225, 43. - UV.: 234 (3,99). - IR.: 2960, 1745, ~1735, 1652, 1370, 1247, 1238, 1060, 1032, 963. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,90 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,96 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,30 (s, 3H, 3H-C(20)), 1,80 und 2,04 (2s, je 3H, 2 × OAc), 1,95 (s, 6H, 2 × OAc), 3,04 (m, w_{1/2} = 6, 1H, H-C(13)), 4,90 (m, w_{1/2} = 8, 2H, H-C(1) und H-C(11)), 5,33 (d × d, J = 11 und 5, 1H, H-C(7)), 5,33 (s, 1H, H_a-C(17)), 6,02 (s, 1H, H-C(14)), 6,06 (s, 1H, H_b-C(17)). - ¹H-NMR. (Benzol-d₆): 0,77 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,96 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,03 (s, 3H, 3H-C(20)), 1,56, 1,61, 1,64 und 1,81 (4s, je 3H, 4 × OAc), 2,66 (m, w_{1/2} = 6, 1H, H-C(13)), 4,9 (m, w_{1/2} = 6, 2H, H-C(1) und H-C(11)), 4,94 (d, J = 1, 1H, H_a-C(17)), 5,80 (d × d, J = 11 und 5, 1H, H-C(7)), 6,04 (s, 1H, H-C(14)), 6,07 (br. s, 1H, H_b-C(17)).

5. Rastronol-A-Acetonid 3. - 100 mg **1** in 12 ml Aceton wurden mit 200 mg wasserfreiem CuSO₄ versetzt und unter Rückfluss 30 Std. gerührt. Abfiltrieren und Eindampfen ergab 105 mg Rohprodukt, woraus nach Umkristallisieren aus Aceton 90 mg **3** erhalten wurde, farblose Nadeln, Smp. 236,9-237,9°. - MS.: M⁺ nicht sichtbar, 459 (M⁺-CH₃), 356, 296. - UV.: 234,5 (3,96). - IR.: 2950, ~1750, 1745, 1740, 1658, 1380, 1260, 1248, ~1238, 1132, 1120, 1022, 965. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,90 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,96 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,21 (s, 3H, 3H-C(20)), 1,43 und 1,57 (2s, je 3H, 2 × Acetonid-CH₃), 1,80 und 1,94 (2s, je 3H, 2 × OAc), 3,00 (m, w_{1/2} = 8, 1H, H-C(13)), 4,26 (d × d, J = 12 und 7, 1H, H-C(7)), 4,55 (d, J = 2, 1H, H-C(14)), 4,9 (m, w_{1/2} = 14, 2H, H-C(1) und H-C(11)), 5,30 (s, 1H, H_a-C(17)), 6,07 (s, 1H, H_b-C(17)).

6. 16,17-Dihydrorastronol A (4). - 30 mg **1** in 15 ml Methanol wurden mit 10 mg PtO₂ hydriert. H₂-Aufnahme: 1 Mol-Äquiv. Nach Abfiltrieren vom Katalysator, Eindampfen und Säulenchromatographie des amorphen Rückstandes an 3 g SiO₂ mit Chloroform erhielt man nach Umkristallisieren aus Aceton 15 mg **4**, farblose Nadeln, Smp. 245,4-246,1°. - MS.: M⁺ nicht sichtbar, 376 (M⁺-HOAc), 316 (M⁺-2(HOAc)), 298 (M⁺-2(HOAc)-H₂O), 232, 225, 155, 43. - IR.: 3300, 2960, 1750, ~1735, 1248, 1235, 1035. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,90 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,98 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,13 (d, J = 7, 3H, 3H-C(17)), 1,23 (s, 3H, 3H-C(20)), 1,91 und 1,96 (2s, je 3H, 2 × OAc), 3,00 (d × q, J = 7 und 7, 1H, H-C(16)), 4,26 (d × d, J = 12 und 4, 1H, H-C(7)), 4,8 (m, 2H, H-C(1) und H-C(11)), 4,93 (d, J = 1,5, 1H, H-C(14)).

7. LiAlH₄-Reduktion von Rastronol A (1) → Epimerengemisch 5. - Zu einer Lösung von 50 mg LiAlH₄ in 7 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei RT. unter Rühren eine Lösung von 200 mg **1** in 7 ml Tetrahydrofuran und erwärmte anschliessend 2 Std. unter Rückfluss. Nach Zugabe von Methanol und Ansäuern (5proz. H₂SO₄) extrahierte man mit *n*-Butanol. Nach Waschen der organischen Phase mit H₂O und Eindampfen chromatographierte man den gelblichen Rückstand an 5 g SiO₂, Eluierung mit Chloroform/Aceton 4:1 und Umkristallisation aus Methanol gab 48 mg **5**, amorphes Pulver, Smp. 281,9-283,0°. - MS.: 352 (M⁺), 334 (M⁺-H₂O), 316 (M⁺-2H₂O), 301 (M⁺-2H₂O-CH₃), 298 (M⁺-3H₂O), 283 (M⁺-3H₂O-CH₃), 225 (283-CO), 155, 105. - CD.: Verschiedene Kristallfraktionen zeigten unterschiedliche Cotton-Effekte des

$n \rightarrow \pi^*$ -Überganges! 294 (+0,34) (vorwiegend (16*S*)-Konfiguration) und 303 (–0,48) (vorwiegend (16*R*)). – IR.: 3450, 2940, 1730, 1460, 1080, 1068, 969. – ¹H-NMR. (Pyridin-*d*₅): 0,82 (*s*, 6H, 3H–C(18) und 3H–C(19)), 1,04 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,58 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 3,32 (*q*, *d* × *q*, *J* = 7, 1H, H–C(16)), 3,88 (*m*, *w*_{1/2} = 6, 1H, H–C(1)), 4,19 (*d*, *J* = 6, 1H, H–C(11)), 4,55 (*br. d*, *J* = 12, 1H, H–C(1)), 5,10 (*br. s*, 1H, H–C(14)).

8. Epimere Acetonide 6 und 7. – 100 mg **5** wurden analog zu **5**. umgesetzt. Das eingedampfte Filtrat chromatographierte man an 10 g SiO₂. Elution mit Benzol/Chloroform 2:3 und Umkristallisation aus Aceton gab das (16*R*)-epimere Acetonid **7**, 70 mg farblose Nadeln, Smp. 236,4–237,1°. – MS.: 392 (*M*⁺), 377 (*M*⁺–CH₃), 316, 242, 217, 143, 99, 81. – IR.: 3460, 3385, 2945, 1737, 1370, 1247, 1110, 1066, 1020, 972, 882, 728. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,86 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,94 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,00 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,27 und 1,59 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid–CH₃), 1,31 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 2,98 (*d* × *q*, *J* = 7 und 7, 1H, H–C(16)), 3,79 (*m*, *w*_{1/2} = 7, 1H, H–C(1)), 3,95 (*d*, *J* = 6, 1H, H–C(11)), 4,11 (*d* × *d*, *J* = 12 und 7, 1H, H–C(7)), 4,52 (*br. s*, 1H, H–C(14)). – ¹H-NMR. (Pyridin-*d*₅): 0,79 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,82 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 0,97 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,44 und 1,69 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid–CH₃), 1,54 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 3,15 (*d* × *q*, *J* = 7 und 7, 1H, H–C(16)), 3,85 (*m*, *w*_{1/2} = 6, 1H, H–C(1)), 4,17 (*d*, *J* = 5, 1H, H–C(11)), 4,46 (*d* × *d*, *J* = 12 und 8, 1H, H–C(7)), 4,66 (*br. s*, 1H, H–C(14)).

Elution mit Benzol/Chloroform 3:7 gab aus der polareren Fraktion nach Umkristallisieren aus Aceton 5 mg des (16*S*)-Epimeren **6**, farblose Nadeln, Smp. 215,4–217,9°. – MS.: deckungsgleich mit demjenigen von **7**. – IR.: 3435, 3380, 2945, 1740, 1380, 1244, 1192, 1130, 1064, 1042, 1018, 979, 917, 892. – ¹H-NMR.: 0,86 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,94 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 0,98 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,27 und 1,55 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid–CH₃), 1,28 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 2,96 (*q*, *J* = 7, 1H, H–C(16)), 3,77 (*m*, *w*_{1/2} = 7, 1H, H–C(1)), 4,01 (*m*, *w*_{1/2} = 8, 1H, H–C(11)), 4,11 (*d* × *d*, *J* = 12 und 7, 1H, H–C(7)), 4,48 (*br. s*, 1H, H–C(14)).

9. Triketon 16. – Eine Lösung von 100 mg CrO₃ in 1 ml Pyridin versetzte man tropfenweise mit 43 mg **7**, gelöst in 1 ml Pyridin. Das Gemisch wurde bei RT. 1 Woche stehen gelassen. Aufarbeitung, Chromatographie an 3 g SiO₂, Elution mit Benzol/Essigester 25:1 und Umkristallisation der so erhaltenen Fraktion aus Aceton gab 10 mg **16**, farblose Nadeln, Smp. 196,4–197,2°. – MS.: 388 (*M*⁺), 373 (*M*⁺–CH₃), 330, 302, 219, 145, 91, 69, 55, 43. – IR.: 2945, 1751 (5-Ring-Keton), 1725, ~1710 und ~1708 (6-Ring-Keton), 1205, 1130, 1120, 977, 934, 886. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,98 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 1,12 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,19 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 1,31 und 1,56 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid–CH₃), 1,42 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 2,4–3,0 (*m*, 6H, 2H–C(2), 2H–C(12), H–C(9), H–C(16)), 4,20 (*t*, *J* = 8, 1H, H–C(7)), 4,52 (*br. s*, 1H, H–C(14)). – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆): 0,51 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,69 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 0,89 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 1,21 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,29 und 1,36 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid–CH₃), 1,8–2,5 (*m*, 5H, 2H–C(2), 2H–C(12) und H–C(16)), 2,97 (*s*, 1H, H–C(9)), 4,23 (*s*, 1H, H–C(14)), 4,40 (*t*, *J* = 8, 1H, H–C(7)).

10. Acetylierung von Rastronol B (8) → Acetate 9 und 10. – 60 mg **8**, gelöst in 0,8 ml Acetanhydrid und 1,5 ml Pyridin, wurden bei RT. 4 Tage stehen gelassen. Nach Aufarbeitung (vgl. 4.) und Chromatographie an 6 g SiO₂ erhielt man aus der unpolaren (Benzol/Chloroform 1:1) Fraktion und Umkristallisation aus Benzol/Hexan 18 mg Penta-*O*-Acetylderivat **10**, farblose Prismen, Smp. 280,0–280,5°. – MS.: 576 (*M*⁺), 517, 516 (*M*⁺–HOAc), 474 (*M*⁺–HOAc-Keten), 456 (*M*⁺–2(HOAc)), 414 (*M*⁺–2(HOAc)-Keten), 396 (*M*⁺–3(HOAc)), 368, 354 (*M*⁺–3(HOAc)-Keten), 336 (*M*⁺–4(HOAc)), 325, 312 (*M*⁺–3(HOAc)-2 Keten), 294 (312–H₂O), 279, 266, 43. – UV.: 232 (3,99). – IR.: 2960, 1748, ~1738, 1660, 1370, 1240, 1070, 1043, 1022, 923. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,91 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,94 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,39 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,80, 2,02 und 2,08 (3*s*, je 3H, 3 × OAc), 1,94 (*s*, 6H, 2 × OAc), 3,22 (*d* × *d*, *J* = 14 und 6, 1H, H_{ax}–C(12)), 4,97 (*m*, *w*_{1/2} = 9, 2H, H–C(1) und H–C(11)), 5,37 (*d* × *d*, *J* = 11 und 6, 1H, H–C(7)), 5,52 (*s*, 1H, H_a–C(17)), 6,20 (*s*, 1H, H_b–C(17)), 6,79 (*s*, 1H, H–C(14)). – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆): 0,71 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,87 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,16 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,51, 1,56, 1,61, 1,72 und 1,82 (5*s*, je 3H, 5 × OAc), 2,22 (*br. s*, 1H, H–C(9)), 2,26 (*br. d*, *J* = 14, 1H, H_{äq}–C(12)), 3,28 (*d* × *d*, *J* = 14 und 6, 1H, H_{ax}–C(12)), 4,85 (*t*, *J* = 3, 1H, H–C(1)), 5,00 (*br. d*, *J* = 5, 1H, H–C(11)), 5,28 (*s*, 1H, H_a–C(17)), 5,68 (*d* × *d*, *J* = 11 und 6, 1H, H–C(7)), 6,14 (*s*, 1H, H_b–C(17)), 7,01 (*s*, 1H, H–C(14)).

Aus der polareren Fraktion, welche mit Benzol/Chloroform 3:7 eluiert wurde, erhielt man nach Umkristallisation aus Methanol/Äther 12 mg des Tetra-*O*-Acetylderivates **9**, farblose Nadeln, Smp. 277,9–278,6° (Zers.). – MS.: 534 (M^+), 475, 474 ($M^+ - \text{HOAc}$), 433, 432 ($M^+ - \text{HOAc-Keten}$), 414 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 390 ($M^+ - \text{HOAc-2 Keten}$), 372 ($M^+ - 2(\text{HOAc})\text{-Keten}$), 354 ($M^+ - 3(\text{HOAc})$), 326 ($M^+ - 3(\text{HOAc})\text{-CO}$), 312 ($M^+ - 3(\text{HOAc})\text{-Keten}$), 294 (312– H_2O), 43. – UV.: 231 (3,89). – IR.: 2960, 1741, ~1737, 1722, 1657, 1374, 1242, 1220, 1148, 1090, 1060, 1039, 1025, 955. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,90 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,95 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,32 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,80 und 2,10 (2*s*, je 3H, 2 × OAc), 1,95 (*s*, 6H, 2 × OAc), 4,95 (*m*, $w_{1/2} = 10$, 2H, H–C(1) und H–C(11)), 5,38 (*d* × *d*, *J* = 11 und 6, 1H, H–C(7)), 5,51 (*s*, 1H, $\text{H}_a\text{-C}(17)$), 5,87 (*s*, 1H, H–C(14)), 6,16 (*s*, 1H, $\text{H}_b\text{-C}(17)$).

11. Rastronol-B-Acetonid 11. – Analog zu 5. erhielt man aus 20 mg **8** das Acetonid **11**, 12 mg farblose Nadeln, Smp. 244,1–248,3 (Zers.). – MS.: M^+ nicht sichtbar, 475 ($M^+ - \text{CH}_3$), 372, 312, 295, 284, 241, 225, 213, 121, 107, 91, 69, 55, 43. – UV.: 228 (3,91). – IR.: 3550, 4350, 2960, 1750, 1660, 1373, 1238, 1192, 1136, 1041, 1030, 952, 885. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,90 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,96 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,13 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,26 und 1,58 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid– CH_3), 1,80 und 1,94 (2*s*, je 3H, 2 × OAc), 4,32 (*d* × *d*, *J* = 12 und 7, 1H, H–C(7)), 4,39 (*s*, 1H, H–C(14)), 4,92 (*m*, $w_{1/2} = 6$, 2H, H–C(1) und H–C(11)), 5,49 (*s*, 1H, $\text{H}_a\text{-C}(17)$), 6,16 *s*, 1H, $\text{H}_b\text{-C}(17)$).

12. 13-O-Acetyl-rastronol-B-Acetonid 12. – 12 mg **11**, gelöst in 0,5 ml Acetanhydrid und 1 ml Pyridin, wurden 8 Std. auf 100° erhitzt. Aufarbeitung (vgl. 4.) und Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 gab nach Eluierung mit Benzol/Chloroform 7:3 und Umkristallisieren aus Diisopropyläther 10 mg **12**, farblose Nadeln, Smp. 218,7–223,1°. – MS.: 532 (M^+), 517 ($M^+ - \text{CH}_3$), 354 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - \text{CH}_2\text{O} - \text{CO}$), 295, 294 ($M^+ - 3(\text{HOAc}) - \text{CH}_2\text{O} - \text{CO}$), 225, 43. – IR.: 2950, 1745, 1737, 1662, 1370, 1250, 1235, 1198, 1130, 1103, 1050, 1038, 955, 888. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,90 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,96 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,18 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,25 und 1,54 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid– CH_3), 1,80, 1,94 und 2,08 (3*s*, je 3H, 3 × OAc), 3,10 (*d* × *d*, *J* = 14 und 6, 1H, $\text{H}_{ax}\text{-C}(12)$), 4,31 (*d* × *d*, *J* = 12 und 7, 1H, H–C(7)), 4,92 (*m*, $w_{1/2} = 8$, 2H, H–C(1) und H–C(11)), 5,48 (*s*, 1H, H–C(14)), 5,50 (*s*, 1H, $\text{H}_a\text{-C}(17)$), 6,21 (*s*, 1H, $\text{H}_b\text{-C}(17)$).

13. 16,17-Dihydro-rastronol B (13). – Analog zu 6. erhielt man aus 40 mg **8** in 15 ml Methanol und 10 mg PtO_2 nach Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 , Eluierung mit Chloroform/Aceton 100:1 und Umkristallisation aus Aceton 18 mg **13**, farblose Plättchen, Smp. 233,9–234,4°. – MS.: 452 (M^+), 392 ($M^+ - \text{HOAc}$), 332 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 314 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - \text{H}_2\text{O}$), 299 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 259, 241, 171. – IR.: 3440, 3390, 2970, 1756, 1745, ~1731, 1375, 1235, 1107, 1053, 1035, 1018, 980. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,89 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,97 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,11 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 1,14 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,92 und 1,95 (2*s*, je 3H, 2 × OAc), 2,85 (br. *q*, *J* = 7, 1H, H–C(16)), 4,26 (br. *d* × *d*, *J* = 12 und 6, 1H, H–C(7)), 4,66 (*s*, 1H, H–C(14)), 4,86 (*m*, $w_{1/2} = 8$, 2H, H–C(1) und H–C(11)).

14. Acetylierung von Rastronol C (14) → Acetate 9 und 10. – 20 mg **14** gaben analog zu 10. das Tetra-*O*-Acetylderivat **9** (3,5 mg) und das Penta-*O*-Acetylderivat **10** (6 mg). Beide Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den aus Rastronol B (**8**) gewonnenen Acetaten **9** und **10** (Smp., Misch-Smp., DC., IR.- und $^1\text{H-NMR}$.-Spektren).

15. Rastronol-C-Acetonid 15. – In analoger Reaktion (vgl. 5.) erhielten wir aus 20 mg **14** nach Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 , Eluierung mit Benzol/Chloroform 3:2 und Umkristallisieren aus Diisopropyläther 7 mg **15**, farblose Nadeln, Smp. 258,4–258,7°. – MS.: 532 (M^+), 517 ($M^+ - \text{CH}_3$), 402, 372, 354 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - \text{CH}_2\text{O} - \text{CO}$), 337 ($M^+ - 3(\text{HOAc})$), 294 ($M^+ - 3(\text{HOAc}) - \text{CH}_2\text{O} - \text{CO}$), 279, 225, 43. – IR.: 2940, 1746, ~1720, 1652, 1380, 1370, 1246, 1222, 1174, 1100, 1040, 967, 920. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,92 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 1,03 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,19 (*s*, 3H, 3H–C(20)), 1,39 und 1,49 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid– CH_3), 1,82, 1,98 und 2,00 (3*s*, je 3H, 3 × OAc), 4,56 (*s*, 1H, H–C(14)), 4,94 (*t*, *J* = 3, 1H, H–C(1)), 5,03 (*d*, *J* = 5, 1H, H–C(11)), 5,4 (*m*, $w_{1/2} = 18$, 1H, H–C(7)), 5,50 (*s*, 1H, $\text{H}_a\text{-C}(17)$), 6,09 (*s*, 1H, $\text{H}_b\text{-C}(17)$).

16. Acetylierung von Rastronol D (17) → Acetate 18 und 21. – 100 mg **17** gaben analog zu 4. nach Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 und Eluierung mit Benzol/Chloroform 7:3 70 mg einer Mischfraktion, welche nach Kristallisation und Umkristallisation aus Aceton

27 mg des Halbacetal-acetates **21**, farblose Nadeln, Smp. 229,5–230,5° gab. – MS.: M^+ nicht sichtbar, 489 ($M^+ - \text{CH}_3\text{CO}$), 472 ($M^+ - \text{HOAc}$), 429 ($M^+ - \text{HOAc} - \text{CH}_3\text{CO}$), 310, 282, 264, 43. – UV.: 232 (3,99). – IR.: 2970, 1750, 1735, 1652, 1380, 1370, 1258, 1235, 1225, 1198, 1095, 1038, 1030, 977, 950, 920, 859. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,98 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,12 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,94, 2,00, 2,08 und 2,13 (4s, je 3H, 4 × OAc), 2,11 ($d \times d$, $J = 10$ und 1,5, 1H, H-C(9)), 2,7–3,3 (m, 3H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(6)$, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(12)$ und H-C(13)), 4,23 (d , $J = 5$, 1H, H-C(7)), 4,64 (br. d , $J = 4$, 1H, H-C(1)), 5,46 (s, 1H, $\text{H}_{\text{a}} - \text{C}(17)$), 5,80 (s, 1H, H-C(14)), 6,04 ($d \times d$, $J = 16$ und 8, 1H, H-C(11)), 6,12 (s, 1H, $\text{H}_{\text{b}} - \text{C}(17)$), 6,55 (d , $J = 1,5$, 1H, H-C(20)). – $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6): vgl. Fig. 1 und Tabelle 2.

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ (532,57) Ber. C 63,14 H 6,81% Gef. C 62,91 H 6,59%

Die Mutterlauge von **21** gab nach Eindampfen, Kristallisieren und mehrfacher Umkristallisation aus Aceton/Diisopropyläther 12 mg des Aldehyd-esters **18**, farblose Nadeln, Smp. 210,5–212,5°. – MS.: 532 (M^+), 490 ($M^+ - \text{Keten}$), 472 ($M^+ - \text{HOAc}$), 430 ($M^+ - \text{HOAc} - \text{Keten}$), 412 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 370 (412-Keten), 355 (370- CH_3), 326, 310, 287, 264, 91, 69, 43. – UV.: 234,5 (4,03). – IR.: 2960, 2875, ~1755, 1745, 1705, 1652, 1371, 1238, 1079, 1041, 1020, 976, 940, 907, 740. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,87 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,02 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,79 und 2,05 (2s, je 3H, 2 × OAc), 1,98 (s, 6H, 2 × OAc), 3,02 (m, $w_{1/2} = 7$, 1H, H-C(13)), 5,12 ($d \times d$, $J = 4$ und 2, 1H, H-C(1)), 5,33 (s, 2H, H-C(14) und $\text{H}_{\text{a}} - \text{C}(17)$), 5,42 ($d \times d$, $J = 11$ und 4, 1H, H-C(7)), 5,60 (t, $J = 2$, 1H, H-C(11)), 10,59 (s, 1H, H-C(20)). – $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6): 0,62 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,80 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,53, 1,57, 1,62 und 1,73 (4s, je 3H, 4 × OAc), 2,25 (m, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(6)$), 1H, 2,49 (m, $w_{1/2} = 4$, 1H, H-C(13)), 4,84 (d , J ca. 0,8, 1H, $\text{H}_{\text{a}} - \text{C}(17)$), 5,20 (t, $J = 3$, 1H, H-C(1)), 5,32 (br. s, 1H, H-C(14)), 5,57 ($d \times d$, $J = 12$ und 6, 1H, H-C(7)), 5,72 (m, $w_{1/2} = 7$, 1H, H-C(11)), 5,90 (br. s, 1H, $\text{H}_{\text{b}} - \text{C}(17)$), 10,81 (s, 1H, H-C(20)).

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ (532,57) Ber. C 63,14 H 6,81% Gef. C 62,91 H 6,79%

17. 16,17-Dihydro-acetate 19 und 22. – 32 mg **18** in 20 ml Methanol wurden in Gegenwart von 16 mg 10proz. Pd/C-Katalysator hydriert. Nach 50 Min. waren 1 Mol-Äquiv. H_2 aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 erhielt man aus der mit Benzol/Chloroform 3:1 eluierten Fraktion nach Umkristallisation aus Aceton/Diisopropyläther 10 mg **19**, farblose Nadeln, Smp. 250,1–251,8°. – MS.: 534 (M^+), 474 ($M^+ - \text{HOAc}$), 432 ($M^+ - \text{HOAc} - \text{Keten}$), 414 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 372 (414-Keten), 354 ($M^+ - 3(\text{HOAc})$), 326, 283, 266, 238, 154. – IR.: 1751, 1738, ~1720, 1705, 1370, ~1255, 1240, 1224, 1073, 1040, 969, 930, 900, 728. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,86 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,99 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,16 (d , $J = 7$, 3H, 3H-C(17)), 1,90 und 2,09 (2s, je 3H, 2 × OAc), 1,98 (s, 6H, 2 × OAc), 2,84 ($d \times g$, $J = 7$ und 7, 1H, H-C(16)), 5,12 ($d \times d$, $J = 5$ und 1,5, 1H, H-C(1)), 5,31 ($d \times d$, $J = 11$ und 5, 1H, H-C(7)), 5,35 (s, 1H, H-C(14)), 5,54 (m, $w_{1/2} = 7$, 1H, H-C(11)), 10,60 (s, 1H, H-C(20)).

Analog erhielten wir aus 23 mg **21** durch direkte Umkristallisation des eingedampften Filtrates aus Aceton 18 mg **22**, farblose Prismen, Smp. 264,9–265,6°. – MS.: M^+ nicht sichtbar, 492 ($M^+ - \text{Keten}$), 477 ($M^+ - \text{Keten} - \text{CH}_3$), 432 ($M^+ - \text{Keten} - \text{HOAc}$), 372 ($M^+ - \text{Keten} - 2(\text{HOAc})$), 312, 284, 266, 238, 211, 182, 154, 43. – IR.: 2965, 1768, ~1740, 1730, 1380, 1365, 1265, 1240, ~1227, 1194, 1160, 1088, 1055, 1039, 1028, 983, 970, 924, 855. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,94 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,08 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,17 (d , $J = 7$, 3H, 3H-C(17)), 1,94, 2,04, 2,08 und 2,14 (4s, je 3H, 4 × OAc), 2,3–2,9 (m, 3H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(6)$, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(12)$ und H-C(13)), 4,10 (d , $J = 5$, 1H, H-C(7)), 4,58 (br. d , $J = 4$, 1H, H-C(1)), 6,07 (d , $J = 1,5$, 1H, H-C(14)), 6,16 ($d \times d$, $J = 12$ und 7, 1H, H-C(11)), 6,53 (d , $J = 2$, 1H, H-C(20)).

18. Rastronol-D-Acetal 24. – 50 mg **17**, gelöst in 5 ml Methanol, enthaltend 3 Tropfen konz. HCl, wurden 8 Std. bei RT. stehen gelassen. Nach teilweisem Abdampfen des Methanols, Zugabe von ges. NaCl-Lösung, Extraktion mit Essigester und Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 erhielt man nach Eluierung mit Benzol/Chloroform 1:1 und Umkristallisation 35 mg des Acetals **24**, farblose Nadeln, Smp. 211,3–217,4°. – MS.: 462 (M^+), 431 ($M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 402 ($M^+ - \text{HOAc}$), 370 ($M^+ - \text{HOAc} - \text{CH}_3\text{OH}$), 342 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 282 ($M^+ - 3(\text{HOAc})$), 267 ($M^+ - 3(\text{HOAc}) - \text{CH}_3$), 226 ($M^+ - 3(\text{HOAc}) - \text{Keten}$), 181, 155, 91, 55, 43. – UV.: 230 (3,94). – IR.: 3460, 2965, 1735, 1726, ~1718, 1652, 1378, 1265, ~1250, 1107, 1073, 1038, 1028, 966, 942, 914. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,94 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,04 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,89 und 2,03 (2s, je 3H, 2 × OAc), 2,15 (d , $J = 11$, 1H, H-C(9)), 2,6–3,1 (m, 3H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(6)$, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(12)$ und H-C(13)),

3,40 (*s*, 3H, OCH₃), 4,24 (*d*, *J* = 4, 1H, H–C(7)), 4,80 (*s*, 1H, H–C(20)), 4,82 (*d*, *J* = 4, 1H, H–C(1)), 5,12 (*d*, *J* = 1,5, 1H, H–C(14)), 5,42 (*s*, 1H, H_a–C(17)), 5,82 (*d* × *d*, *J* = 16 und 8, 1H, H–C(11)), 6,07 (*s*, 1H, H_b–C(17)).

19. Rastronol-D-Lacton 25. – 35 mg **17** in 5 ml Aceton wurden bei 0° tropfenweise mit 0,3 ml Jones-Reagens versetzt. Anschliessend rührte man während 30 Min. bei RT. Das Gemisch wurde mit H₂O verdünnt und mit Essigester extrahiert. Aus dem kristallinen Rohprodukt (25 mg) erhielt man nach Umkristallisation aus Äther/Diisopropyläther 20 mg **25**, farblose Nadeln, Smp. 237,0–238,8°. – MS.: *M*⁺ nicht sichtbar, 386 (*M*⁺–HOAc), 326 (*M*⁺–2(HOAc)), 282, (*M*⁺–2(HOAc)–Keten), 87, 43. – UV.: 230 (3,94). – IR.: 3445, 1748, 1734, 1712, 1651, 1380, 1260, 1110, 1040, 952, 929. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,86 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,92 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,82 und 2,06 (2*s*, je 3H, 2 × OAc), *ca.* 2,0 (*m*, 1H, H_{äq}–C(6)), 2,58 (*d*, *J* = 11, 1H, H–C(9)), 2,8–3,3 (*m*, 3H, H_{ax}–C(6), H_{ax}–C(12) und H–C(13)), 4,42 (*s*, 1H, H–C(14)), 4,89 (*t*, *J* = 3, 1H, H–C(1)), *ca.* 5,0 (*m*, 1H, H–C(11)), 5,06 (*d*, *J* = 5, 1H, H–C(7)), 5,54 (*s*, 1H, H_a–C(17)), 6,17 (*s*, 1H, H_b–C(17)).

20. 14-O-Acetyl-rastronol-D-Lacton 26. – 20 mg **25** gaben nach üblicher Acetylierung (vgl.4.) und Umkristallisation aus Äther/Diisopropyläther 15 mg **26**, farblose Prismen, Smp. 228,5–230,5°. – MS.: 488 (*M*⁺), 446 (*M*⁺–Keten), 428 (*M*⁺–HOAc), 386 (*M*⁺–HOAc–Keten), 368 (*M*⁺–2(HOAc)), 340, 326 (446–2(HOAc)), 282, 281, 264, 43. – UV.: 231 (4,13). – IR.: 2965, 1753, 1737, 1650, 1379, 1364, 1250, 1224, 1213, 1200, 1137, 1102, 1040, 927, 918, 825. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,86 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,92 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,93, 2,00 und 2,06 (3*s*, je 3H, 3 × OAc), 2,61 (*d*, *J* = 11, 1H, H–C(9)), 2,9–3,4 (*m*, 3H, H_{ax}–C(6), H_{ax}–C(12) und H–C(13)), 4,81 (*d*, *J* = 5, 1H, H–C(7)), 4,94 (*t*, *J* = 3,5, 1H, H–C(1)), 5,06 (*d* × *d*, *J* = 11 und 7, 1H, H–C(11)), 5,30 (*s*, 1H, H–C(14)), 5,52 (*s*, 1H, H_a–C(17)), 6,18 (*s*, 1H, H_b–C(17)). – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆): 0,70 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,78 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,52, 1,62 und 1,78 (3*s*, je 3H, 3 × OAc), 2,55 (*d*, *J* = 11, 1H, H–C(9)), *ca.* 3,1 (*m*, 3H, H_{ax}–C(6), H_{ax}–C(12) und H–C(13)), 4,73 (*d* × *d*, *J* = 5 und 1,5, 1H, H–C(7)), 4,94 (*s*, 1H, H_a–C(17)), 5,19 (*t*, *J* = 3, 1H, H–C(1)), 5,35 (*d* × *d*, *J* = 11 und 7, 1H, H–C(11)), 5,48 (*s*, 1H, H–C(14)), 5,98 (*s*, 1H, H_b–C(17)).

21. LiAlH₄-Reduktion von Rastronol D (17) → Pentahydroxy-Verbindung 28. – 100 mg **17** gaben unter analogen Bedingungen (vgl.7.) nach Säulenchromatographie an 10 g SiO₂ und Elution mit Chloroform/Aceton 7:3, Kristallisation und Umkristallisation aus Methanol 38 mg Pentahydroxyverbindung **28**, farblose Nadeln, Smp. 276,3–278,6°. – MS.: *M*⁺ nicht sichtbar, 340 (*M*⁺–CO), 322 (*M*⁺–CO–H₂O), 291, 241, 217, 141, 55. – IR.: 3430, 3310, 2935, 1723, 1263, 1215, 1070, 1056, 1040, 993, 978, 930, 891. – ¹H-NMR. (Pyridin-*d*₅): 0,83 (*s*, 6H, 3H–C(18) und 3H–C(19)), 1,62 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 3,37 (*d* × *q*, *J* = 7 und 7, 1H, H–C(16)), 4,30 und 4,44 (*AB*-System, *J* = 13, 2H, 2H–C(20)), 4,8–5,4 (br. *s* und *m*, 8H, H–C(1), H–C(7), H–C(11) und 5 × OH), 5,68 (br. *s*, 1H, H–C(14)).

22. Äther-acetonid 33. – 18 mg **28**, gelöst in 10 ml Aceton, welchem 200 mg wasserfreies CuSO₄ zugegeben wurden, erhitzte man 2 Tage unter Rühren und unter Rückfluss. Das Gemisch wurde nach Filtrieren und Eindampfen an 5 g SiO₂ säulenchromatographiert. Eluierung mit Benzol/Chloroform 2:1 und Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther lieferte 18 mg Rohprodukt, aus welchem nach Umkristallisation aus demselben Lösungsmittelgemisch 12 mg **33** erhalten wurden: farblose Nadeln, Smp. 203,6–204,1°. – MS.: 390 (*M*⁺), 375 (*M*⁺–CH₃), 332 (*M*⁺–CH₂O–CO), 314 (332–H₂O), 277, 259, 241, 105, 91, 55, 43. – IR.: 3505, 2950, 1742, 1391, 1383, 1373, 1344, 1252, 1200, 1128, 1059, 1040, 1037, 880. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,71 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,97 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 1,12 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 1,27 und 1,58 (3*s*, je 3H, 2 × Acetonid–CH₃), 2,32 (*d*, *J* = 5, 1H, H–C(9)), 2,91 (*d* × *q*, *J* = 7 und 7, 1H, H–C(16)), 3,56 und 3,90 (*AB*-System, *J* = 9, 2H, 2H–C(20)), 3,67 (*m*, *w*_{1/2} = 6, 1H, H–C(1)), *ca.* 4,2 (*m*, *w*_{1/2} = 25, 2H, H–C(7) und H–C(11)), 4,90 (*d*, *J* = 1,5, 1H, H–C(14)). – ¹H-NMR. (Pyridin-*d*₅): 0,66 (*s*, 3H, 3H–C(18)), 0,85 (*s*, 3H, 3H–C(19)), 0,98 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H–C(17)), 1,38 und 1,64 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid–CH₃), 2,5 (*m*, 1H, H_{ax}–C(12)), 2,81 (*d*, *J* = 5, 1H, H–C(9)), 3,00 (*d* × *q*, *J* = 7 und 7, 1H, H–C(16)), 3,72 und 4,06 (*AB*-System, *J* = 9, 2H, 2H–C(20)), 4,23 (*t*, *J* = 6, 1H, H–C(11)), 4,62 (*m*, *w*_{1/2} = 20, 1H, H–C(7)), 5,11 (*d*, *J* = 1,5, 1H, H–C(14)).

23. Diketon 34. – Zu einer Lösung von 100 mg CrO₃ in 1 ml Pyridin wurden bei RT. 12 mg **33** in 2 ml Pyridin getropft und das Gemisch 1 Tag stehen gelassen. Nach Giessen auf Eis/H₂O,

Extraktion mit Äther, Waschen mit H₂O und Eindampfen erhielt man einen kristallinen Rückstand, welcher nach Umkristallisieren aus Aceton/Diisopropyläther 7 mg **34** gab: farblose Nadeln, Smp. 251,4–253,4°. – MS.: 388 (*M*⁺), 373 (*M*⁺ – CH₃), 330 (*M*⁺ – CH₂O – CO), 300 (*M*⁺ – 2(CH₂O) – CO), 227, 171, 138, 91, 69, 43. – IR.: 2950, 1746 (5-Ring-Keton), 1706 (6-Ring-Keton), 1388, 1379, 1260, 1200, 1185, 1128, 1060, 1025, 982, 904, 885, 822, 770, 730. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,95 (*s*, 3H, 3H-C(18)), 0,99 (*s*, 3H, 3H-C(19)), 1,15 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H-C(17)), 1,26 und 1,58 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid-CH₃), 2,39 (*d*, *J* = 5, 1H, H-C(9)), 2,94 (*d* × *q*, *J* = 7 und 7, 1H, H-C(16)), 3,86 und 4,15 (*AB*-System, *J* = 10, 2H, 2H-C(20)), 3,98 (*m*, *w*_{1/2} = 16, 1H, H-C(7)), 4,22 (*t*, *J* = 6, 1H, H-C(11)), 4,90 (*d*, *J* = 1,5, 1H, H-C(14)). – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆): 0,43 (*s*, 6H, 3H-C(18) und 3H-C(19)), 0,92 (*d*, *J* = 7, 3H, 3H-C(17)), 1,36 und 1,43 (2*s*, je 3H, 2 × Acetonid-CH₃), 1,8–2,4 (*m*, 5H, 2H-C(2), 2H-C(12) und H_{ax}-C(6)), 2,63 (*d*, *J* = 5, 1H, H-C(9)), 2,96 (*d* × *q*, *J* = 7 und 7, 1H, H-C(16)), 3,60 und 3,92 (*AB*-System, *J* = 10, 2H, 2H-C(20)), 4,16 (*t*, *J* = 6, 1H, H-C(11)), 4,48 (*d* × *d*, *J* = 12 und 6, 1H, H-C(7)), 4,98 (*d*, *J* = 1,5, 1H, H-C(14)).

24. Acetylierung von Rastronol D (20) → Acetate 18 und 21. – 78 mg **20** gaben analog zu **14** das Aldehyd-acetat **18** (20 mg) und das Acetal-acetat **21** (3 mg). Beide Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den aus Rastronol D (**17**) gewonnenen Derivaten **18** und **21** (Smp., Misch-Smp., DC., IR.- und ¹H-NMR.-Spektren).

25. Rastronol-E-Acetal 23. – Unter den in 16. beschriebenen Bedingungen erhielten wir aus 35 mg **20** nach direktem Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol 24 mg des Methyl-acetals **23**, farblose Nadeln, Smp. 260,1–261,2°. – MS.: *M*⁺ nicht sichtbar, 360 (*M*⁺ – H₂O), 328 (*M*⁺ – H₂O – CH₃OH), 310 (*M*⁺ – 2H₂O – CH₃OH), 268, 254, 153, 91, 81, 69, 55, 41. – UV.: 233,5 (3,98). – IR.: 3510, 3340, 2965, 2935, 1715, 1645, 1209, 1111, 1072, 1035, 1000, 940, 928, 881. – ¹H-NMR. (Pyridin-*d*₅): 0,92 (*s*, 3H, 3H-C(18)), 1,08 (*s*, 3H, 3H-C(19)), 2,8–3,3 (*m*, 3H, H_{ax}-C(6), H_{ax}-C(12) und H-C(13)), 3,46 (*s*, 3H, OCH₃), 4,56 (*m*, *w*_{1/2} = 8, 1H, H-C(1)), 4,68 (*d*, *J* = 4, 1H, H-C(7)), 5,13 (*s*, 1H, H-C(20)), 5,30 (*s*, 1H, H-C(14)), 5,30 (*s*, 1H, H_a-C(17)), 6,12 (*s*, 1H, H_b-C(17)).

26. Triketolacton 27. – Aus 30 mg Rastronol E (**20**) erhielten wir analog zu 19. nach Umkristallisation aus Methanol 20 mg **27**, farblose Nadeln, Smp. 249,6–250,6° (Zers.). – MS.: 358 (*M*⁺), 314 (*M*⁺ – CO₂), 299, 285, 268, 258, 243, 216, 171, 129, 115, 105, 91, 77, 69, 55, 53, 44, 41. – UV.: 227 (3,99). – IR.: 3560, 3420, 2935, 1759, 1734, 1718, 1646, 1370, 1300, 1109, 1075, 1050, 1000, 944, 917, 712. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,91 (*s*, 3H, 3H-C(18)), 1,12 (*s*, 3H, 3H-C(19)), 2,8–3,5 (*m*, 4H, 2H-C(2) und 2H-C(12)), 3,06 (*s*, 1H, H-C(9)), 3,73 (*s*, 1H, H-C(14)), 5,10 (*d* × *d*, *J* = 4 und 1,5, 1H, H-C(7)), 5,78 (*s*, 1H, H_a-C(17)), 6,36 (*s*, 1H, H_b-C(17)). – ¹H-NMR. (Pyridin-*d*₅): 0,71 (*s*, 3H, 3H-C(18)), 1,10 (*s*, 3H, 3H-C(19)), 3,64 (*s*, 1H, H-C(9)), 4,33 (*s*, 1H, H-C(14)), 5,40 (*d*, *J* = 4, 1H, H-C(7)), 5,71 (*s*, 1H, H_a-C(17)), 6,43 (*s*, 1H, H_b-C(17)).

27. 7,14,20-Tri-O-acetyl-rastronol F (30). – 25 mg Rastronol F (**29**) gaben nach üblicher Acetylierung (vgl. 4.) und Umkristallisation aus Methanol/Diisopropyläther 22 mg Tetraacetat **30**, farblose Nadeln, Smp. 224,8–226,7°. – MS.: 518 (*M*⁺), 458 (*M*⁺ – HOAc), 416 (*M*⁺ – HOAc-Keten), 398 (*M*⁺ – 2(HOAc)), 374 (*M*⁺ – HOAc-2 Keten), 356 (*M*⁺ – 2(HOAc)-2 Keten), 338 (*M*⁺ – 3(HOAc)), 310 (*M*⁺ – 3(HOAc)-CO), 296 (*M*⁺ – 3(HOAc)-3 Keten), 283, 250 (*M*⁺ – 4(HOAc)-CO), 109, 69, 43. – UV.: 235 (4,06). – IR.: 2965, 1745, ~1737, 1727, 1653, 1373, 1240, 1225, 1061, 1050, 1025, 962, 942, 935, 892. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,07 (*s*, 6H, 3H-C(18) und 3H-C(19)), 1,96, 2,07, 2,16 und 2,26 (4*s*, je 3H, 4 × OAc), 2,89 (*d* × *d* × *d*, *J* = 15, 5 und 3, 1H, H_{ax}-C(12)), 3,20 (*m*, *w*_{1/2} = 8, 1H, H-C(13)), 4,60 und 5,24 (*AB*-System, *J* = 13, 2H, 2H-C(20)), 5,3–5,6 (*m*, 2H, H-C(7) und H-C(11)), 5,50 (*s*, 1H, H_a-C(17)), 5,90 (*s*, 1H, H_b-C(17)), 6,11 (*s*, 1H, H-C(14)). – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆): 0,73 (*s*, 6H, 3H-C(18) und 3H-C(19)), 1,44 und 1,70 (2*s*, je 3H, 2 × OAc), 1,53 (*s*, 6H, 2 × OAc), 2,5–2,8 (*m*, 2H, H_{ax}-C(12) und H-C(13)), 4,57 und 5,20 (*AB*-System, *J* = 13, 2H, 2H-C(20)), 4,96 (*s*, 1H, H_a-C(17)), 5,32 (*d*, *J* = 5, 1H, H-C(11)), 5,62 (*d* × *d*, *J* = 11 und 7, 1H, H-C(7)), 5,90 (*s*, 1H, H_b-C(17)), 6,05 (*s*, 1H, H-C(14)).

28. 16,17-Dihydro-rastronol F (31). – Hydrierung von 27 mg **29** analog zu 17. gab nach Eindampfen 23 mg **31**, farbloses amorphes Pulver, Smp. 119,2–119,8°. – MS.: *M*⁺ nicht sichtbar, 334 (*M*⁺ – HOAc), 316 (*M*⁺ – HOAc-H₂O), 285 (*M*⁺ – HOAc-H₂O-CH₂OH), 241, 141, 105, 91. –

IR.: 3420, 2930, 1732, \sim 1720, 1375, 1240, 1097, 1054, 1020, 960, 925. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,83 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,92 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,21 (d, $J = 7$, 3H, 3H-C(17)), 1,92 (s, 3H, OAc), 2,98 (d \times q, $J = 7$ und 7, 1H, H-C(16)), 3,98 und 4,10 (AB-System, $J = 12$, 2H, 2H-C(20)), 4,40 (m, $w_{1/2} = 9$, 1H, H-C(7)), 5,02 (s, 1H, H-C(14)), 5,30 (d, $J = 6$, 1H, H-C(11)).

29. Rastronol-F-Äther 35. – Eine Lösung von 30 mg **29** in 5 ml Tetrahydrofuran und 150 mg wasserfreies CuSO_4 wurden unter Rühren während 35 Std. unter Rückfluss erhitzt. Übliche Aufarbeitung (vgl. 33.) und Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 mit Benzol/Chloroform 1:1 gab nach Kristallisation und Umkristallisieren aus Aceton 12 mg des Dihydroxy-äthers **35**, farblose Plättchen, Smp. 218,4–220,8°. – MS.: M^+ nicht sichtbar, 314 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 284 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{O}$), 139, 91, 69, 47. – UV.: 231 (3,93). – IR.: 3380, 3280, 2950, 2920, \sim 1730, 1717, 1645, 1445, 1115, 1090, 1062, 1047, 1024, 945, 825. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,72 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,96 (s, 3H, 3H-C(19)), 2,57 (d \times d, $J = 14$ und 9, 1H, $\text{H}_{\text{äq}}$ -C(12)), 3,04 (br. d, $J = 9$, 1H, H-C(13)), 3,76 (s, 2H, 2H-C(20)), 4,17 (t, $J = 6$, 1H, H-C(11)), 4,48 (d \times d, $J = 11$ und 5, 1H, H-C(7)), 5,03 (d, $J = 1,5$, 1H, H-C(14)), 5,41 (s, 1H, H_a -C(17)), 6,06 (s, 1H, H_b -C(17)).

30. Äther-acetonid 36. – 55 mg **29**, gelöst in 5 ml Aceton, enthaltend 200 mg wasserfreies CuSO_4 , wurden unter Rückfluss während 7 Std. gekocht. Nach Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 mit Benzol/Chloroform 7:3 als Laufmittel und Umkristallisation aus Aceton erhielt man 28 mg **36**, farblose Nadeln, Smp. 162,5–164,4°. – MS.: 372 (M^+), 357 ($M^+ - \text{CH}_3$), 314 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O} - \text{CO}$), 297, 285, 269, 241, 91, 43. – UV.: 229,5 (3,97). – IR.: 2995, 2940, 2870, 1747, 1735, 1650, 1372, 1260, 1205, 1065, 1030, 962, 918, 828, 740. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,69 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,95 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,22 und 1,55 (2s, je 3H, 2 \times Acetonid- CH_3), 2,57 (d \times d, $J = 14$ und 7, 1H, $\text{H}_{\text{äq}}$ -C(12)), 3,00 (br. d, $J = 9$ und 1,5, 1H, H-C(13)), 3,70 (d, A-Teil, $J = 9$, 1H, H-C(20)), 3,84 (d \times d, B-Teil, $J = 9$ und 1,5, 1H, H-C(20)), 4,17 (t, $J = 6$, 1H, H-C(11)), 4,38 (d \times d, $J = 12$ und 6, 1H, H-C(7)), 4,84 (d, $J = 1,5$, 1H, H-C(14)), 5,41 (t, $J < 1$, 1H, H_a -C(17)), 6,09 (t, $J < 1$, 1H, H_b -C(17)). – $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6): 0,45 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,69 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,32 und 1,44 (2s, je 3H, 2 \times Acetonid- CH_3), 2,23 (d \times d, $J = 14$ und 9, 1H, $\text{H}_{\text{äq}}$ -C(12)), 2,86 (br. d, $J = 9$ und 1,5, 1H, H-C(13)), 3,53 und 3,74 (AB-System, $J = 9$, 2H, 2H-C(20)), 3,83 (t, $J = 6$, 1H, H-C(11)), 4,67 (d \times d, $J = 11$ und 7, 1H, H-C(7)), 4,92 (d, $J = 1,5$, 1H, H-C(14)), 5,00 (d, $J = 1$, 1H, H_a -C(17)), 6,12 (br. s, 1H, H_b -C(17)). – $^1\text{H-NMR}$. (Pyridin- d_5): 0,59 (s, 3H, 3H-C(18)), 0,80 (s, 3H, 3H-C(19)), 1,34 und 1,60 (2s, je 3H, 2 \times Acetonid- CH_3), 2,60 (d \times d, $J = 14$ und 9, 1H, $\text{H}_{\text{äq}}$ -C(12)), 3,08 (br. d, $J = 9$ und 1,5, 1H, H-C(13)), 3,70 (d, A-Teil, $J = 9$, 1H, H-C(20)), 3,80 (d \times d, B-Teil, $J = 9$ und 1,5, 1H, H-C(20)), 4,08 (t, $J = 6$, 1H, H-C(11)), 4,67 (d \times d, $J = 11$ und 7, 1H, H-C(7)), 5,03 (d, $J = 1,5$, 1H, H-C(14)), 5,40 (t, $J = 1$, 1H, H_a -C(17)), 6,12 (br. s, 1H, H_b -C(17)).

31. 7,14,20-Tri-O-acetyl-rastronol G (40). – Aus 26 mg Rastronol G (**39**) erhielt man nach dem üblichen Verfahren (vgl. 4.) und Umkristallisation aus Methanol 23 mg Tetraacetat **40**, farblose Nadeln, Smp. 222,4–226,4°. – MS.: M^+ nicht sichtbar, 490 (M^+ -Keten), 472 ($M^+ - \text{HOAc}$), 430 ($M^+ - \text{HOAc}$ -Keten), 412 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 370 (412-Keten), 328 (370-Keten), 310 (328- H_2O), 282 (310-CO), 264, 43. – UV.: 234 (4,03). – IR.: 2960, \sim 1757, 1744, 1652, 1370, 1240, 1062, 1021, 993, 935, 906. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,74 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,83, 1,93, 2,02 und 2,17 (4s, je 3H, 4 \times OAc), 3,02 (m, $w_{1/2} = 7$, 1H, H-C(13)), 3,56 (d, A-Teil, $J = 12$, 1H, H-C(19)), 3,82 (d \times d, B-Teil, $J = 12$ und 2, 1H, H-C(19)), 5,31 (d \times d, $J = 11$ und 5, 1H, H-C(7)), 5,35 (s, 1H, H_a -C(17)), 5,37 (br. s, 1H, H-C(11)), 5,54 (d, $J = 1$, 1H, H-C(14)), 6,06 (s, 1H, H_b -C(17)), 6,61 (s, 1H, H-C(20)).

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ (532,57) Ber. C 63,14 H 6,81% Gef. C 63,08 H 6,95%

32. Umsatz von 40 mit Oxalsäure/Methanol \rightarrow Halbacetal 41 und Acetal 42. – 100 mg **40**, gelöst in 5 ml Methanol/ H_2O 2:1, enthaltend 55 mg Oxalsäure, wurden 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschließend erneute Zugabe von 38 mg Oxalsäure in 1 ml H_2O und Kochen während 6 Std. Nach Eindampfen, Zugabe von H_2O und Extraktion mit Essigester wurde das kristalline Rohprodukt (90 mg) an 10 g SiO_2 säulenchromatographiert. Eluierung mit Benzol/Chloroform 4:1 gab das Methylacetal **42**, 20 mg farblozes, amorphes Pulver, Smp. 70,3–71,0°. – MS.: 504 (M^+), 444 ($M^+ - \text{HOAc}$), 416 ($M^+ - \text{HOAc} - \text{CO}$), 384 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 324 ($M^+ - 3(\text{HOAc})$), 296 ($M^+ - 3(\text{HOAc}) - \text{CO}$), 282 ($M^+ - 3(\text{HOAc})$ -Keten), 264 (282- H_2O), 236 (264-CO), 211, 149, 43. – UV.: 234 (4,00). – IR.: 2960, 2930, 2850, 1740, 1651, 1370, 1237, 1070, 948. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,70

(s, 3H, 3H-C(18)), 1,79, 1,92 und 2,03 (3s, je 3H, 3 × OAc), 3,02 (*m*, $w_{1/2} = 8$, 1H, H-C(13)), 3,47 (s, 3H, OCH₃), 3,45 (*d*, A-Teil, *J* = 12, 1H, H-C(19)), 3,67 (*d* × *d*, B-Teil, *J* = 12 und 2, 1H, H-C(19)), 5,25 (s, 1H, H-C(20)), ca. 5,3 (*m*, 1H, H-C(7)), 5,32 (s, 1H, H_a-C(17)), 5,38 (br.s, 1H, H-C(11)), 6,02 (s, 1H, H_b-C(17)).

Erhöhung der Polarität des Benzol/Chloroform-Gemisches auf 3:2 eluierte ein weiteres kristallines Rohprodukt, welches nach Umkristallisation aus Methanol/Diisopropyläther 17 mg Halbacetal **41** lieferte: farblose Nadeln, Smp. 225,2–226,5°. – MS.: 490 (*M*⁺), 430 (*M*⁺ – HOAc), 370 (*M*⁺ – 2(HOAc)), 328 (*M*⁺ – 2(HOAc)-Keten), 310 (*M*⁺ – 3(HOAc)), 282 (310-H₂O), 263, 250, 43. – UV.: 235 (3,99). – IR.: 3460, 2955, 2930, 1741, 1728, 1650, 1370, 1232, 1068, 1026, 943, 905, 745. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,72 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,82, 1,93 und 2,04 (3s, je 3H, 3 × OAc), 3,03 (*m*, $w_{1/2} = 10$, 1H, H-C(13)), 3,54 und 3,75 (AB-System, *J* = 12, 2H, 2H-C(19)), 5,32 (*d* × *d*, *J* = 11 und 5, 1H, H-C(7)), 5,34 (s, 1H, H_a-C(17)), 5,40 (*t*, *J* = 3, 1H, H-C(11)), 5,72 (br.s, 2H, H-C(14) und H-C(20)), 6,06 (s, 1H, H_b-C(17)).

C₂₆H₃₄O₉ (490,53) · 1/2H₂O Ber. C 62,51 H 7,06% Gef. C 62,59 H 6,97%

Das Halbacetal **41** konnte auch selektiv hergestellt werden: 300 mg 7,14,20-Tri-*O*-acetylrastronol G (**40**) in 20 ml Tetrahydrofuran/H₂O 2:1 und 170 mg Oxalsäure wurden 12 Std. unter Rückfluss gekocht. Eindampfen, Aufnehmen in H₂O, Extraktion mit Äther und Neutralwaschen gab nach erneutem Eindampfen ein kristallines Rohprodukt, aus welchem durch Umkristallisation aus Methanol/Diisopropyläther 200 mg **41** erhalten wurden.

33. Lacton 43. – 50 mg **41** in 10 ml Aceton wurden analog 19. nach Jones oxydiert. Aus dem kristallinen Rohprodukt erhielt man nach Umkristallisation aus Methanol 40 mg **43**, farblose Plättchen, Smp. 234,3–234,7°. – MS.: 488 (*M*⁺), 444 (*M*⁺ – CO₂), 428 (*M*⁺ – HOAc), 386 (*M*⁺ – HOAc-Keten), 368 (*M*⁺ – 2(HOAc) – CO), 340 (*M*⁺ – 2(HOAc) – CO), 326 (*M*⁺ – 2(HOAc)-Keten), 308 (*M*⁺ – 3(HOAc)), 280 (*M*⁺ – 3(HOAc) – CO), 352, 234, 211, 43. – UV.: 236 (4,03). – IR.: 2970, 2940, 2870, 1740, ~1727, 1656, 1369, 1242, 1230, 1152, 1056, 1016, 958, 911, 814. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,94 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,85, 1,94 und 2,00 (3s, je 3H, 3 × OAc), 2,45 (br. *d*, *J* = 14, 1H, H_{aq}-C(12)), 3,12 (*m*, $w_{1/2} = 9$, 1H, H-C(13)), 3,37 (*d* × *d* × *d*, *J* = 15, 5 und 3, 1H, H_{ax}-C(12)), 4,14 und 4,38 (AB-System, *J* = 12, 2H, 2H-C(19)), 5,27 (*d* × *d*, *J* = 11 und 5, 1H, H-C(7)), 5,39 (s, 1H, H_a-C(17)), 5,59 (*d*, *J* = 5, 1H, H-C(11)), 5,77 (s, 1H, H-C(14)), 6,06 (s, 1H, H_b-C(17)). – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆): 0,40 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,52, 1,68 und 1,72 (3s, je 3H, 3 × OAc), 2,30 (br. *d*, *J* = 14, 1H, H_{aq}-C(12)), 2,72 (*m*, $w_{1/2} = 8$, 1H, H-C(13)), 3,48 (*d* × *d*, *J* = 14 und 5, 1H, H_{ax}-C(12)), 3,52 (*d*, A-Teil, *J* = 12, 1H, H-C(19)), 3,97 (*d* × *d*, B-Teil, *J* = 12 und 2, 1H, H-C(19)), 4,93 (*t*, *J* = 1, 1H, H_a-C(17)), 5,44 (*d* × *d*, *J* = 12 und 6, 1H, H-C(7)), 5,71 (*d*, *J* = 5, 1H, H-C(11)), 5,98 (s, 1H, H-C(14)), 6,03 (br.s, 1H, H_b-C(17)).

C₂₆H₃₂O₉ (488,52) Ber. C 63,92 H 6,60% Gef. C 63,83 H 6,43%

34. 7,20-Anhydro-rastronol G (48). – a) 70 mg Rastronol G (**39**) in 5 ml Methanol wurden bei RT. mit 1 Tropfen konz. HCl versetzt und anschliessend 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie an 10 g SiO₂ mit Chloroform erhielt man nach Umkristallisation aus Äther 30 mg Anhydroprodukt **48**, farblose Prismen, Smp. 176,5–177,5°.

b) 50 mg **39** in 5 ml Aceton und 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurden 7 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen, Zugabe von H₂O, Extraktion mit Essigester und Neutralwaschen erhielt man nach säulenchromatographischer Reinigung an 5 g SiO₂ mit Chloroform und Umkristallisation aus Äther 35 mg **48**, farblose Prismen, Smp. 176,5–178°.

c) 45 mg **39** in 5 ml Methanol/H₂O 2:1 und 30 mg Oxalsäure kochte man während 16 Std. unter Rückfluss. Nach Zugabe von weiteren 25 mg Oxalsäure in 1 ml H₂O und nach Kochen während 6 Std. unter Rückfluss Aufarbeitung und Säulenchromatographie an 5 g SiO₂ lieferte mit Chloroform als Laufmittel nach Umkristallisation aus Äther 30 mg Anhydroderivat **48**, farblose Prismen, Smp. 174,5–176,5°.

d) 50 mg **39** und 200 mg wasserfreies CuSO₄ in 10 ml Aceton wurden unter Rückfluss während 5 Std. gerührt. Nach Abfiltrieren und Eindampfen kristallisierte man den Rückstand aus Äther um und erhielt 40 mg **48**, farblose Prismen, Smp. 169–170°.

Sämtliche aus den verschiedenen Ansätzen a–d erhaltenen Anhydro-Produkte **48** waren identisch (Misch-Smp., DC., IR.- und ¹H-NMR-Spektren). Sie wurden vereinigt und mehrmals aus Äther umkristallisiert: farblose Prismen, Smp. 182,7–183,9°. – MS.: 388 (*M*⁺), 370 (*M*⁺ – H₂O),

358 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$), 328 ($M^+ - \text{HOAc}$), 310 ($M^+ - \text{HOAc} - \text{H}_2\text{O}$), 282, 269, 211, 91. – UV.: 231 (3,98). – IR.: 3360, 2965, 2925, 2905, 2875, \sim 1740, 1728, 1645, 1468, 1360, 1235, 1078, 1004, 970, 937, 920, 872, 800. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): vgl. Figur 2 und Tabelle 3.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (388,44) $\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Ber. C 66,49 H 7,35% Gef. C 66,45 H 7,23%

35. Desacetyl-7,20-anhydro-rastronol G (47). – Eluierung der SiO_2 -Säule in 34c mit Chloroform/Aceton 20:1 gab nach Umkristallisieren aus Methanol 6 mg Desacetylderivat **47**, farblose Nadeln, Smp. 287,4–288,0° (Zers.). – MS.: 346 (M^+), 328 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 316 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$), 282, 269, 211. – UV.: 232,5 (3,97). – IR.: 3400, 2955, 2865, 1728, 1645, 1330, 1271, 1092, 1075, 969, 941, 905, 877, 738. – $^1\text{H-NMR}$. (Pyridin- d_5): 0,62 (s, 3H, 3H-C(18)), 2,8–3,3 (*m*, 3H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(6)$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(12)$ und H-C(13)), 3,32 (*d*, A-Teil, $J = 12$, 1H, H-C(19)), 4,04 (*d* \times *d*, B-Teil, $J = 12$ und 2, 1H, H-C(19)), 4,21 (*d* \times *d*, $J = 16$ und 8, 1H, H-C(11)), 4,65 (*d*, $J = 5$, 1H, H-C(7)), 4,74 (s, 1H, H-C(14)), 5,36 (s, 1H, $\text{H}_a\text{-C}(17)$), 5,54 (*d*, $J = 1,5$, 1H, H-C(20)), 6,12 (s, 1H, $\text{H}_b\text{-C}(17)$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (346,41) Ber. C 65,33 H 6,98% Gef. C 65,21 H 6,89%

36. 14-O-Acetyl-7,20-anhydro-rastronol G (49). – Übliche Acetylierung (vgl. 4.) und nachfolgende säulenchromatographische Reinigung gab aus 50 mg **48** nach Eluierung mit Benzol/Chloroform 4:1 30 mg Diacetat **49**, farbloses, amorphes Pulver, Smp. 159,5–160,3°. – MS.: 430 (M^+), 400 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$), 370 ($M^+ - \text{HOAc}$), 328 ($M^+ - \text{HOAc-Keten}$), 310 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 282 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - \text{CO}$), 264 (282- H_2O), 211, 141, 105, 43. – UV.: 232,5 (4,01). – IR.: 2960, 2935, 2875, \sim 1750, 1733, 1650, 1364, 1230, 1110, 1020, 972, 939, 927, 870, 730. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,75 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,97 (s, 6H, 2 \times OAc), 2,6–3,2 (*m*, 3H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(6)$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(12)$ und H-C(13)), 3,31 (*d*, A-Teil, $J = 12$, 1H, H-C(19)), 3,87 (*d* \times *d*, B-Teil, $J = 12$ und 2, 1H, H-C(19)), 4,15 (*d*, $J = 5$, 1H, H-C(7)), 5,16 (*d* \times *d*, $J = 16$ und 8, 1H, H-C(11)), 5,22 (*d*, $J = 1,5$, 1H, H-C(20)), 5,28 (s, 1H, H-C(14)), 5,40 (s, 1H, $\text{H}_a\text{-C}(17)$), 6,08 (s, 1H, $\text{H}_b\text{-C}(17)$).

Das Diacetat **49** konnte man auch durch analoge Acetylierung von 7 mg Desacetyl-7,20-anhydro-rastronol G (**47**) darstellen: 6 mg farbloses, amorphes Pulver, identisch mit dem aus **48** durch direkte Acetylierung erhaltenen Derivat **49** (Smp., Misch-Smp., DC., IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren).

37. 16,17-Dihydro-7,20-anhydro-rastronol G (50). – 80 mg **48** wurden analog zu 17. hydriert. Nach Aufarbeitung erhielt man durch Säulenchromatographie des festen Rohproduktes (87 mg) mit Benzol/Chloroform 1:1 und Eindampfen 70 mg **50**, farbloses, amorphes Pulver, Smp. 164,1–165,6°. – MS.: 390 (M^+), 330 ($M^+ - \text{HOAc}$), 284, 271, 256, 211, 197, 156, 141, 91, 43. – IR.: 3440, 2975, 2940, 2880, 1735, 1243, 1106, 1028, 940, 913, 892. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,73 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,11 (*d*, $J = 7$, 3H, 3H-C(17)), 1,68 (*d*, $J = 10$, 1H, H-C(9)), 1,97 (s, 3H, OAc), 2,4–3,1 (*m*, 3H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(6)$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(12)$ und H-C(13)), 3,29 (*d*, A-Teil, $J = 12$, 1H, H-C(19)), 3,86 (*d* \times *d*, B-Teil, $J = 12$ und 2, 1H, H-C(19)), 4,08 (*d*, $J = 5$, 1H, H-C(7)), 4,42 (s, 1H, H-C(14)), 5,09 (br. *d* \times *d*, $J = 16$ und 8, 1H, H-C(11)), 5,17 (*d*, $J = 1,5$, 1H, H-C(20)).

38. 16,17-Dihydro-rastronol G (44). – 41 mg Rastronol G (**39**) gab nach Hydrierung in 15 ml Äthanol mit 15 mg 10proz. Pd/C (1 Mol-Äquiv. H_2 nach 30 Min. aufgenommen) und Aufarbeitung direkt ein kristallines Produkt, welches nach Umkristallisation aus Diisopropyläther 25 mg Dihydroverbindung **44** lieferte: farblose Prismen, Smp. 218,7–221,4°. – MS.: 408 (M^+), 390 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 372 ($M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$), 348 ($M^+ - \text{HOAc}$), 330 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{HOAc}$), 312 ($M^+ - 2\text{H}_2\text{O} - \text{HOAc}$), 275, 211, 141, 43. – IR.: 3495, 3350, 2960, 2940, 2880, 1741, 1730, 1465, 1440, 1374, 1255, 1240, 1130, 1087, 1068, 1015, 990, 973, 929, 886, 750. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,80 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,25 (*d*, $J = 7$, 3H, 3H-C(17)), 1,95 (s, 3H, OAc), 2,98 (br. *qui*, $J = 7$, 1H, H-C(16)), 3,55 und 3,70 (A/B-System, $J = 12$, 2H, 2H-C(19)), 4,17 (br. *t*, $J = 8$, 1H, H-C(7)), 4,74 (s, 1H, H-C(14)), 5,37 (br. *d*, $J = 5$, 1H, H-C(11)), 5,54 (s, 1H, H-C(20)).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (408,48) $\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Ber. C 63,29 H 7,97% Gef. C 63,51 H 7,91%

39. 7,14,20-Tri-O-acetyl-16,17-dihydro-rastronol G (45). – 40 mg **44** gaben nach üblicher Acetylierung (vgl. 4.), Aufarbeitung und Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 mit Chloroform 20 mg Tetraacetat **45**, farbloses, amorphes Pulver, Smp. 102,9–105,3°. – MS.: 534 (M^+), 519 ($M^+ - \text{CH}_3$), 504 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$), 490 ($M^+ - \text{CO}_2$), 474 ($M^+ - \text{HOAc}$), 473, 459 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{HOAc}$), 446 ($M^+ - 2\text{CO}_2$), 432 ($M^+ - \text{HOAc-Keten}$), 431 ($M^+ - \text{CH}_3 - 2\text{CO}_2$), 414 ($M^+ - 2(\text{HOAc})$), 390 ($M^+ - \text{HOAc} - 2\text{Keten}$), 372 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - \text{Keten}$), 330 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - 2\text{Keten}$), 312

($M^+ - 3(\text{HOAc})$ -Keten), 284 (312–CO), 266 (284– H_2O), 238 (312– $2 \times \text{CO}$), 211, 197, 43. – IR.: 2940, 2860, 1745, ~ 1737 , 1370, 1232, 1062, 1018, 957, 905. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,72 (s, 3H, 3H–C(18)), 1,22 (d, $J = 7$, 3H, 3H–C(17)), 1,94 (s, 6H, $2 \times \text{OAc}$), 2,07 und 2,18 (2s, je 3H, $2 \times \text{OAc}$), 2,84 ($d \times q$, $J = 7$ und 7, 1H, H–C(16)), 3,55 (d, A-Teil, $J = 12$, 1H, H–C(19)), 3,82 ($d \times d$, B-Teil, $J = 12$ und 2, 1H, H–C(19)), 5,23 ($d \times d$, $J = 11$ und 5, 1H, H–C(7)), 5,36 (br. d, $J = 5$, 1H, H–C(11)), 5,52 (d, $J = 1,5$, 1H, H–C(14)), 6,69 (s, 1H, H–C(20)).

40. Aldehyd-lacton 46. – 277 mg Rastronol G (39), gelöst in 30 ml Aceton, versetzte man bei 0° tropfenweise mit 1,5 ml Jones-Reagens (vgl. 19.). Nach Rühren während 30 Min. bei 0° gab man Eis/ H_2O zu, extrahierte mit Essigester und dampfte ein. Säulenchromatographie des Rohproduktes an 10 g SiO_2 mit Chloroform gab nach Umkristallisation aus Methanol 20 mg 46, farblose Nadeln, Smp. 207,5–209,5°. – MS.: M^+ nicht sichtbar, 314 ($M^+ - \text{HOAc} - \text{CO}$), 296 (314– H_2O), 269, 268, 250, 223, 213, 195, 167, 155, 141, 129, 115, 105, 91, 43. – UV.: 230 (4,01). – IR.: 3430, 2940, 2880, 2710, ~ 1745 , 1730, ~ 1720 , 1648, 1378, 1246, 1230, 1135, 1037, 998, 934, 880, 819, 736. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,14 (s, 3H, 3H–C(18)), 1,98 (s, 3H, OAc), 2,12 (d, $J = 10$, 1H, H–C(9)), 3,1 (m, $w_{1/2} = 20$, 3H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(6)$, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(12)$ und H–C(13)), 4,42 (s, 1H, H–C(14)), 4,8 (m, $w_{1/2} = 22$, 1H, H–C(11)), 4,96 ($d \times d$, $J = 5$ und 1,5, 1H, H–C(7)), 5,52 (s, 1H, $\text{H}_a - \text{C}(17)$), 6,14 (s, 1H, $\text{H}_b - \text{C}(17)$), 9,52 (s, 1H, H–C(19)).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (402,43) Ber. C 65,66 H 6,51% Gef. C 65,76 H 6,24%

41. LiAlH₄-Reduktion von Rastronol G (39) → Pentahydroxy-Verbindung 32. – Zu einer gut gerührten Lösung von 100 mg LiAlH_4 in 5 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei RT. 100 mg 39 in 5 ml Tetrahydrofuran. Anschliessend erhitzte man während 10 Std. unter Rückfluss. Analoge Aufarbeitung wie in 7. und Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 mit Chloroform/Aceton 7:3 gab 18 mg Pentahydroxy-Derivat 32, farblose Nadeln aus Methanol, Smp. 265,3–267,1°. – MS.: 368 (M^+), 350 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 332 ($M^+ - 2 \times \text{H}_2\text{O}$), 301 ($M^+ - 2 \times \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{OH}$), 283, 271, 255, 105, 91, 79, 55, 41. – IR.: 3370, 3240, 2930, 1730, 1470, 1087, 1065, 1040, 994, 948, 900, 798, 720. – $^1\text{H-NMR}$. (Pyridin- d_5): 1,10 (s, 3H, 3H–C(18)), 1,66 (d, $J = 7$, 3H, 3H–C(17)), 3,40 ($d \times q$, $J = 7$ und 7, 1H, H–C(16)), 3,64 und 3,80 (AB-System, $J = 12$, 2H, 2H–C(19)), 4,14 und 4,23 (AB-System, $J = 12$, 2H, 2H–C(20)), 4,6 (m, $w_{1/2} = 18$, 3H, H–C(7), H–C(11) und H–C(14)).

42. Äther-acetonid 37. – 45 mg 32 in 15 ml Aceton und 400 mg wasserfreies CuSO_4 erhitzte man 48 Std. unter Rühren und unter Rückfluss. Übliche Aufarbeitung (vgl. 5. und 22.) gab 32 mg 37, farblose Nadeln aus Aceton, Smp. 219,1–221,1°. – MS.: 390 (M^+), 375 ($M^+ - \text{CH}_3$), 332, 315, 257. – IR.: 3520, 2955, 2935, 1740, 1443, 1382, 1370, 1250, 1198, 1123, 1055, 1041, 1020, 953, 900, 873, 818. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,04 (s, 3H, 3H–C(18)), 1,10 (d, $J = 7$, 3H, 3H–C(17)), 1,28 und 1,58 (2s, je 3H, $2 \times \text{Acetonid} - \text{CH}_3$), 2,50 (br. t, $J = 7$, 1H, H–C(13)), 2,98 ($d \times q$, $J = 7$ und 7, 1H, H–C(16)), 3,33 (s, 2H, 2H–C(19)), 3,68 und 3,80 (AB-System, $J = 8$, 2H, 2H–C(20)), 4,2 (m, $w_{1/2} = 20$, 2H, H–C(7) und H–C(11)), 5,91 (d, $J = 1,5$, 1H, H–C(14)).

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,75 H 8,67%

43. 19-O-Acetyl-derivat 38. – Aus 30 mg 37 erhielt man durch übliche Acetylierung (vgl. 4.) nach Aufarbeitung und direkter Umkristallisation aus Äther 20 mg Monoacetat 38, farblose Nadeln, Smp. 155,5–155,8°. – MS.: 432 (M^+), 417 ($M^+ - \text{CH}_3$), 374 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O} - \text{CO}$), 297, 283, 241, 43. – IR.: 2950, 1742, 1733, 1372, 1242, 1231, 1179, 1125, 1094, 1031, 985, 956, 878, 732. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,01 (s, 3H, 3H–C(18)), 1,10 (d, $J = 7$, 3H, 3H–C(17)), 1,26 und 1,56 (2s, je 3H, $2 \times \text{Acetonid} - \text{CH}_3$), 2,29 (br. t, $J = 7$, 1H, H–C(13)), 2,96 ($d \times q$, $J = 7$ und 7, 1H, H–C(16)), ca. 3,75 (s und AB-System, $J = 12$, 4H, 2H–C(19) und 2H–C(20)), 4,2 (m, $w_{1/2} = 20$, 2H, H–C(7) und H–C(11)), 5,90 (s, 1H, H–C(14)). – $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6): 0,76 (s, 3H, 3H–C(18)), 0,96 (d, $J = 7$, 3H, 3H–C(17)), 1,40 und 1,67 (2s, je 3H, $2 \times \text{Acetonid} - \text{CH}_3$), 2,36 (br. t, $J = 8$, 1H, H–C(13)), 3,00 ($d \times q$, $J = 7$ und 7, 1H, H–C(16)), 3,68 (2 AB-Systeme, je $J = 12$, 4H, 2H–C(19) und 2H–C(20)), 3,85 (t, $J = 6$, 1H, H–C(11)), 4,46 ($d \times d$, $J = 11$ und 6, 1H, H–C(7)), 5,95 (d, $J = 1,5$, 1H, H–C(14)).

44. 14,19-Di-O-acetyl-rastronol H (52). – Aus 18 mg Rastronol H (51) erhielt man nach dem üblichen Verfahren (vgl. 4.) 17 mg Triacetat 52, farblose Nadeln aus Methanol, Smp. 213,4–214,0°. – MS.: M^+ nicht sichtbar, 446 (M^+ -Keten), 445, 429, 428 ($M^+ - \text{HOAc}$), 400 ($M^+ - \text{HOAc} -$

CO), 340 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - \text{CO}$), 312 ($M^+ - 2(\text{HOAc}) - 2\text{CO}$), 297, 280 ($M^+ - 3(\text{HOAc}) - \text{CO}$), 269, 257, 237, 43. – UV.: 233 (4,05). – IR.: 2970, 2940, 2880, ~ 1760 , 1755, 1733, 1653, 1368, 1230, 1060, 1037, 1013, 969, 931, 973, 800. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,84 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,97 (s, 6H, 2 \times OAc), 2,11 (s, 3H, OAc), 2,83 ($d \times d$, $J = 14$ und 11, 1H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(16)$), 3,17 (br.s, 1H, H-C(13)), 3,18 ($d \times d$, $J = 18$ und 8, 1H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(12)$), 4,18 (d , $J = 5$, 1H, H-C(7)), 5,20 (m, $w_{1/2} = 20$, 1H, H-C(11)), 5,21 (s, 1H, H-C(14)), 5,33 (d , $J = 2$, 1H, H-C(20)), 5,42 (s, 1H, $\text{H}_a - \text{C}(17)$), 6,08 (s, 1H, $\text{H}_b - \text{C}(17)$), 6,14 (s, 1H, H-C(19)). – $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6): 0,76 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,69, 1,70 und 1,76 (3s, je 3H, 3 \times OAc), 1,91 (d , $J = 10$, 1H, H-C(9)), 2,95 ($d \times d$, $J = 14$ und 11, 1H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(6)$), 3,16 (br.s, 1H, H-C(13)), 3,23 ($d \times d$, $J = 18$ und 8, 1H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(12)$), 4,44 (d , $J = 5$, 1H, H-C(7)), 5,02 (s, 1H, $\text{H}_a - \text{C}(17)$), 5,20 (m, $w_{1/2} = 20$, 1H, H-C(11)), 5,25 (d , $J = 2$, 1H, H-C(20)), 5,49 (s, 1H, H-C(14)), 6,10 (s, 1H, $\text{H}_b - \text{C}(17)$), 6,55 (s, 1H, H-C(19)).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_9$ (488,52) Ber. C 63,92 H 6,60% Gef. C 63,84 H 6,37%

45. Rastronol-H-Lacton 53. – Aus 50 mg **51** erhielten wir durch Oxydation mit Jones-Reagens (vgl. 19.), Aufarbeitung und Säulenchromatographie an 10 g SiO_2 mit Chloroform und anschließendem Eindampfen 30 mg Lacton **53**, farbloses, amorphes Pulver, Smp. 125,6–126,8°. – MS.: M^+ nicht sichtbar, 358 ($M^+ - \text{CO}_2$), 340 ($M^+ - \text{H}_2\text{CO}_3$), 298 ($M^+ - \text{CO}_2 - \text{HOAc}$), 280 ($M^+ - \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HOAc}$), 269, 237, 91, 43. – UV.: 229 (3,98). – IR.: 3450, 2945, ~ 1745 , 1735, ~ 1725 , 1652, 1265, 1250, 1121, 995, 974, 935. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,25 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,96 (d , $J = 11$, 1H, H-C(9)), 1,97 (s, 3H, OAc), 2,8–3,2 (m, 3H, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(6)$, $\text{H}_{\text{ax}} - \text{C}(12)$ und H-C(13)), 4,28 ($d \times d$, $J = 5$ und 1,5, 1H, H-C(7)), 4,44 (s, 1H, H-C(14)), 5,10 (m, $w_{1/2} = 22$, 1H, H-C(11)), 5,48 (s, 1H, $\text{H}_a - \text{C}(17)$), 5,64 (d , $J = 2$, 1H, H-C(20)), 6,09 (s, 1H, $\text{H}_b - \text{C}(17)$).

46. 16,17-Dihydro-rastronol-H-Lacton 54. – 74 mg **53** wurden analog zu 17. hydriert. Das Rohprodukt gab nach säulenchromatographischer Reinigung an 5 g SiO_2 mit Benzol/Chloroform 1:1 und Eindampfen 65 mg Dihydrolacton **54**, farbloses, amorphes Pulver, Smp. 103,1–107,4°. – MS.: 404 (M^+), 360 ($M^+ - \text{CO}_2$), 342 ($M^+ - \text{H}_2\text{CO}_3$), 300, 282, 271, 253, 239, 227, 226, 209, 197, 141, 91, 43. – IR.: 3450, 2940, 1740, 1385, 1245, 1121, 1028, 987, 962, 921, 865. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,16 (d , $J = 7$, 3H, 3H-C(17)), 1,24 (s, 3H, 3H-C(18)), 2,02 (s, 3H, OAc), 4,21 (d , $J = 4$, 1H, H-C(7)), 4,52 (br.s, 1H, H-C(14)), 5,11 ($d \times d$, $J = 17$ und 9, 1H, H-C(11)), 5,62 (d , $J = 2$, 1H, H-C(20)).

47. 16,17-Dihydro-rastronol H (55). – Katalytische Hydrierung nach 17. und Säulenchromatographie an 5 g SiO_2 lieferte aus 53 mg **51** nach Eluierung mit Chloroform und Eindampfen 45 mg **55**, farbloses, amorphes Pulver, Smp. 199,1–201,4°. – MS.: 406 (M^+), 388 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 360 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$), 346 ($M^+ - \text{HOAc}$), 328 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{HOAc}$), 300 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O} - \text{HOAc}$), 209, 141, 91, 43. – IR.: 3450, 2970, 2940, 2880, ~ 1743 , 1738, ~ 1723 , 1257, 1245, 1092, 1033, 964, 917, 894. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,89 (s, 3H, 3H-C(18)), 1,11 (d , $J = 7$, 3H, 3H-C(17)), 1,99 (s, 3H, OAc), 4,08 (d , $J = 5$, 1H, H-C(7)), 4,46 (br.s, 1H, H-C(14)), 5,10 ($d \times d$, $J = 15$ und 8, 1H, H-C(11)), 5,21 (br.s, 1H, H-C(19)), 5,30 (d , $J = 2$, 1H, H-C(20)).

48. LiAlH_4 -Reaktion von Rastronol H (51) \rightarrow Pentahydroxy-Verbindung 32. – 20 mg **51** in 5 ml Tetrahydrofuran wurden wie in 7. mit 10 mg LiAlH_4 in 5 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Das Rohprodukt wurde direkt kristallisiert und gab nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol 3 mg des Pentahydroxyderivates **32**, farblose Nadeln, Smp. 261,4–263,5°. Die Identität dieses Produktes mit der Verbindung **32** aus Rastronol G (**39**) (vgl. 41.) wurde bestätigt durch Misch-Smp., DC. und IR.-Spektren.

49. 16,17-Dihydro-umbrosin A (58). – Aus 8 mg Umbrosin A erhielt man durch katalytische Hydrierung analog zu 17. und Umkristallisation aus Methanol 5,5 mg **58**, farblose Nadeln, Smp. 277,4–279,8°.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Hensch, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 58, 1921 (1975); P. Rüedi & C. H. Eugster, *ibid.* 58, 1899 (1975); M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, *ibid.* 56, 2534 (1973) und frühere, darin zitierte Arbeiten.

- [2] *T. Kubota, T. Matsuura, T. Tsutsui, S. Uyeo, H. Irie, A. Numata, T. Fujita & T. Suzuki*, *Tetrahedron* **22**, 1659 (1966); *E. Fujita, T. Fujita & M. Shibuya*, *Chem. pharm. Bull.* **16**, 1573 (1968).
- [3] *E. Fujita, T. Fujita, H. Katayama, M. Shibuya & T. Shingu*, *J. chem. Soc. (C)* **1970**, 1674.
- [4] *E. Fujita, M. Taoka, M. Shibuya, T. Fujita & T. Shingu*, *J. chem. Soc. Perkin I*, **1973**, 2277.
- [5] *I. Kubo, T. Kamikawa, T. Isobe & T. Kubota*, *Bull. chem. Soc. Japan* **47**, 1277 (1974).
- [6] *L. H. Briggs, B. F. Chain, R. C. Cambie & B. R. Davis*, *J. chem. Soc. (C)* **1962**, 1840; *L. H. Briggs, B. F. Chain, R. C. Cambie, B. R. Davis, P. S. Rulledge & J. K. Wilmshurst*, *ibid.* **1963**, 1345; *F. Piozzi, A. Quilico, R. Mondelli, T. Ajello, V. Sprio & A. Melera*, *Tetrahedron* **22**, Suppl. **8**, 515 (1966).
- [7] *J. R. Hanson*, *J. chem. Soc.* **1965**, 5036; *P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, B. L. Mylari & E. Wenkert*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5480 (1968).
- [8] *K. Tori, I. Horibe, H. Shigemoto & K. Umemoto*, *Tetrahedron Letters* **1975**, 2199.
- [9] *R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel & J. Hudec*, *Tetrahedron* **22**, Suppl. **7**, 355 (1966).
- [10] *J. MacMillan & E. R. H. Walker*, *J. chem. Soc. Perkin I* **1972**, 986.
- [11] *P. M. Bourn & W. Klyne*, *J. chem. Soc.* **1960**, 2044; *W. Klyne*, *Tetrahedron* **13**, 29 (1961); *R. Henderson & R. Hodges*, *ibid.* **11**, 226 (1960).
- [12] *E. Fujita & M. Taoka*, *Chem. pharm. Bull.* **20**, 1752 (1972).
- [13] *S. Mori, T. Koizumi, K. Shudo & T. Okamoto*, *Chem. pharm. Bull.* **18**, 884 (1970).
- [14] *S. W. Pelletier & L. H. Keith* in 'The Alkaloids', Ed. R. H. F. Manske, Vol. XII, 135 (1970).

82. Anil-Synthese

12. Mitteilung¹⁾

Über die Darstellung von 1,2,3-Triarylpropan-Verbindungen

von **Vincenzo Coviello**²⁾ und **Adolf Emil Siegrist**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

(15. I. 76)

Preparation of 1,2,3-Triarylpropane compounds. – *Zusammenfassung.* Anile aromatischer Aldehyde können mit 2 Mol-Äquiv. 2,5-Dichlortoluol oder mit 2 Mol-Äquiv. in 2-Stellung durch 3-Chlor-4-methyl-phenyl substituierte 2*H*-Benzotriazole, 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazole, Oxazole oder Benzoxazole in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid in die entsprechenden 1,2,3-Triarylpropan-Derivate übergeführt werden. Der Chlorsubstituent in *o*-Stellung zur Methylgruppe bestimmt wesentlich gute Ausbeuten und einen leichten Reaktionsverlauf, welcher weiterhin durch Abwesenheit von Licht begünstigt, in vielen Fällen erst ermöglicht wird.

Problemstellung. – Aromatische Styryl- bzw. Stilbenyl-Verbindungen sind mit Hilfe der «Anil-Synthese» [2] zugänglich. So können methylsubstituierte carbocyclische und heterocyclische Aromaten **1** mit Anilen aromatischer carbocyclischer oder heterocyclischer Aldehyde **2** in Dimethylformamid (DMF) und in Gegenwart starker Basen, wie z.B. Kaliumhydroxid, in die entsprechenden Styryl- bzw. Stilbenyl-Verbindungen **3** übergeführt werden:

¹⁾ 11. Mitt. siehe [1].

²⁾ Teil der Inaugural-Dissertation Nr. 737 von *Vincenzo Coviello*, Universität Freiburg, Schweiz.