

**120. Diterpenoide Drüsenfarbstoffe:
Coleon L, ein neues Diosphenol aus *Coleus somaliensis* S. MOORE;
Revision der Strukturen von Coleon H, I, I' und K**

von Peter Ruedi und Conrad Hans Eugster

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

(7.III.77)

**Leaf-gland Pigments: Coleon L, a New Diosphenolic Compound from *Coleus somaliensis* S. MOORE;
Revision of the Structures of Coleon H, I, I' and K**

Summary

From leaf-glands of *C. somaliensis* a new, highly oxidized diosphenolic hydroquinone belonging to the abietane series was isolated in minute quantities. The new compound, coleon L (**4c**; C₂₄H₃₀O₁₀), is very labile and transformed into its tautomer coleon K (**5d**) on standing in solution. ¹H-NMR. spectra of coleon L showed clearly that the points of attachment of the two acetoxy groups are at C(3) and C(16) contrary to the positions expected from our previously published structure **3** for coleon K. Application of a recently elaborated conversion of *trans*-A/B-6,7-diketones of type **5** into the *cis*-isomers **6** allowed to assign unambiguously the β-configuration to the hydroxyl group at C(3) using pyridin induced solvent shifts. This confirmed structure **4c** and **5d** for coleon L and K, respectively. Based on similar reasons, the configuration at C(3) of coleon H, I and I' had to be revised, the structures of these coleons being **4b**, **5b** and **5c**, respectively.

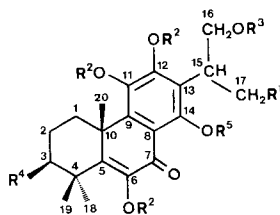
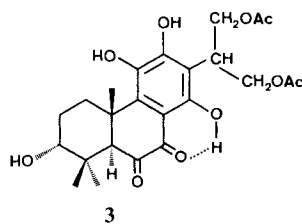
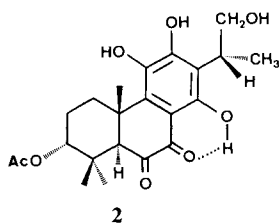
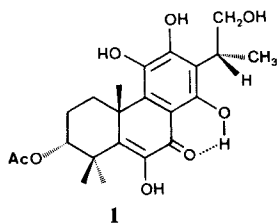
Aus Blattdrüsen von *Coleus somaliensis* S. MOORE hatten wir vor einiger Zeit die Coleone H (gelbes Diosphenol), I (orangerotes Diketon) und K (orangerotes Diketon) isoliert und für diese Verbindungen die Strukturen **1**, **2** bzw. **3** vorgeschlagen [1]¹). Das aus Coleon K abzuleitende, hypothetische Diosphenol, von uns provisorisch als Coleon L bezeichnet [1], wurde bei dieser ersten Untersuchung nicht aufgefunden. Erneute, eingehende chromatographische Untersuchungen an Extrakten aus einer neuen Ernte von *C. somaliensis* haben nun zur Isolierung dieser im Farbstoffgemisch nur in sehr geringer Konzentration enthaltenen Verbindung geführt.

¹) Das aus *C. somaliensis* isolierte Coleon I konnte seiner Labilität wegen bisher nicht kristallisiert werden; später haben wir diese Verbindung im Gemisch mit dem C(3)-O-Formylanalogon (Coleon I') aus einer *Plectranthus*-Art erneut isoliert und kristallisiert erhalten [2]; betreffend Chiralität an C(15) s. [3].

Coleon L, $C_{24}H_{30}O_{10}$ (M^+ 478), ist ein labiles, gelbes Öl, hat ein zu *Coleon C* (**4a**) [4] analoges UV./VIS.-Spektrum (Diosphenolchromophor dieser Reihe) und zeigt eine mit *Coleon C* und H^2) nahezu übereinstimmende CD.-Kurve (d. h. normale C(10)-Konfiguration im Abietanskelett). Nach 1H -NMR.-Spektren (Aceton- d_6) mit Singulett bei 2,00 und 2,09 ppm liegt eine *O*-Diacetylverbindung vor. Daneben erkennt man drei für derartige Diosphenole charakteristische, nach tiefem Feld verschobene Singulette für die an tertiären C-Atomen haftenden Methylgruppen bei 1,42, 1,55 und 1,75 ppm. Ein mit dem Spektrum von *Coleon K* nahezu übereinstimmendes kompliziertes Multipllett zwischen 3,8–4,65 ppm gehört zur dihydroxylierten Isopropylgruppe. *Anders als bei Coleon K* erscheint aber im Spektrum von *Coleon L* bei 4,80 ppm ein Multipllett (d \times d, 1H, $w_{1/2} \approx 14$ Hz), das einem Methinproton neben einer *O*-Acetylfunktion im Ring A zugeordnet werden muss. Betreffs der Lage dieser Gruppe und der Konfiguration am entsprechenden C-Atom siehe unten. Somit ist nur eine *O*-Acetylgruppe in der Isopropylgruppe lokalisiert. Diese Verteilung der *O*-Funktionen wird auch aus 1H -NMR.-Spektren von *Coleon L* in $CDCl_3$ deutlich: Aus dem breiten Multipllett bei 3,8–4,65 ppm (Aceton- d_6) entstehen 2 Signalgruppen mit Schwerpunkten bei 3,9 (ca. 4H, $CHCH_2OH$) und 4,8 ppm (3H, CH_2OAc und $CHOAc$).

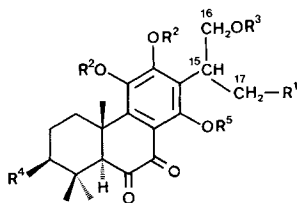
Da wir auf eine Verwandtschaft von *Coleon L* und *Coleon K* schlossen, musste die früher veröffentlichte Struktur **3** für *Coleon K* in Bezug auf die Verteilung der *O*-Funktionen und die Konfiguration im Ring A überprüft werden. Seinerzeit [1] wurde für die diosphenolische Penta-*O*-acetylverbindung von *Coleon K* aufgrund

Schema

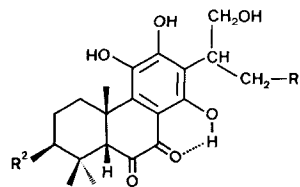


- 4a** $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$ (15*R*) (*Coleon C*)
b $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = H$, $R^4 = OCOCH_3$ (15*R*) (*Coleon H*)
c $R^1 = OH$, $R^2 = R^5 = H$, $R^3 = COCH_3$, $R^4 = OCOCH_3$ (*Coleon L*)
d $R^1 = R^4 = OCOCH_3$, $R^2 = R^3 = COCH_3$, $R^5 = H$
e $R^1 = R^4 = OCOCH_3$, $R^2 = R^3 = R^5 = COCH_3$

2) Vgl. die CD.-Kurven in [1] und [4].



- 5a** $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=H$ (15R) (Coleon D)
b $R^1=R^2=R^3=R^5=H, R^4=OCOCH_3$ (15R) (Coleon I)
c $R^1=R^2=R^3=R^5=H, R^4=OCHO$ (15R) (Coleon I')
d $R^1=OH, R^2=R^5=H, R^3=COCH_3, R^4=OCOCH_3$ (Coleon K)
e $R^1=R^4=OH, R^2=R^3=R^5=H$



- 6a** $R^1=R^2=H$ (15R)
b $R^1=H, R^2=OH$ (15R)
c $R^1=R^2=OH$

der Halbwertsbreite von *ca.* 9 Hz für das Signal von H-C(3) α -Konfiguration an C(3) abgeleitet (im Diketon Coleon K ist dieses wichtige Signal nicht auszumachen). Die nachfolgenden Argumente zeigen nun, dass Coleon K anstelle der angegebenen Struktur **3** die revidierte Struktur **5d** besitzt: Wie in Coleon L tritt nämlich im 1H -NMR.-Spektrum von Coleon K in $CDCl_3^3$ eine Auftrennung des breiten Multipletts (3,5–4,6 ppm) in 2 Signalgruppen auf. Im Pentaacetat von Coleon K (Diosphenolstruktur!, neue Strukturformel **4e**) erscheint die diacetylierte Seitenkette in mehreren Lösungsmitteln in nahezu identischer Signalform wie bei den Acetaten von Coleon C (**4a**) und Coleon D (**5a**) (Schwerpunkt des Multipletts mit *AB*-Charakter bei 4,4 ppm). Da diese Tieffeldverschiebung *aller* Oxymethylenprotonen erst *nach* der Acetylierung zu beobachten ist, kann in Coleon K nur eine der beiden Hydroxylgruppen der Isopropylgruppe acetyliert sein, und die zweite *O*-Acetylfunktion muss am Ring A haften. Ihre Lage und die Konfiguration am entsprechenden Ring-C-Atom ergibt sich eindeutig durch die Überführung von Coleon K (*trans*-A/B-6,7-Diketon) in sein *cis*-A/B-6,7-Diketon; diese Reaktion haben wir vor kurzem eingehend an Coleon D (**5a** \rightarrow **6a**) studiert [2]. Das hier entstandene Desacetyl-*cis*-Coleon K (**6c**), $C_{20}H_{26}O_8$ (M^+ 394), tiefrote Prismen, hat einen Smp. von 238,5–239,8°, und zeigt im IR. eine Bande bei 1715 cm^{-1} und im 1H -NMR.-Spektrum (Aceton- d_6) u. a. ein Signal bei 0,63 ppm für die abgeschirmte α - $H_3C-C(4)$. Die steroidale Konformation ist durch die Röntgen-Strukturanalyse von *cis*-Coleon D (**6a**) [3] gesichert. **6c** eignet sich ausgezeichnet zur eindeutigen Festlegung der *O*-Funktionen im Ring A durch 1H -NMR.-Spektren und PISS.⁴⁾-Verschiebungstechniken [5]. H-C(5) und β - $H_3C-C(4)$ erfahren in Pyridin- d_5 ausgeprägte Tieffeldverschiebungen (vgl. Tab. 1). Daraus folgt, dass *Coleon K die revidierte Struktur 5d zukommt*⁵⁾.

Offenbar ist es bei Diosphenolen vom Typ **4** ohne exakte Kenntnis der Konformation von Ring A und ohne Vorliegen beider C(3)-Epimerer gefährlich, die

³⁾ In [1] ist nur eine Aufnahme von kristallisiertem Coleon K in Aceton- d_6 veröffentlicht, da es in dieser Form in $CDCl_3$ nahezu unlöslich ist.

⁴⁾ Pyridin induced solvent shifts.

⁵⁾ Nach IUPAC-Regeln ist Coleon K als $3\beta,16$ (oder 17)-Diacetoxy-11,12,14,17(oder 16)-tetrahydroxy-abieta-8,11,13-trien-6,7-dion (**5d**) zu bezeichnen.

Tabelle. $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren $\Delta\delta$ -Werte^{a)} von *cis-A/B-6,7-Diketonen*

	6a	6b	6c
H-C(5)	0,14	0,51	0,50
α -H ₃ C(18)	0,13	0,19	0,18
β -H ₃ C(19)	0,10	0,32	0,32
H ₃ C(20)	0,14	0,18	0,18

a) $\Delta\delta = \delta(\text{Pyridin-d}_5) - \delta(\text{Aceton-d}_6)$; ausführliche $^1\text{H-NMR.}$ -Daten im exper. Teil.

Konfiguration an C(3) allein aus Halbwertsbreiten des NMR.-Signals von H-C(3) herzuleiten. Da wir der *O*-Funktion an C(3) in den Coleonen H, I und I' ebenfalls aufgrund der Halbwertsbreite des Signals von H-C(3) von Diosphenolderivaten die α -Konfiguration zugeschrieben hatten [1] [2], musste auch diese Zuordnung überprüft werden. Die drei Verbindungen wurden deshalb in das ihnen gemeinsame *cis-A/B-6,7-Diketon* (C₂₀H₂₆O₇ (M^+ 378), tiefrote Nadeln vom Smp. 227,5–228° übergeführt, welches im IR. eine Bande bei 1714 cm⁻¹ und im $^1\text{H-NMR.}$ (Aceton-d₆) u.a. ein Signal bei 0,63 ppm für das nach hohem Feld verschobene Singulett von α -H₃C-C(4) zeigt. Aus $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren und PISS-Verschiebungen (vgl. Tab. 1) folgt jetzt eindeutig β -Konfiguration für die HO-C(3)-Gruppe dieser Verbindung, welcher deshalb Struktur **6b** (Desacetyl-*cis*-Coleon I) zukommt. Die Coleone H, I und I' besitzen folglich die revidierten Strukturen **4b**, **5b**, bzw. **5c**⁶⁾.

Verseifung von Coleon K (**5d**) und Penta-*O*-acetyl-Coleon K (**4e**) nach [2] lieferte das sehr polare Hexahydroxy-*trans-A/B-6,7-diketon* **5e**, C₂₀H₂₆O₈ (M^+ 394), als orange Nadelchen vom Smp. 195,2–196,8°. Analoge Reaktion mit Coleon L (**4c**) ergab ein nach DC., UV./VIS.- und Massenspektren mit **5e** identisches *trans*-Diketon. Daraus folgt, dass Coleon K und Coleon L tatsächlich Tautomere darstellen. Dieser Schluss kann auch aus spektroskopischen Argumenten gezogen werden. So beträgt der durch die benachbarte β -Acetoxygruppe an C(3) bedingte Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden H₃C-C(4) in Coleon H (**4b**) 0,11 ppm, während er in Coleon C (**4a**), das an C(3) keine *O*-Funktion trägt, 0,02 ppm [2] beträgt. Derselbe Unterschied ($\Delta\delta = 0,13$ ppm) tritt auch in Coleon L (**4c**) auf. Darüber hinaus entsprechen Signalform und -lage von H-C(3) im diosphenolischen Coleon-K-pentaacetat (**4e**) genau demjenigen von Coleon L, welches systematisch als 3 β ,16 (oder 17)-Diacetoxy-6,11,12,14,17 (oder 16)-penta-hydroxy-abieta-5,8,11,13-tetraen-7-on (**4c**) bezeichnet wird.

In [2] hatten wir gezeigt, dass im Tautomerengemisch **4a** \rightleftharpoons **5a** \rightleftharpoons **6a** das *trans*-Diketon **5a** (Coleon D) das labilste der drei Tautomeren darstellt. Im Fall von Coleon L (**4c**) trat schon nach kurzem Stehen in Lösung bei RT. Umlagerung in das *trans-A/B-6,7-diketon* **5d** (Coleon K⁷⁾) ein. Ausgehend von Coleon K bildete

6) IUPAC-Nomenklatur für Coleon H: (15*R*)-3 β -Acetoxy-6,11,12,14,16-tetrahydroxy-abieta-5,8,11,13-tetraen-7-on (**4b**); Coleon I ist (15*R*)-3 β -Acetoxy-11,12,14,16-tetrahydroxy-abieta-8,11,13-trien-6,7-dion (**5b**); Coleon I' ist (15*R*)-3 β -Formyloxy-11,12,14,16-tetrahydroxy-abieta-8,11,13-trien-6,7-dion (**5c**).

7) DC.-Kontrolle, UV./VIS.-Spektren; aus Materialmangel keine weiteren Messungen.

sich Coleon L nur sehr langsam und in Spuren. Offensichtlich wird das Gleichgewicht Diosphenol \rightleftharpoons Diketon in diesen Molekeln von Effekten, die wir noch nicht kennen, stark beeinflusst.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.129-0.74) für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. M. Hesse und Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn H. Frohofer und Mitarbeiterinnen für IR.-Spektren, Herrn J.D. Supthut, Leiter der Städtischen Sukkulentensammlung Zürich, für Aufzucht von Stecklingen.

Experimenteller Teil

1. *Vorbemerkungen.* Betreffend Arbeitstechniken und Geräte s. [4]. UV./VIS.-Daten als λ_{\max} in nm ($\log \epsilon$). Sch. bedeutet Schulter. IR.-Absorptionen in cm^{-1} . CD.-Spektren bei RT.: λ_{\max} in nm ($d\epsilon$). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: δ in ppm (TMS=O) (Multiplizität, Kopplungskonstante oder Halbwertsbreite in Hz, Anzahl Protonen, Zuordnung). Massenzahlen im MS. (nur Angabe der wichtigsten Fragmente) in *m/e*. Intensivste Banden in IR.- und 100%-Pik in Massenspektren sind kursiv gedruckt.

2. *Isolierung von Coleon L (4c).* 150 g getrocknete Blätter und Stengel von *Coleus somaliensis*⁸⁾ wurden mit Äther bei RT. während 4 Std. extrahiert. Nach Eindampfen Rückstand in Petroläther/Benzol 1:1 aufgenommen und Lösung mit 80proz. wässrigem Methanol mehrfach extrahiert. Die schonend eingedampfte Hypophase (2,6 g) an Kieselgel mit Benzol/Äther 8:1 (Säule 4×22 cm) chromatographiert (Abtrennung der Coleone G, H, J und O, vgl. [1]). Die am Start haftende braune Zone, enthaltend Coleon K (5d), vgl. [1], wurde ausgekratzt. Die unmittelbar unter der Coleon-K-Zone haftende, jedoch gut abgetrennte breite orange Zone (220 mg) nach Zerschneiden der Säule und Elution (Äther/Aceton) an Polyamid mit Methanol/Wasser 1:1 (Säule $1,5 \times 8$ cm) chromatographiert. Es wurden 3 Zonen beobachtet. *Zone 1:* 43 mg, leicht gelblich, diffus; mit der Lösungsmittelfront eluiert. Hauptkomponente ist in der Kieselgel-Chromatographie unvollständig abgetrenntes Coleon J (DC., SiO_2 , Hexan/Aceton 2:1, vgl. [1]). *Zone 2:* 70 mg, intensiv gelb, langsam durchlaufend: Coleon L (4c), Rf 0,20 (SiO_2 , Hexan/Aceton 2:1), Rf 0,12 (Benzol/Äther 4:1). *Zone 3:* braunorange, haftend; teilweise eluierbar mit Methanol/Aceton 1:2 (12 mg nach Abtrennung von Polyamid-Oligomeren durch rasche Filtration an Kieselgel mit Äther): im Eluat war neben farblosen und braunen polaren Verbindungen wenig Coleon I (5b)⁹⁾ enthalten, Rf 0,20 (SiO_2 , Hexan/Aceton 2:1), Rf 0,13 (SiO_2 , Benzol/Äther 4:1)¹⁰⁾. Das rohe Coleon L (4c) aus Zone 2 wurde zur Weiterreinigung mehrfach an Kieselgel chromatographiert: Benzol/Äther 7:1 (Abtrennung von diffusen gelblichen und braunen Zonen), Hexan/Essigester 20:7 und Hexan/Essigester 2:1¹¹⁾ (Abtrennung eines farblosen, die Fluoreszenz im UV._{254nm} stark löschenden Öles¹²⁾ und schliesslich Hexan/Aceton 7:3 lieferte 6,8 mg DC.-reines Coleon L (4c) als intensiv gelbes Öl. – UV./VIS. (Äther): 266 (4,12), 287 Sch. (3,86), 328 (3,71), 396 (3,91). – IR. (CHCl_3): 3510, 3380, 2920, 2850, 1724, 1625, 1600, 1455, 1380, 1370, 1315, 1285, 1175, 1160, 1088, 1058, 1037, 1020, 985, 963. – CD. (Dioxan, $c = 0,178$ mg/ml, $d = 5$ mm): 269 (+7,24), 275 (+6,60), 282 (+6,76), 297 (0), 305 (–2,04), 346 (0), 387 (–0,59), 440 (0). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,41 und 1,54 (je s, je 3H, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(19)$), 1,72 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}(20)$), 2,13 und 2,18 (je s, je 3H, 2 OAc), ca. 3,15 (m, $w_{1/2} \approx 20$, 1H, $\beta\text{-H-C}(1)$), 3,8–4,1 (m, ca. 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$, 4,7–4,95 (m, 3H, CH_2OAc , $\alpha\text{-H-C}(3)$), 7,16 (s, 1H, $\text{HO-C}(6)$), 13,04 (s, 1H, $\text{HO-C}(14)$). $^1\text{H-NMR}$. (Aceton- d_6): 1,42 und 1,55 (je s, je 3H, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(19)$), 1,75 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}(20)$), 2,00 und 2,09 (je s; je 3H, 2 OAc), ca. 3,3 (m, $w_{1/2} \approx 20$, 1H, $\beta\text{-H-C}(1)$), 3,8–4,65 (m mit $d \times d'$ - und AB -Charakter, ca. 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{OAc})$), 4,80 ($d \times d'$ -artiges m, $w_{1/2} \approx 14$, 1H, $\alpha\text{-H-C}(3)$). $^1\text{H-NMR}$. (Pyridin- d_5): 1,60 und 1,75 (je s, je 3H, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(19)$), 1,87 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}(20)$), 2,01 und 2,06 (je s, je 3H, 2 OAc), ca. 3,6 (m, $w_{1/2} \approx 25$, 1H, $\beta\text{-H-C}(1)$), 4,3–5,2 (br. m, ca.

⁸⁾ Ernte 1973, Wallisellen ZH.

⁹⁾ Identifiziert durch Co-chromatographie mit dem Gemisch Coleon I/I' (5b/5c) aus [2]. Ob in *C. somaliensis* auch ein Acetyl/Formyl-Gemisch vorliegt, ist nicht bekannt. Nach Abtrennung der Begleitsubstanzen wurde ca. 1 mg öliges 5b isoliert. – UV./VIS. (Äther): 279, 327, 407 (qual.).

¹⁰⁾ Coleon L (4c) und Coleon I (I') lassen sich an Kieselgel nicht voneinander trennen.

¹¹⁾ Bei allen chromatographischen Trennungen bildete sich etwas polares Diketon.

¹²⁾ Bei dieser Trennung wurde zusätzlich zu Coleon L eine rascher laufende gelbe Zone beobachtet.

5H, $CH(CH_2OH)(CH_2OAc)$, 6,2 (br. s, HO). - MS.: 478 (M^+ , $C_{24}H_{30}O_{10}$), 463 ($M^+ - CH_3$), 462, 418 ($M^+ - HOAc$), 403 ($M^+ - HOAc - CH_3$), 402, 400 ($M^+ - HOAc - H_2O$), 385 (400 - CH_3), 376 ($M^+ - HOAc - Keten$), 358 (376 - H_2O), 343 ($M^+ - HOAc - Keten - H_2O - CH_3$), 327, 299, 290, 274.

3. Hexahydroxy-trans-diketon **5e**. 10 mg Coleon K (**5d**) in 1,5 ml Methanol, mit 2 ml 2N NaOH, während 2 Std. bei RT. unter N_2 verseift, (vgl. [2]). Reinigung an Kieselgel (Säule 1,5×6 cm) mit Benzol/Äther 4:1→1:2 und Nachreinigung der eluierten, sehr polaren, orangen Hauptzone an wenig Kieselgel mit Äther (Säule 1×3 cm): 5 mg wollige, orange Nadelchen (Aceton/Chloroform) vom Smp. 195,2–196,8°. - UV./VIS. (Äther): 278 (3,82), 324 (3,81), 406 (3,61). - 1H -NMR. (DMSO- d_6): 1,04 (s, β - $H_3C(19)$), 1,30 (s, α - $H_3C(18)$), 1,38 (s, $H_3C(20)$), 3,15 (s, α -H-C(5)), 3,32 (m, $CH(CH_2OH)_2$), 3,78 (m, α -H-C(3), HO), 13,59 (br. s, HO-C(14)). - MS.: 394 (M^+ , $C_{20}H_{26}O_8$), 376 ($M^+ - H_2O$), 361 ($M^+ - H_2O - CH_3$), 343 ($M^+ - 2 \times H_2O - CH_3$), 290.

Analoge Reaktion mit 10 mg Penta-O-acetyl-coleon K (**4e**) oder 3 mg Coleon L (**4c**); das Produkt zeigt in beiden Fällen mit **5e** identisches DC.-Verhalten (Cochromatographie mit verschiedenen Laufmitteln) sowie übereinstimmende UV./VIS.- und Massenspektren.

4. cis-A/B-6,7-Diketone **6**. Analog der Vorschrift in [2] wurden die trans-Diketone **5b/5c** (Coleone I/I') (sowie **4b** (Coleon H) und **5d** (Coleon K)) isomerisiert. Rasche Chromatographie der Produkte an wenig Kieselgel mit Äther (Säulen 1×5 cm) und Kristallisation ergab die cis-Diketone **6b** bzw. **6c**. **6b** (Desacetyl-cis-Coleon I = Desformyl-cis-Coleon I'): tiefrote Nadeln (aus Äther), Smp. 227,5–228°. - UV./VIS. (Äther): 279 (3,83), 338 (3,98), 420 (3,71). - IR. (KBr): 3450, 2960, 2930, 2870, 1714, 1608, 1595, 1430, 1365, 1334, 1310, 1274, 1227, 1070, 1061, 1015, 951, 934, 895, 870, 806. - CD. (Dioxan, $c = 0,053$ mg/ml, $d = 5$ mm): 235 Sch. (+6,49), 252 Sch. (+2,45), 285 (+1,44), 302 (0), 307 (-0,49), 311 (0), 319 (-0,72), 324 (0), 333 Sch. (+1,15), 349 (+3,61), 360 (+3,17), 362 (+3,46), 380 (0), 421 (-4,76), 453 (0), 459 (+0,44), 467 (0), 487 (-0,58), 530 (0). - 1H -NMR. (Aceton- d_6): 0,63 (s, 3H, α - $H_3C(18)$), 0,90 (s, 3H, β - $H_3C(19)$), 1,24 (s, 3H, $H_3C(20)$), 1,31 (d, $J = 7$, 3H, $H_3C(17)$), 2,79 (s, 1H, β -H-C(5)), 3,38 (m, $w_{1/2} = 8$, 1H, α -H-C(3)), 3,8 (m, M-Teil von *ABM*, ca. 1H, H-C(15)), 4,0 (*AB*-Teil von *ABM*, $J_{AB} = 10$, ca. 2H, $H_2C(16)$), 14,20 (s, 1H, HO-C(14)). 1H -NMR. (Pyridin- d_5): 0,82 (s, 3H, α - $H_3C(18)$), 1,22 (s, 3H, β - $H_3C(19)$), 1,42 (s, 3H, $H_3C(20)$), 1,54 (d, $J = 7$, 3H, $H_3C(17)$), 3,30 (s, 1H, β -H-C(5)), 3,58 (m, $w_{1/2} = 6$, 1H, α -H-C(3)), 3,9 (m, 1H, H-C(15)), 4,15 (m, *AA'*-Teil, 2H, $H_2C(16)$). - MS.: 378 (M^+ , $C_{20}H_{26}O_7$), 360 ($M^+ - H_2O$), 327 ($M^+ - 2 \times H_2O - CH_3$), 299, 279, 261 (279 - H_2O), 233.

6c (Desacetyl-cis-Coleon K): tiefrote Prismen (aus Aceton/Toluol), Smp. 238,5–239,8°. - UV./VIS. (Äther): 279 (3,80), 338 (3,95), 420 (3,70). - IR. (KBr): 3410, 2945, 2870, 1715, 1594, 1426, 1390, 1368, 1315, 1255, 1225, 1150, 1118, 1052, 1029, 1012, 933, 893, 850, 808 cm^{-1} . - CD. (Dioxan, $c = 0,100$ mg/ml, $d = 5$ mm): 256 Sch. (+2,00), 279 (+1,26), 302 (0), 307 (-0,32), 312 (0), 319 (-0,63), 324 (0), 333 Sch. (+1,11), 349 (+3,87), 363 Sch. (+3,40), 382 (0), 421 (-4,74), 455 (0), 461 (+0,59), 468 (0), 487 (-0,47), 530 (0). - 1H -NMR. (Aceton- d_6): 0,63 (s, 3H, α - $H_3C(18)$), 0,90 (s, 3H, β - $H_3C(19)$), 1,24 (s, 3H, $H_3C(20)$), 2,80 (s, 1H, β -H-C(5)), 3,38 (m, $w_{1/2} = 7$, 1H, α -H-C(3)), 3,8 (m, M-Teil, ca. 1H, H-C(15)), 3,95 (*AB*-Teil, $J_{AB} = 10$, ca. 2H, $H_2C(16)$). 1H -NMR. (Pyridin- d_5): 0,81 (s, 3H, α - $H_3C(18)$), 1,22 (s, 3H, β - $H_3C(19)$), 1,42 (s, 3H, $H_3C(20)$), 3,30 (s, 1H, β -H-C(5)), 3,58 (m, $w_{1/2} = 6$, 1H, α -H-C(3)), 3,9 (m, ca. 1H, H-C(15)), 4,40 (*AB*-Teil, m , $J_{AB} = 10$, ca. 4–5 H, $H_2C(16)$, HO). - MS.: 394 (M^+ , $C_{20}H_{26}O_8$), 376 ($M^+ - H_2O$), 345 ($M^+ - 2 \times H_2O - CH_3$), 317, 315, 290, 277, 231, 217, 205, 203, 177.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 56, 2534 (1973).
- [2] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 58, 1899 (1975).
- [3] H. P. Weber, T. J. Petcher, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 59, 1221 (1976).
- [4] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 54, 1606 (1971).
- [5] P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, B. L. Mylari & E. Wenkert, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5480 (1968).