

144. Diterpenoide Drüsenfarbstoffe: Coleone S und T aus *Plectranthus caninus* ROTH (*Labiatae*), ein neues Diosphenol/*trans*-A/B-6,7-Diketon-Paar aus der Abietanreihe

von Shigenobu Arihara, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

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

(7. III. 77)

Leaf-gland Pigments: Coleons S and T from *Plectranthus caninus* ROTH (*Labiatae*), New Hydroquinones of the Abietane Series with a Diosphenol/*trans*-A/B-6,7-Diketone Structure.

Summary

Coleons S and T were isolated from the more polar fractions from extracts of the above mentioned plant. Coleon S, $C_{20}H_{26}O_6$, has been shown to have structure **1a**, and coleon T, $C_{20}H_{26}O_6$, structure **2**.

Vor einiger Zeit haben wir über Isolierung und Strukturaufklärung der Coleone M, N, P, Q, R und Barbatusin aus den farblosen Fraktionen von *Plectranthus caninus* ROTH berichtet [1]. Es handelt sich um Diterpene der Abietanreihe mit *spiro*-Cyclopropyl-cyclohexendion-Struktur. Unter den gefärbten Inhaltsstoffen wurde zuerst (*E*)-Kaffeesäureester von Dopaldehyd-(*Z*)-enol identifiziert [2]. Über weitere Farbstoffe wird im folgenden berichtet.

Durch mehrfache Chromatographie an Sephadex LH-20, Amberlite XAD-2 und Kieselgel wurde aus den sehr polaren, farbstoffhaltigen Fraktionen das sehr labile Diosphenol/Diketon-Paar Coleon S (**1a**) und Coleon T (**2**) in geringer Menge rein isoliert. Beide Verbindungen tautomerisieren sich in Lösung sehr leicht und konnten bis jetzt nicht kristallisiert werden.

Coleon S (**1a**), $C_{20}H_{26}O_6$ (M^+ 362), ist ein gelber Lack und isomer mit Coleon C [3]. Nach UV./VIS.- [3] und 1H -NMR.-Spektren (Aceton- d_6) liegt ein Diosphenol vor. Die Signale bei 1,34 (*d*, $J=7$ Hz, 6H), 1,40, 1,56 und 1,74 ppm (je *s*, je 3H) zeigen fünf Methylgruppen am Abietanskelett an. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta=0,16$ ppm) der beiden CH_3 -Gruppen an C(4) weisen der noch nicht zugeordneten Hydroxylfunktion C(3)-Stellung zu; vgl. Coleon L [4]. Der Kurvenverlauf des CD.-Spektrums ist identisch mit demjenigen von Coleon C [3], Coleon H [5] und ähnlichen Diosphenolen [4], was die «normale» Abietankonfiguration beweist.

Acetylierung¹⁾ von **1a** liefert das Tetraacetat **1c**, $C_{28}H_{34}O_{10}$ (M^+ 530) als hellgelbe Kristalle vom Smp. 144,0-144,7° [IR.: 1780, 1731 und 1634 cm^{-1} ; 1H -NMR.

¹⁾ Pyridin/Acetanhydrid 2:1, RT., 15 Std.

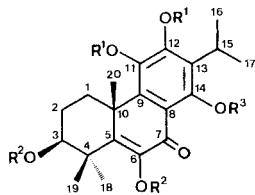
(CDCl₃: 2,11 (*s*, 3 H), 2,29 (*s*, 6 H), 2,34 (*s*, 3 H), 4,85 (*d* × *d*-artiges *m*, $w_{1/2} \approx 11$ Hz, H-C(3)) und 13,37 ppm (cheliertes OH an C(14))).

Coleon T (**2**). C₂₀H₂₆O₆ (M^+ 362), ist ein rotoranger Lack, welcher nach UV./VIS.-, CD.- [6], IR.-Spektren (1728 cm⁻¹) und ¹H-NMR.-Daten (3,14 ppm (*s*, H-C(5)) in Aceton-d₆) sowie Acetylierungsexperimenten das zu **1a** tautomere *trans*-A/B-6,7-Diketon ist.

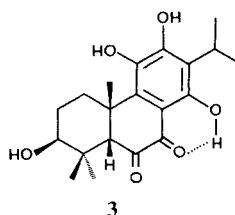
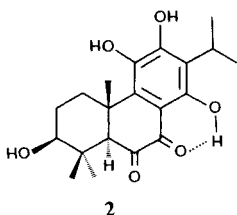
Milde Acetylierung²⁾ von **2** liefert das Diacetat **1b**, C₂₄H₃₀O₈ (M^+ 446), als zitronengelbes Öl [IR.: 1780, 1634 cm⁻¹; ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,29 (*s*, 6 H), 3,61 (*d* × *d*, $w_{1/2} \approx 11$ Hz, H-C(3)) und 13,10 ppm (*s*, cheliertes OH an C(14))]. Unter energischeren Acetylierungsbedingungen¹⁾ entstehen nebeneinander das Tetraacetat **1c** und das Pentaacetat **1d**, C₃₀H₃₆O₁₁ (M^+ 572), letzteres als farblose Prismen vom Smp. 214,1–215,2° [IR.: 1780, 1767, 1726 und 1670 cm⁻¹; ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,11, 2,39 (je *s*, je 3 H), 2,32 (*s*, 9 H) und 4,82 ppm (*d* × *d*-artiges *m*, $w_{1/2} \approx 12$ Hz, H-C(3))].

Die Konfiguration an C(3) kann, wie wir vor kurzem festgestellt haben [4], nicht aus den Halbwertsbreiten der Signale der Oxymethinprotonen abgeleitet werden. Sie ergibt sich jedoch aus der Umwandlung von **1c** und **2** nach [6] in das *cis*-A/B-6,7-Diketon **3** [C₂₀H₂₆O₆ (M^+ 362); tieferer Lack; IR.: 1714 cm⁻¹; ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 0,62 ppm (*s*, *a*-H₃C(18))]. PISS.³⁾-Experimente (vgl. [4]) mit **3** zeigten dann völlig eindeutig die β-Stellung von HO-C(3).

Schema



- 1a** R¹ = R² = R³ = H
b R¹ = COCH₃, R² = R³ = H
c R¹ = R² = COCH₃, R³ = H
d R¹ = R² = R³ = COCH₃



1a und **2** tautomerisieren sich in Lösung wesentlich leichter als alle bisher von uns untersuchten Diosphenol/Diketon-Paare (vgl. auch [4]). So sind nach Aufnahme der ¹H-NMR.-Spektren von **1a** in Pyridin-d₅ und darauffolgendem sofortigem Eindampfen im Vakuum bei Raumtemperatur und erneuter Messung in Aceton-d₆ die Signale des *trans*-A/B-6,7-Diketons **2** [1,14 (*s*, β-H₃C(19)) und

²⁾ CHCl₃/Pyridin/Acetanhydrid 12:3:1, 0°, 30 Min.

³⁾ Pyridin-induced-solvent shifts.

3,14 ppm (s, α -H-C(5))] deutlich sichtbar (ca. 25–30% Diketon). Coleon S ist somit $3\beta, 6, 11, 12, 14$ -Pentahydroxy-abieta-5,8,11,13-tetraen-7-on (**1a**)⁴) und Coleon T ist $3\beta, 11, 12, 14$ -Tetrahydroxy-abieta-8,11,13-trien-6,7-dion (**2**).

Die Coleone S und T sind die ersten aus *Coleus*- und *Plectranthus*-Arten isolierten polyhydroxylierten Abietanoide mit intakten Methylgruppen. Genuines Produkt ist wohl Coleon T, aus dem sich das Diosphenol schon bei schonender Aufarbeitung bilden kann.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuche Nr. 2.434.71 und 2.129-074) für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. M. Hesse und Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn H. Frohofer und Mitarbeiterinnen für IR.-Spektren, Herrn J. D. Suptut, Leiter der Städtischen Sukkulentsammlung Zürich, für Anzucht von Stecklingen.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Spektraldaten wie in [4]. Präparative Flüssigkeitschromatographie unter Druck an einer Fertigsäule Kieselgel 60 (Merck) mit Kolbenpumpe Typ PMP-Duo-50 (Ismatec AG, Zürich). Präparative Schichtchromatographie an Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Merck) und Fertigfolien (Macherey, Nagel), SIL N-HR/UV₂₅₄ (20 × 20 cm).

2. *Isolierung der Coleone S (1a) und T (2)*. 250 g luftgetrocknete Blätter und Stengel von *Plectranthus caninus* ROTH 2 Std. bei RT. in Äther stehen gelassen, erhaltene Lösung eingedampft, Rückstand in Petroläther/Benzol 1:1 aufgenommen und im Scheidetrichter mit 40proz. wässrigem Äthanol wiederholt extrahiert. Diese Extrakte schonend eingedampft und Rückstand an Sephadex LH-20 (Säule 2 × 10 cm) mit Methylchlorid/Hexan 6:1 chromatographiert. Dabei werden alle *spiro*-Coleone (vgl. [1]) sowie Chlorophyllderivate ausgewaschen. Die haften gebliebenen polaren Farbstoffe anschließend durch Zugabe von Aceton eluiert. Erneute Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/Aceton 7:3 (Säule 4 × 12 cm) ergab eine weniger polare, gelbe (Coleon S (**1a**)) und eine stärker polare, orange Hauptzone (Coleon T (**2**)). Isolierung durch Zerschneiden, Eluierung mit Äther/Aceton und Nachreinigung der polaren orangen Zone an wenig Kieselgel mit Äther (Säule 1 × 3 cm) ergab 15 mg Coleon (**2**), oranger Lack, nach DC. einheitlich (Kieselgel, Chloroform/Methanol 9:1, Rf 0,3, oder Toluol/Essigester 3:2, Rf 0,2). Die Coleon-S-Zone konnte erst nach mehrfacher Chromatographie rein erhalten werden (Kieselgel, Äther/Aceton 1:1 (Säule 4 × 12 cm), erneute Chromatographie der gelben Hauptkomponenten an einer Kieselgel-Fertigsäule mit Chloroform/Methanol 9:1 (1,2 atü) und DC.-Trennung an Kieselgel-Fertigfolien mit Chloroform/Methanol 49:1). Aus der leuchtend gelben Hauptzone (Rf 0,4) wurden schliesslich 4 mg Coleon S (**1a**) als intensiv gelber Lack erhalten. Die Verbindung ist in Lösung labil und lagert sich rasch in Coleon T (**2**) um (DC.-Kontrolle, UV./VIS.- und ¹H-NMR.-Spektren). In einem anderen Isolierungsverfahren⁵) wurde die Hypophase (s. oben) aus 200 g Pflanzenmaterial in 40proz. wässrigem Äthanol direkt auf Amberlite XAD-2 (100–200 μ , Säule 4 × 10 cm, vgl. [2]) aufgezogen und mit demselben Lösungsmittel gewaschen. Adsorbierter roter Farbstoff mit 43proz. wässrigem Äthanol eluiert (50 mg). Nach Lösen in wenig Aceton und Ausfällen mit Hexan erhielt man 30 mg Coleon T (**2**), gelboranges amorphes Pulver, Smp. 113–114° (Zers.), einheitlich nach DC. (vgl. oben). Das Diosphenol **1a** wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

3. *Spektraldaten. Coleon S (1a)*. UV./VIS. (Äther): 261 (4,02), 287 (3,98), 332 (3,81), 385 (3,96). - IR. (KBr): 3380, 2940, 2880, 1624, 1600, 1570, 1451, 1300, 1265, 1174, 1115, 1060, 1045, 1018, 972, 941, 904, 817, 782. - CD. (Dioxan, $c=0,288$ mg/ml, $d=5$ mm): 267 Sch. (+5,15), 280 (+6,41), 296 (0), 306 (-1,76), 341 (-0,35), 380 (-0,93), 440 (0). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,38 (d, $J=7$, 6H, (CH₃)₂CH), 1,41 und 1,54 (je s, je 3H, H₃C(18), H₃C(19)), 1,70 (s, 3H, H₃C(20)), 3,15 (m, $w_{1/2} \approx 22$, 1H, β -H-C(1)), 3,5 (m, 2H, α -H-C(3), H-C(15)), 7,24 (br. s, 1H, HO-C(6)), 12,88 (br. s, 1H, HO-C(14)). - ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 1,34 (d, $J=7$, 6H, (CH₃)₂CH), 1,40 und 1,56 (je s, je 3H, H₃C(18),

⁴) Die in [7] angegebene provisorische Struktur von Coleon S ist in diesem Sinn zu berichtigen.

⁵) Alle Isolierungs- und Reinigungsschritte sind möglichst rasch und ohne Unterbrechung auszuführen.

H₃C(19)), 1,74 (*s*, 3H, H₃C(20)), 3,2-3,7 (br. *m*, 3H, β -H-C(1), α -H-C(3), H-C(15)), 7,56 (br. *s*, 1H, HO-C(6)), 13,08 (*s*, 1H, HO-C(14)). ¹H-NMR. (Pyridin-d₅): 1,56 (*d*, *J* = 7, 6H, (CH₃)₂CH), 1,70 und 1,87 (je *s*, je 3H, H₃C(18), H₃C(19)), 1,93 (*s*, 3H, H₃C(20)), 3,7-4,1 (br. *m*, 3H, β -H-C(1), α -H-C(3), H-C(15)). - MS.: 362 (M⁺, C₂₀H₂₆O₆), 347 (M⁺ - CH₃), 344 (M⁺ - H₂O), 329 (M⁺ - CH₃-H₂O), 301, 287, 276, 264, 90.

Coleon T (**2**). - UV./VIS. (95proz. Äthanol): 282 (3,58), 343 (3,61), 419 (3,66). UV./VIS. (Äther): 265 (3,89), 321 (4,00), 385 (3,59). - IR. (KBr): 3420, 2970, 2940, 2880, 1728, 1615, 1440, 1380, 1295, 1045, 943. - CD. (Dioxan, *c* = 0,266 mg/ml, *d* = 5 mm): 267 Sch. (+4,09), 279 (+4,47), 297 (0), 313 (-1,23), 346 (-0,44), 385 (-0,90), 412 (0), 442 (+0,41), 480 (0). - ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 1,13 (*s*, 3H, β -H₃C(19))⁶, 1,32 (*d*, *J* = 7, 6H, (CH₃)₂CH), 1,36 (*s*, 3H, α -H₃C(18))⁶, 1,39 (*s*, 3H, H₃C(20)), 3,09 (*s*, 1H, α -H-C(5)), 3,2-3,6 (br. *m*, 3H, β -H-C(1), α -H-C(3), H-C(15)), 13,40 (*s*, 1H, HO-C(14)). - ¹H-NMR. (Pyridin-d₅): 1,42 (*s*, 3H, β -H₃C(19)), 1,57 und 1,59 (je *d*, je *J* = 7, je 3H, (CH₃)₂CH), 1,57 (*s*, 3H, α -H₃C(18)), 1,70 (*s*, 3H, H₃C(20)), 3,16 (*s*, 1H, α -H-C(5)), 3,5 (*m*, *w*_{1/2} ≈ 20, 1H, β -H-C(1)), 3,8-4,2 (*m*, 2H, α -H-C(3), H-C(15)). ¹H-NMR. (Methanol-d₄): 1,11 (*s*, 3H, β -H₃C(19)), 1,31 (*d*, *J* = 7, 6H, (CH₃)₂CH), 1,32 (*s*, 3H, α -H₃C(18)), 1,38 (*s*, 3H, H₃C(20)), 3,04 (*s*, 1H, α -H-C(5)), 3,1-3,6 (*m*, überlagert von Methanol-d₃, β -H-C(1), α -H-C(3), H-C(15)). - MS.: 362 (M⁺, C₂₀H₂₆O₆), 347 (M⁺ - CH₃), 344 (M⁺ - H₂O), 334 (M⁺ - CO), 329 (M⁺ - CH₃-H₂O), 319 (M⁺ - CH₃-CO), 301 (M⁺ - CH₃-H₂O-CO), 276 (319 - (CH₃)₂CH), 149.

4. *Diacetat Ib*. Die Lösung von 50 mg angereichertem *Coleon T* (**2**) in 1,5 ml Pyridin und 6 ml Chloroform bei 0° mit 0,5 ml Acetanhydrid versetzt, während 30 Min. stehengelassen. Nach Eindampfen i. HV., Aufnahmen des Rückstands in Wasser und Extraktion mit Äther das Acetat an 5 g Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Polaritätssteigerung (Benzol/Diisopropyläther 25:1) eluierte 30 mg *Diacetat Ib* als zitronengelbes Öl. - UV./VIS. (95proz. Äthanol): 244 (3,90), 276 (3,91), 305 Sch. (3,58), 368 (3,97). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,32 (*d*, *J* = 7, 6H, (CH₃)₂CH), 1,43 und 1,48 (je *s*, je 3H, H₃C(18), H₃C(19)), 1,68 (*s*, 3H, H₃C(20)), 2,29 (*s*, 6H, AcO-C(11), -C(12)), 3,17 (*qui*, *J* = 7, 1H, H-C(15)), 3,61 (*d* × *d*-artiges *m*, *w*_{1/2} = 11, 1H, α -H-C(3)), 7,07 (*s*, 1H, HO-C(6)), 13,10 (*s*, 1H, HO-C(14)).

5. *Tetraacetat Ic*. Die Lösung von 100 mg angereichertem *Coleon T* (**2**) in 2 ml Pyridin mit 1 ml Acetanhydrid versetzt, dann bei RT. über Nacht stehengelassen. Übliche Aufarbeitung und präp. DC. an Kieselgel mit Hexan/Aceton 2:1 (2× aufsteigend) gab 2 Hauptprodukte. Aus der weniger polaren blaugelben Zone mit Rf 0,5 (polare Zone = **1d**) erhielt man nach Umkristallisation aus Diisopropyläther/Hexan 20 mg **1c** als gelbe Kristalle vom Smp. 144,0-144,7° (Zers.). - UV./VIS. (95proz. Äthanol): 230 Sch. (3,95), 258 (3,97), 290 (3,79), 360 (3,64). UV./VIS. (Äther): 230 Sch. (4,01), 258 (4,02), 290 (3,83), 360 (3,69). - IR. (KBr): 3420, 2970, 1780, 1731, 1634, 1616, 1453, 1428, 1372, 1251, 1238, 1197, 1176, 1103, 958, 890, 846. - CD. (Dioxan, *c* = 0,322 mg/ml, *d* = 0,5 und 1 cm): 220 (0), 224 (+0,62), 230 (+0,17), 257 (+6,78), 228 (0), 334 (-2,78), 440 (0). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,31 (*d*, *J* = 7, 6H, (CH₃)₂CH), 1,35 und 1,44 (je *s*, je 3H, H₃C(18), H₃C(19)), 1,75 (br. *s*, 3H, H₃C(20)), 2,11 (*s*, 3H, AcO-C(3)), 2,29 (*s*, 6H, AcO-C(11), -C(12)), 2,34 (*s*, 3H, AcO-C(6)), 3,18 (*qui*, *J* = 7, 1H, H-C(15)), 4,85 (*d* × *d*-artiges *m*, *w*_{1/2} = 11, 1H, α -H-C(3)), 13,38 (br. *s*, 1H, HO-C(14)). ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 1,30 (*d*, *J* = 7, 6H, (CH₃)₂CH), 1,30 und 1,37 (je *s*, je 3H, H₃C(18), H₃C(19)), 1,76 (*s*, 3H, H₃C(20)), 2,09 (*s*, 3H, AcO-C(3)), 2,32 (*s*, 6H, AcO-C(11), -C(12)), 2,34 (*s*, 3H, AcO-C(6)), 3,22 (*qui*, *J* = 7, 1H, H-C(15)), 4,82 (*d* × *d*-artiges *m*, *w*_{1/2} = 11, α -H-C(3)). ¹H-NMR. (Benzol-d₆): 1,24 und 1,31 (je *s*, je 3H, H₃C(18), H₃C(19)), 1,44 und 1,46 (je *d*, je *J* = 7, je 3H, (CH₃)₂CH), 1,62 (*s*, 3H, H₃C(20)), 1,71, 1,80, 1,81 und 1,99 (je *s*, je 3H, 4OAc), 3,35 (*qui*, *J* = 7, 1H, H-C(15)), 4,78 (*d* × *d*-artiges *m*, *w*_{1/2} = 11, 1H, α -H-C(3)), 13,95 (*s*, 1H, HO-C(14)). - MS. 530 (M⁺, C₂₈H₃₄O₁₀), 488 (M⁺ - Keten), 470 (M⁺ - HOAc), 446 (M⁺ - 2Keten), 428 (M⁺ - HOAc - Keten), 404 (M⁺ - 3Keten), 386 (M⁺ - HOAc - 2Keten), 371 (386 - CH₃), 344 (M⁺ - HOAc - 3Keten), 329 (344 - CH₃), 313, 301, 276, 111, 69, 43.

Acetylierung von *Coleon S* (**1a**) unter denselben Bedingungen ergab aus der einzigen Hauptzone im DC. (SiO₂, Hexan/Aceton 2:1, 2× steigend) das gelbe *Tetraacetat Ic*, in jeder Hinsicht identisch mit **1c** aus dem *trans*-Diketon **2** (*Coleon T*).

6. *Pentaacetat 1d*. Die polare, farblose, die Fluoreszenz im UV. (254 nm) stark löschende Zone in 5. mit Rf 0,4 ergab nach Umkristallisation aus Diisopropyläther 40 mg *Penta-O*-acetylverbindung **1d**, farb-

6) Das äquatoriale H₃C(18) liegt im entschirmenden Bereich der C(6)-Carbonylgruppe, das axiale H₃C(19) wird durch die Carbonylgruppe diamagnetisch verschoben. Die in [6] getroffenen Zuordnungen sind möglicherweise umzukehren (Verbindungen **2a**, **2c**, **2d/2k** der Tab. 2).

lose massive Prismen, Smp. 214,2–215°. - UV./VIS. (95proz. Äthanol): 271 (4,00), 280 (3,99). UV./VIS. (Äther): 269 (4,01), 277 (4,00). - IR. (KBr): 2980, 2940, 1780, 1767, 1726, 1670, 1635, 1605, 1430, 1384, 1375, 1248, 1198, 1118, 1060, 1017, 963, 870. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,24 (*d*, *J*=7, 6H, (CH₃)₂CH), 1,34 und 1,41 (je *s*, je 3H, H₃C(18), H₃C(19)), 1,75 (*s*, 3H, H₃C(20)), 2,11 (*s*, 3H, AcO-C(3)), 2,32 (*s*, 9H, 3OAc), 2,39 (*s*, 3H, OAc), 3,14 (*sept.*, *J*=7, 1H, H-C(15)), 4,82 (*d*×*d*-artiges *m*, *w*_{1/2}=12, 1H, α-H-C(3)). - MS.: 572 (*M*⁺, C₃₀H₃₆O₁₁), 530 (*M*⁺-Keten), 488 (*M*⁺-2Keten), 470 (*M*⁺-HOAc-Keten), 446 (*M*⁺-3Keten), 428 (*M*⁺-HOAc-2Keten), 404 (*M*⁺-4Keten), 386 (*M*⁺-HOAc-3Keten), 371 (386-CH₃), 361, 344 (386-Keten), 329 (344-CH₃), 276, 231, 111, 43.

Aus den Acetaten **1c** und **1d** wurden durch Verseifung (je 12 mg Substanz, 1,5 ml Methanol, 1,5 ml 2N NaOH, 2 Std., RT. N₂, vgl. [6]) und rasche Säulenchromatographie an Kieselgel (Säule 1×8 cm) mit Benzol/Aceton 5:1 0,9 mg Coleon S (**1a**) und 5,2 mg Coleon T (**2**) erhalten. Beide Verbindungen waren in jeder Hinsicht identisch mit den aus *P. caninus* isolierten Präparaten, liessen sich jedoch auch nach Einsetzen von reinstem Pentaacetat **1d** als Edukt nicht kristallisieren.

7. *cis-A/B-6,7-Diketon 3*. 10 mg Coleon T (**2**) wurden analog der Vorschrift in [6] isomerisiert. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Äther (Säule 1×4 cm) erhielt man 6,3 mg *cis*-Coleon T (**3**), tiefroter Lack, nach DC. (Kieselgel, Chloroform/Methanol 17:3, Rf 0,15) einheitlich. - UV./VIS. (Äther): 268 (3,56), 337 (3,89), 404 (3,59). - IR. (KBr): 3400, 2965, 2935, 2880, 1714, 1600, 1436, 1375, 1230, 1150, 1112, 1063, 1007, 997, 933, 892. - CD. (Dioxan, *c*=0,127 mg/ml, *d*=5 mm): 231 (+6,01), 261 Sch. (+2,10), 283 (0), 293 (-0,85), 296 (-0,68), 305 (-1,19), 312 (-0,85), 320 (-1,30), 332 Sch. (0), 349 (+2,66), 364 Sch. (+1,98), 376 (0), 414 (+4,02), 451 (0), 457 (+0,85), 470 (0), 493 (-0,34), 550 (0). - ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 0,61 (*s*, 3H, α-H₃C(18)), 0,91 (*s*, 3H, β-H₃C(19)), 1,26 (*s*, 3H, H₃C(20)), 1,34 (*d*, *J*=7, 6H, (CH₃)₂CH), 2,81 (*s*, 1H, β-H-C(5)), 3,36 (*m*, *w*_{1/2}=8, α-H-C(3)), 3,50 (*qui*, *J*=7, 1H, H-C(15)), 14,51 (*br. s*, 1H, HO-C(14)). ¹H-NMR. (Pyridin-d₅): 0,81 (*s*, 3H, α-H₃C(18)), 1,21 (*s*, 3H, β-H₃C(19)), 1,36 (*s*, 3H, H₃C(20)), 1,57 (*d*, *J*=7, 6H, (CH₃)₂CH), 3,23 (*s*, 1H, β-H-C(5)), 3,54 (*m*, *w*_{1/2}=6, 1H, α-H-C(3)), 3,86 (*m*, 2H, H-C(15), HO). - MS.: 362 (*M*⁺, C₂₀H₂₆O₆), 344 (*M*⁺-H₂O), 329 (*M*⁺-H₂O-CH₃), 301 (329-CO), 264, 263, 149.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 58, 343 (1975).
- [2] S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 58, 447 (1975).
- [3] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 54, 1606 (1971).
- [4] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 60, 1233 (1977).
- [5] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 56, 2534 (1973).
- [6] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 58, 1899 (1975).
- [7] C. H. Eugster, *Ber. deutsch. bot. Ges.* 88, 141 (1975).