

**272. Diterpenoide Drüsenfarbstoffe aus Labiaten:  
Coleone U, V, W und 14-O-Formyl-coleon-V sowie 2 Royleanone  
aus *Plectranthus myrianthus* BRIQ.; cis- und trans-A/B-6,7-Dioxoroyleanon**

von Toshio Miyase, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

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

(9.VI.77)

**Leaf-gland Pigments:**

Coleons U, V, W, 14-O-Formyl-coleon-V, and two Royleanones  
from *Plectranthus myrianthus* BRIQ.; cis- and trans-A/B-6,7-Dioxoroyleanones

*Summary*

From leaf-glands of the South-African *P. myrianthus* (*Labiatae*) the following diterpenoids have been isolated and their structures established: coleon U,  $C_{20}H_{26}O_5$  (6, 11, 12, 14-tetrahydroxy-abieta-5, 8, 11, 13-tetraene-7-one, **2a**); coleon V,  $C_{20}H_{26}O_5$  (11, 12, 14-trihydroxy-abieta-8, 11, 13-triene-6, 7-dione, **4a**); coleon W,  $C_{22}H_{28}O_8$  (16 (or 17)-acetoxy-6, 11, 12, 14, 17 (or 16)-pentahydroxy-abieta-5, 8, 11, 13-tetraene-7-one, **6**); 14-O-formyl-coleon-V,  $C_{21}H_{26}O_6$  (14-formyloxy-11, 12-dihydroxy-abieta-8, 11, 13-triene-6, 7-dione, **4b**); 7a-formyloxy-6 $\beta$ -hydroxyroyleanone,  $C_{21}H_{28}O_6$  (7a-formyloxy-6 $\beta$ , 12-dihydroxy-abieta-8, 12-diene-11, 14-dione, **1a**); the already known 6 $\beta$ , 7a-dihydroxyroyleanone (**1c**) and a dimeric abietane derivative whose structure is not yet elucidated. This is the first record of a co-occurrence of coleons and royleanones in the same plant. In the course of chemical investigations of **4a** and **4b** the highly oxidized *trans*- and *cis*-A/B-6,7-dioxoroyleanones (**5a** and **5b**) were obtained.

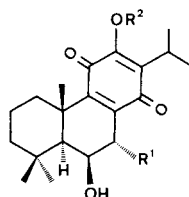
Die Blätter von *Plectranthus myrianthus* BRIQ.<sup>1)</sup> sind an der Unterseite reich an dunkelroten, transparenten, rosettenförmig angeordneten Drüsen. Durch milde Extraktion, Verteilung der Extrakte zwischen polaren und unpolaren Lösungsmitteln und Chromatographie der hypophysischen Farbstoffe an *Sephadex* LH-20 und Kieselgel erhielten wir sieben Diterpene. Nachstehend leiten wir die Struktur von sechs dieser Verbindungen ab<sup>2)</sup>, nämlich **1a**, **1c**, **2a**, **4a**, **4b** und **6** (*Schema*). Die wichtigsten der dazu benutzten Argumente seien im Hinblick auf diese und später zu publizierende Arbeiten wie folgt zusammengefasst<sup>3)</sup>: a) Chromophore vom

1) Typus-Standort ist Transvaal, Südafrika; vgl. [1]. Stecklinge wurden 1975 von den Royal Botanic Gardens, Kew, London, erhalten; Anzucht und Vermehrung in der Städtischen Sukkulentensammlung Zürich und 1976 im Freien.

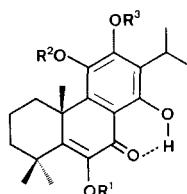
2) Über die Struktur der verbleibenden siebten Verbindung werden wir später berichten.

3) Vorausgehende Mitt. über Coleone s. [2]; Zusammenfassung s. [3].

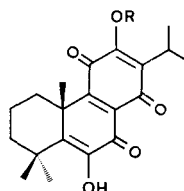
## Schema



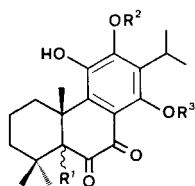
- 1a** R<sup>1</sup> = OCHO, R<sup>2</sup> = H  
**1b** R<sup>1</sup> = OCHO, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>  
**1c** R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H  
**1d** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H



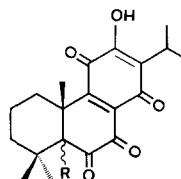
- 2a** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
**2b** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>  
**2c** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = COCH<sub>3</sub>  
**2d** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = COCH<sub>3</sub>



- 3a** R = H  
**3b** R = CH<sub>3</sub>



- 4a** R<sup>1</sup> = *a*-H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
**4b** R<sup>1</sup> = *a*-H, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CHO  
**4c** R<sup>1</sup> = *a*-H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>  
**4d** R<sup>1</sup> = *β*-H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H



- 5a** R = *a*-H  
**5b** R = *β*-H

Typus des Coleons C [4] (=Diosphenol), des Coleons D [5] [6] (=6,7-Diketon), oder des Royleanons [7] [8] lassen sich aus UV./VIS.- und IR.-Spektren herleiten; b) Substitutionsmuster werden anhand der <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren bestimmt (charakteristische chemische Verschiebungen, Doppelresonanz- und ASIS-Experimente (aromatic solvent-induced shifts) [9]); c) Diosphenol ⇌ Diketon-Umwandlungen [6]; d) Ringverknüpfungen und die Konfiguration an C(3) bei Vorliegen von *O*-Substituenten lassen sich durch *cis/trans*-A/B-Isomerisierungen [6] [10] festlegen; e) das Abietangerüst<sup>4</sup>) wird durch die chemische Korrelation mit Royleanon [8] [11] [12] [15] und durch Röntgenstrukturanalyse [16] bewiesen. Ausschluss von Totarol-Typen (Isopropyl an C(14)): Oxydation zu *p*-Benzochinonen und stark chelierte HO-C(14) in den Acylhydrochinonen. Ausschluss von Sempervirol-Typen (Isopropyl an C(12)): 11,12-Methylenedioxyderivate [4] [15] und Acidität von HO-C(12) (leichte Bildung der Monomethyläther mit Diazomethan). Ausschluss von Isopropyl an C(11): Oxydation zu

4) *Abeo*-Strukturen; spezielle Argumente s. [11-14].



$C_{24}H_{30}O_7$ , blassgelbe Nadeln vom Smp. 131–135°, ( $M^+$  430;  $\bar{\nu}$  3420, 1780; je  $s$  bei  $\delta$  2,29 und 2,30, 6,88 (HO–C(6)) und 13,17 (HO–C(14)); Tri-*O*-acetat **2d**,  $C_{26}H_{32}O_8$ , gelbe Nadeln vom Smp. 180–181°, ( $M^+$  472;  $\bar{\nu}_{CO}$  1780; je  $s$  bei  $\delta$  2,30, 2,32 und 2,35 und 13,48); *p*-Benzochinone **3a**,  $C_{20}H_{24}O_5$ , braunrote Nadeln vom Smp. 142,5–149° (Zers.) ( $\bar{\nu}_{CO}$  1660) und **3b**,  $C_{21}H_{26}O_5$ , orangefarbenes Öl ( $\bar{\nu}_{CO}$  1714, 1675;  $s$  bei  $\delta$  3,94)<sup>11</sup>).

Die ausgeprägte Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR.-Spektren von Coleon U (**2a**) ist bemerkenswert. In  $CDCl_3$  werden erst nach Abkühlen auf ca. –20° scharfe Signale beobachtet, während die Verbindung bei Raumtemperatur dynamische Spektren im Bereich der Koaleszenz zeigt. Aufnahme der  $^{13}C$ -NMR.-Spektren in Aceton- $d_6$  gibt scharfe Linien mit zahlreichen, nicht mit der Struktur **2a** zu vereinbarenden Nebensignalen. Vermutlich liegt ein Tautomeriegleichgewichtsgemisch vor, über dessen Zusammensetzung in Ermangelung weiterer Experimente nichts ausgesagt werden kann. Das im  $^1H$ -partiell-entkoppelten Spektrum auftretende Singulett bei 69,2 ppm schliesst jedoch mit Sicherheit die tautomere Diketoform **4a** als Komponente aus.

4. *Coleon V* (**4a**)<sup>12</sup>. 263 mg<sup>6</sup>), rote Nadeln vom Smp. 158–160° (Zers.). – MS.: 346 ( $M^+$ , 100), 331 ( $M^+$  –  $CH_3$ , 50). – UV./VIS.: *trans*-A/B-6,7-Diketon [5] [6]. – IR.: 6,7-Diketon [5] [6]. *Derivate*: Dimethyläther **4c**,  $C_{22}H_{30}O_5$ , orangefarbene Plättchen



vom Smp. 173–174,5° (Zers.) ( $M^+$  374;  $\bar{\nu}_{CO}$  1697; je  $s$  bei  $\delta$  3,76 und 4,00); zur bemerkenswert leichten Acetylierbarkeit der chelierten HO–C(14) s. [5]; 6,7-Dioxoroleanon (**5a**), rotbraune Nadeln vom Smp. 155–158° (Zers.),  $C_{20}H_{24}O_5$ ; *cis*-A/B-Hydrochinon **4d**, dunkelroter Lack,  $C_{20}H_{26}O_5$  ( $M^+$  346;  $s$  bei  $\delta$  0,60,  $\alpha$ - $H_3C$ (18)); *cis*-A/B-6,7-Dioxoroleanon (**5b**),  $C_{20}H_{24}O_5$ , braunrote Nadeln vom Smp. 162–164,5° (Zers.), Diskussion dieser Verbindungen s. Kap. 7.

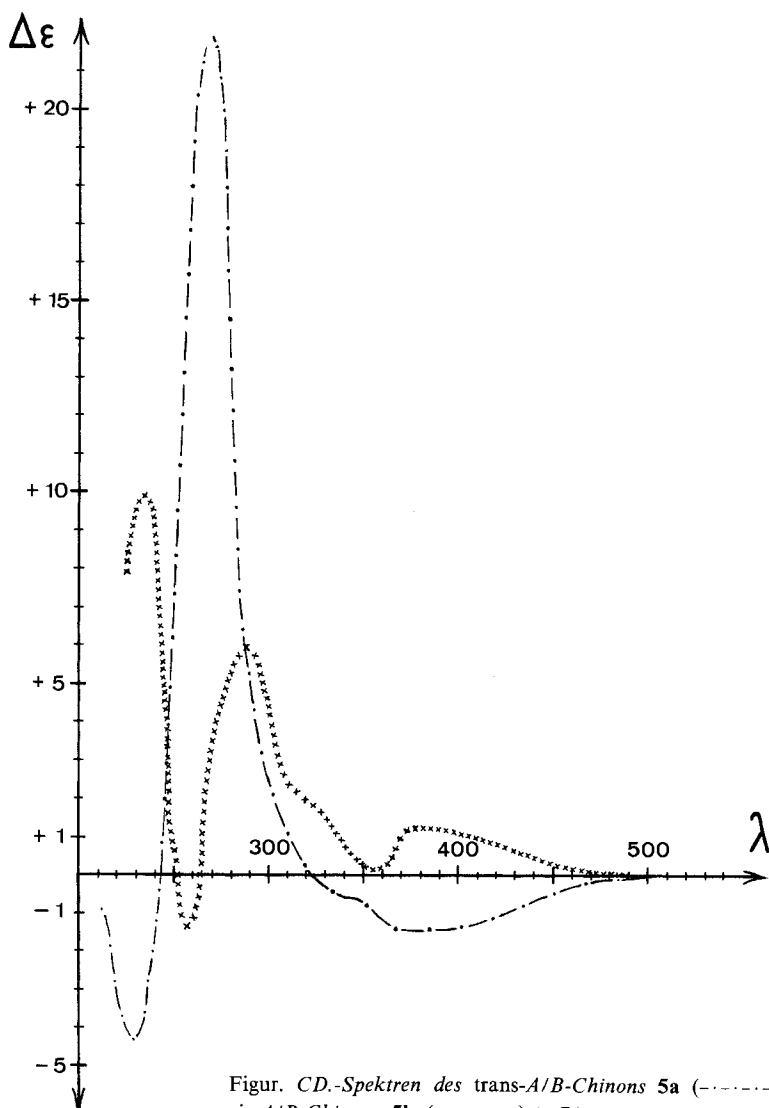
5. 14-*O*-Formyl-coleon-*V* (**4b**)<sup>13</sup>. 20 mg<sup>6</sup>) orangefarbener Lack,  $C_{21}H_{26}O_6$ . – MS.: 374 ( $M^+$ , 1), 346 ( $M^+$  – CO, 26). – UV./VIS.: *trans*-A/B-6,7-Diketon [5] [6]. – IR.: 6,7-Diketon [5] [6].

Das im  $^1H$ -NMR.-Spektrum sichtbare  $H_{aq}$ -C(1) (vgl. [17]), das fehlende Signal einer chelierten HO–C(14) bei sehr tiefem Feld verbunden mit der kurzwelligen Carbonylabsorption im IR.-Spektrum (vgl. [5]) lokalisieren die *O*-Formylgruppe an

<sup>11</sup>) Vgl. ähnliche diosphenolische *p*-Benzochinone in [15].

<sup>12</sup>) IUPAC-Nomenklatur: 11,12,14-Trihydroxy-abieta-8,11,13-trien-6,7-dion.

<sup>13</sup>) IUPAC-Nomenklatur: 14-Formyloxy-11,12-dihydroxy-abieta-8,11,13-trien-6,7-dion.



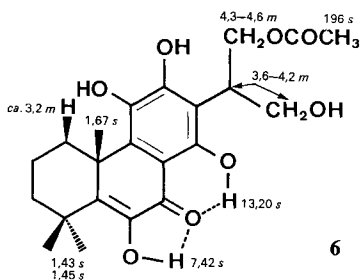
Figur. CD-Spektren des *trans*-A/B-Chinons **5a** (---) und des *cis*-A/B-Chinons **5b** (xxxxxxx) in Dioxan

C(14). Die starke hypsochrome Verschiebung des UV./VIS.-Chromophors von **4b** in Äther (s. exper. Teil) zeigt deutlich den Einfluss der nicht mehr vorhandenen 6-Ring-H-Brücke, s. Diskussionen in [5] [6]. Verseifung liefert direkt 6,7-Dioxo-royleanon (**5a**), in jeder Hinsicht identisch mit dem aus **4a** erhaltenen Produkt.

6. *Coleon W* (**6**)<sup>14</sup>. 3 mg<sup>6</sup> gelbe Nadeln vom Smp. 191–192,5° (Zers.), C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>. – MS.: 420 (M<sup>+</sup>, 40), 345 (M<sup>+</sup>–HOAc–CH<sub>3</sub>, 100). – UV./VIS.: Diosphenol [4]. –

<sup>14</sup>) IUPAC-Nomenklatur: 16(oder 17)-Acetoxy-6,11,12,14,17(oder 16)-pentahydroxy-abieta-5,8,11,13-tetraen-7-on.

IR.: Diosphenol-Acylhydrochinon [4], Ester ( $\nu_{\text{CO}}$  1722). Oxydierte  $\text{C}_3$ -Seitenkette an C(13) wie in Coleon K und L [10].



7. *cis*- und *trans*-*A/B*-6,7-Dioxoroyleanon. Von besonderem Interesse sind die aus Coleon V (**4a**) leicht zu gewinnenden 6,7-Dioxoroyleanone **5a** und **5b**. Sie besitzen offensichtlich hohe Redoxpotentiale, da sie Brenzkatechin und dessen Derivate in Lösung leicht oxydieren. Die Tetraoxostruktur erscheint in IR.-Spektren mit 4 starken Carbonylbanden bei 1738 ( $\text{C}(6)=\text{O}$ ), 1705 ( $\text{C}(7)=\text{O}$ , vgl. [8]), 1657 ( $\text{C}(14)=\text{O}$ ) und  $1633\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}(11)=\text{O}$ , cheliert) für **5a** und 1733, 1698, 1660 und  $1626\text{ cm}^{-1}$  für **5b** besonders deutlich.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *cis*-*A/B*-Verbindungen **4d** und **5b** zeigen in **5b** den Wegfall des diamagnetischen aromatischen Ringstromes. Im Chinonkern wirkt nur die  $\text{C}(8), \text{C}(9)$ -Doppelbindung abschirmend auf die  $\alpha$ - $\text{CH}_3$  (18)-Gruppe ( $\delta$  0,86 gegenüber 0,60 ppm im Hydrochinon **4d**). CD.-Spektren von **5a** und **5b** sind in der Figur dargestellt. Der Kurvenlauf von **5a** entspricht weitgehend dem anderer Royleanone [8], hingegen weicht die *cis*-*A/B*-Verbindung **5b** davon sehr stark ab. Es ist leicht einzusehen, dass die Konfigurationsumkehr an  $\text{C}(5)$  einen erheblichen Einfluss auf die Helicität des  $\alpha$ -Diketon-Chromophors ausübt; vgl. die Diskussion über die Chiralität von cisoiden cyclischen  $\alpha$ -Diketonen [19] [20]; s. auch [6].

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.129-0.74) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der analytischen Abteilung unseres Instituts für Verbrennungsanalysen, IR.- und Massenspektren, Herrn dipl. chem. T. Jenny für  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen, Herrn J. P. Brenan, Deputy Director der Royal Botanical Gardens in Kew, England, für die freundliche Zusage von Stecklingen und Herrn J. D. Supthu, Leiter der Städtischen Sukkulentsammlung Zürich, für deren sorgfältige Anzucht und Vermehrung.

### Experimenteller Teil

1. **Vorbemerkungen.** - Betreffend Arbeitstechniken und Geräte s. frühere Mitt. dieser Reihe, insbesondere [4] [8] [17]. UV./VIS.-Daten, wenn nichts anderes vermerkt, in Äther, IR.-Spektren in KBr und CD.-Spektren in Dioxan.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren<sup>10)</sup>: die in den Formeln angegebenen Daten werden nicht wiederholt. MS.: Angabe der wichtigsten Fragmente, ohne Hochauflösung. Beweis der Identität von Verbindungen durch DC. (Co-Chromatogramme), deckungsgleiche Spektren und Misch.-Smp.

2. **Isolierung und weitere Spektraldaten der Farbstoffe.** - 500 g lufttrockene Blätter von *P. myrianthus* mit total 4 l Äther bei RT. (3mal, je 3 Std.) extrahiert. Nach Eindampfen und Verteilung des Rückstandes

zwischen Hexan/Benzol 1:1 und 80proz. wässrigem Methanol wurden 8,9 g hypophasisches Farbarz erhalten. Säulenchromatographie an 30 g *Sephadex* LH-20 mit Hexan/Methylenchlorid 1:2 gab die 4 Hauptfraktionen A (2,3 g), B (1,6 g), C (0,6 g) und D (1,8 g). Isolieren der Pigmente in reiner Form durch Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation.

Aus A (Hexan/Methylenchlorid 4:1 → 7:3, stufenweise) 217 mg A' und 70 mg Coleon U (**2a**), gelbe Nadeln aus Äther/Hexan, Smp. 172–173,5° (Zers.). Aus A' (Benzol) 40 mg tiefrote massive Prismen aus Äther, Smp. 281,5–283° (Zers.)<sup>2</sup>).

Aus B (Benzol) 1,1 g 7 $\alpha$ -Formyloxy-6 $\beta$ -hydroxyroyleanon (**1a**), gelbe Nadeln aus Äther/Hexan, Smp. 147–150° (Zers.).

Aus C (Benzol → Benzol/Äther 19:1, stufenweise) 36 mg C' und 74 mg C''. Aus C' (Benzol/Äther 49:1) 18 mg 6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Dihydroxyroyleanon (**1c**), identisch mit der in [8] beschriebenen Verbindung, und aus C'' (Benzol/Diisopropyläther 49:1) 3 mg Coleon W (**6**), gelbe Nadeln aus Äther, Smp. 191–192,5° (Zers.).

Aus D (Benzol/Äther 49:1) 263 mg Coleon V (**4a**), rote Nadeln aus Äther/Hexan, Smp. 158–160° (Zers.), und aus den etwas polarerer Fraktionen 54 mg 14-*O*-Formyl-coleon-V (**4b**), nach erneuter Chromatographie (Hexan/Aceton 17:3) 20 mg **4b** als DC.-reiner, orangeroter Lack.

7 $\alpha$ -Formyloxy-6 $\beta$ -hydroxyroyleanon (**1a**). UV./VIS.: 272 (4,06), 405 (2,91). - IR.: 3498, 3377, 2932, 2876, 1730, 1647, 1614, 1461, 1397, 1370, 1333, 1322, 1296, 1252, 1240, 1198, 1190, 1167, 1149, 1102, 1050, 947, 753. - CD. ( $c=0,144$  mg/ml,  $d=0,5$  cm): 237 (-4,10), 248 (0), 276 (+18,70), 245 (0), 406 (-1,38), 500 (0). - <sup>1</sup>H-NMR. (Pyridin-d<sub>5</sub>): 0,98 (s, 3 H,  $\alpha$ -H<sub>3</sub>C(18)); 1,38 (d,  $J=7$ , 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,42 (s, 3 H,  $\beta$ -H<sub>3</sub>C(19)); 2,01 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,90 (br. d,  $J=13$ , 1 H, H<sub>8q</sub>-C(1)); 3,55 (qi,  $J=7$ , 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 4,71 (m,  $w_{1/2}=4$ , 1 H, H-C(6)); 6,46 (m,  $w_{1/2}=4$ , 1 H, H-C(7)); 8,43 (d,  $J=1$ , 1 H, CHO). - MS.: 332 ( $M^+ + 2 - \text{HCOOH}$ , 27), 330 ( $M^+ - \text{HCOOH}$ , 100), 315 ( $M^+ - \text{HCOOH} - \text{CH}_3$ , 22), 314 (13), 299 (18), 287 (15), 245 (26).

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (374,46) Ber. C 67,00 H 7,50% Gef. C 66,76 H 7,25%

Coleon U (**2a**). UV./VIS.: 263 (4,01), 286 (3,95), 329 (3,76), 382 (3,91). - IR.: 3465, 3410, 2960, 2935, 2875, 1627, 1598, 1560, 1452, 1420, 1335, 1305, 1246, 1196, 1165, 1117, 1036, 983, 964, 846, 815. - CD. ( $c=0,117$  mg/ml,  $d=0,5$  cm): 234 (+0,99), 268 Sch. (+10,20), 281 (+10,76), 295 (0), 304 (-2,74), 338 (0), 376 (-0,96), 416 (0), 493 (+0,26), 500 (0). - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): Koaleszenz-ähnliches Spektrum mit breiten Absorptionen bei 1,45 (alle CH<sub>3</sub>), 2,85, 5,05, 6,98 und ca. 11,8 ppm. - MS.: 346 ( $M^+$ , C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, 42), 331 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 100), 276 (55), 264 (19), 263 (18).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (346,43) Ber. C 69,34 H 7,57% Gef. C 69,33 H 7,34%

Coleon V (**4a**). UV./VIS. (Äthanol): 281 (3,60), 350 Sch. (3,76), 417 (3,89), vgl. [6]. UV./VIS. (Äther): 269 (3,63), 322 (3,90), 387 (3,59). - IR.: 3345, 2955, 2925, 2865, 1722, 1710 Sch., 1614, 1593, 1426, 1390, 1375, 1349, 1297, 1275, 1212, 1140, 1109, 1045, 1023, 969, 951, 890. - CD. ( $c=0,137$  mg/ml,  $d=0,5$  cm): 234 (+4,21), 250 (+0,77), 270 Sch. (+3,33), 297 (+5,26), 318 (0), 324 (-0,45), 332 (0), 353 (+1,67), 382 (0), 390 (-0,31), 406 (0), 440 (+2,84), 500 (0). - MS.: 346 ( $M^+$ , C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, 100), 331 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 50), 303 ( $M^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$  oder  $M^+ - \text{Isopropyl}$ , 32), 276 (31), 264 (18), 263 (18), 236 (37), 235 (29).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (346,43) Ber. C 69,34 H 7,57% Gef. C 69,58 H 7,63%

14-*O*-Formyl-coleon-V (**4b**). UV./VIS. (Äther): 249 (3,67), 313 (3,65). UV./VIS. (Äthanol): 266 Sch. (3,55), 287 (3,59), 338 (3,52), 422 (3,54), vgl. [6]. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3500–3100, 2940, 2880, 2675, 1740, 1700, 1680, 1596, 1566, 1443, 1388, 1370, 1348, 1300, 1290, 1158, 1130, 1110, 1052, 970, 942, 898, 856, 820. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,00 (s, 3 H,  $\beta$ -H<sub>3</sub>C(19)); 1,28 und 1,30 (2 d, je  $J=7$ , je 3 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,38 (s, 3 H,  $\alpha$ -H<sub>3</sub>C(18)); 1,44 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 3,13 (s, 1 H, H-C(5)); 3,42 (qi,  $J=7$ , 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH und m, 1 H, H<sub>10d</sub>-C(1)); 8,34 (s, 1 H, CHO). - MS.: 374 ( $M^+$ , C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, 1), 346 ( $M^+ - \text{CO}$ , 26), 331 ( $M^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$  oder  $M^+ - \text{Isopropyl}$ , 16), 318 (3), 303 (8), 276 (12), 264 (8), 248 (11), 236 (9), 235 (10), 219 (5), 205 (11), 109 (100), 108 (54), 101 (27), 90 (48).

Coleon W (**6**). UV./VIS.: 267 (3,81), 288 Sch. (3,56), 326 (3,40), 400 (3,65). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3520, 3400, 3000, 2970, 2940, 2880, 1722, 1630, 1602, 1580, 1459, 1421, 1381, 1347, 1320, 1296, 1263, 1237, 1175, 1150, 1040, 987, 967, 952, 820. - CD. ( $c=0,135$  mg/ml,  $d=0,5$  cm): 226 (0), 232 (-1,00), 245 (0), 270 (+6,62), 273 (+6,41), 281 (+7,12), 296 (0), 303 (-1,93), 326 Sch. (-1,62), 347 (-0,07), 385 (-0,54). - MS.: 420 ( $M^+$ , C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>, 40), 404 (6), 402 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 6), 387 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$ , 12), 360 ( $M^+ - \text{HOAc}$ , 22), 345 ( $M^+ - \text{HOAc} - \text{CH}_3$ , 100), 323 (19), 291 (64).

**3. Verseifung von 1a zum Triol 1c.** - 30 mg **1a** in 5 ml 10proz. wässriger  $K_2CO_3$ -Lösung 1 Std. bei RT. gerührt. Ansäuern mit verd. HCl-Lösung, gelben Niederschlag abfiltriert und an Kieselgel (Benzol/Äther 97:3) chromatographiert: 14 mg **1c**, gelbe Prismen aus Äther/Hexan, identisch mit authentischen Präparaten (diese Arbeit sowie [8]).

**4. Methyläther 1b.** - 36 mg **1a** 5 Min. bei RT. mit frischer ätherischer Diazomethanlösung behandelt. Nach Eindampfen und Kristallisation 32 mg **1b**, gelbe Nadeln aus Äther/Hexan, Smp. 153-154°. - UV./VIS.: 267 (4,09), 360 (3,00). - IR.: 3495, 2965, 2945, 2880, 2850, 1727, 1667, 1649, 1610, 1390, 1386, 1295, 1285, 1237, 1206, 1152, 1103, 1050, 982, 941, 929, 900, 875, 762, 754, 701. -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 0,97 (s, 3 H,  $\alpha$ - $H_3C(18)$ ); 1,16 und 1,24 (2 d, je  $J=7$ , je 3 H,  $(CH_3)_2CH$ ); 1,24 (s, 3 H,  $\beta$ - $H_3C(19)$ ); 1,67 (s, 3 H,  $H_3C(20)$ ); 2,42 (d,  $J=4$ , 1 H, HO); 2,59 (br. d,  $J=13$ , 1 H,  $H_{aq}-C(1)$ ); 3,20 (qi,  $J=7$ , 1 H,  $(CH_3)_2CH$ ); 3,90 (s, 3 H,  $CH_3O$ ); 4,40 (m,  $w_{1/2}=8$ , 1 H,  $H-C(6)$ ); 5,81 (m,  $w_{1/2}=4$ , 1 H,  $H-C(7)$ ); 8,06 (d,  $J=1$ , 1 H, CHO). - MS.: 390 ( $M^+$ ,  $C_{22}H_{30}O_6$ , 7), 372 ( $M^+ - H_2O$ , 2), 362 ( $M^+ - CO$ , 2,5), 344 ( $M^+ - HCOOH$ , 100), 329 ( $M^+ - HCOOH-CH_3$ , 31), 315 (33), 301 (19), 283 (23), 259 (21), 248 (48).  
 $C_{22}H_{30}O_6$  (390,43) Ber. C 67,67 H 7,74% Gef. C 68,03 H 7,52%

**5. 6 $\beta$ -Hydroxyroyleanon (1d).** - Aus 50 mg **1a** wurden analog der Vorschrift in [8] und nach Sublimation bei  $150^\circ/10^{-3}$  Torr 28 mg **1d** erhalten, gelborange Nadeln, identisch mit der in [8] beschriebenen Verbindung.

**6. Coleon-U-methyläther 2b.** - 30 mg **2a** 5 Min. mit ätherischer Diazomethanlösung behandelt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Benzol 1:1) 12 mg **2b**, gelbe Prismen aus Äther, Smp. 169,5-170,5° (Zers.). - UV./VIS.: 264 (3,80), 282 Sch. (3,66), 324 (3,49), 396 (3,56). - IR.: 3480, 3400, 2970, 2950, 1617, 1597, 1454, 1437, 1427, 1415, 1297, 1220, 1190, 1161, 1135, 1110, 1044, 1012, 989, 944, 900, 852, 819, 786, 772. -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,41 und 1,43 (2 d, je  $J=7$ , je 3 H,  $(CH_3)_2CH$ ); 1,44 (s, 6 H,  $H_3C(18)$ ,  $H_3C(19)$ ); 1,65 (s,  $H_3C(20)$ ), ca. 3,1 (m,  $w_{1/2}\approx 20$ , 1 H,  $H_{aq}-C(1)$ ); 3,34 (qi,  $J=7$ , 1 H,  $(CH_3)_2CH$ ); 3,79 (s, 3 H,  $OCH_3$ ); 5,77 (s, 1 H,  $HO-C(11)$ ); 6,95 (s, 1 H,  $HO-C(6)$ ); 12,64 (s, 1 H,  $HO-C(14)$ ). - MS.: 360 ( $M^+$ ,  $C_{21}H_{28}O_5$ , 34), 345 ( $M^+ - CH_3$ , 100), 290 (34), 279 (18), 278 (15), 83 (14).

$C_{21}H_{28}O_5$  (360,46) Ber. C 69,98 H 7,83% Gef. C 69,69 H 7,78%

**7. Coleon-U-acetate 2c und 2d.** - 26 mg **2a** in 1 ml Acetanhydrid und 40 mg Na-Acetat bei RT. 1 Tag stehengelassen. Nach Zugabe von  $H_2O$ , Extrahieren mit Äther und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Hexan 4:1 wurden 17 mg 11,12-Di-*O*-acetyl-coleon-U (**2c**) erhalten, blassgelbe Nadeln aus Äther/Hexan, Smp. 131-135°. - UV./VIS.: 244 (3,84), 269 Sch. (3,82), 276 (3,83), 310 Sch. (3,54), 364 (3,92). - IR. ( $CHCl_3$ ): 3420, 2970, 2940, 2885, 1780, 1607, 1446, 1374, 1344, 1327, 1280, 1252, 1195, 1133, 1117, 1020, 990, 976, 917, 893, 882, 821. -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,32 (d,  $J=7$ , 6 H,  $(CH_3)_2CH$ ); 1,44 und 1,46 (je s, je 3 H,  $H_3C(18)$ ,  $H_3C(19)$ ); 1,56 (s, 3 H,  $H_3C(20)$ ); 2,29 und 2,30 (je s, je 3 H,  $OAc$ ); 3,18 (qi,  $J=7$ , 1 H,  $(CH_3)_2CH$ ); 6,88 (s, 1 H,  $HO-C(6)$ ); 13,17 (s, 1 H,  $HO-C(14)$ ). - MS.: 430 ( $M^+$ ,  $C_{24}H_{30}O_7$ , 19), 415 ( $M^+ - CH_3$ , 4), 388 ( $M^+ - Keten$ , 19), 373 ( $M^+ - Keten - CH_3$ , 11), 346 ( $M^+ - 2 Keten$ , 24), 331 ( $M^+ - 2 Keten - CH_3$ , 54), 276 (31), 111 (19), 83 (26), 69 (15), 43 (100).

$C_{24}H_{30}O_7$  (430,50) Ber. C 66,09 H 6,83% Gef. C 65,87 H 6,55%

15 mg **2a** in 0,4 ml Acetanhydrid und 0,8 ml Pyridin bei RT. 1 Tag acetyliert. Verdünnen mit  $H_2O$ , Abfiltrieren des Niederschlags und präp. DC. an Kieselgel mit Benzol/Äther 9:1 (1mal steigend). Die gelbe Hauptzone mit Rf 0,5 gab 10 mg 6,11,12-Tri-*O*-acetyl-coleon-U (**2d**), gelbe Nadeln aus Äther/Hexan, Smp. 180-181°. - UV./VIS.: 220 Sch. (4,19), 246 Sch. (4,13), 252 (4,20), 258 (4,20), 288 (4,00), 358 (3,86). - IR. ( $CHCl_3$ ): 2975, 2945, 2885, 1780, 1640, 1617, 1451, 1426, 1400, 1373, 1336, 1276, 1247, 1195, 1168, 1130, 1106, 1040, 1020, 976, 920, 893, 820. -  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,33 (d,  $J=7$ , 6 H,  $(CH_3)_2CH$ ); 1,38 (s, 6 H,  $H_3C(18)$ ,  $H_3C(19)$ ); 1,65 (br. s, 3 H,  $H_3C(20)$ ); 2,30, 2,32 und 2,35 (je s, je 3 H,  $OAc$ ); 3,15 (m, 1 H,  $(CH_3)_2CH$ ); 13,48 (br. s, 1 H,  $HO-C(14)$ ). - MS.: 472 ( $M^+$ ,  $C_{26}H_{32}O_8$ , 12), 430 ( $M^+ - Keten$ , 32), 388 ( $M^+ - 2 Keten$ , 21), 373 ( $M^+ - 2 Keten - CH_3$ , 10), 346 ( $M^+ - 3 Keten$ , 12), 331 ( $M^+ - 3 Keten - CH_3$ , 44), 276 (26), 111 (18), 83 (21), 69 (13), 43 (100).

$C_{26}H_{32}O_8$  (472,54) Ber. C 66,09 H 6,83% Gef. C 66,19 H 6,62%

**8. p-Benzochinone 3a und 3b.** - 34 mg **2a** in 2 ml Methanol wurden mit einer Lösung von 59 mg Frémy-Salz (Kalium-nitrosodisulfonat) in 2 ml  $H_2O$  und 0,1 ml 0,6M  $NaH_2PO_4$  versetzt und nach 10 Min.



mit Äther extrahiert. Trocknen und Eindampfen ergaben 14,5 mg **3a** als labile, braunrote Nadeln aus Äther, Smp. 142,5–149° (Zers.). - UV./VIS.: 246 (4,12), 275 Sch. (3,93), 330 Sch. (3,41), 385 (3,47). - IR.: 3355, 2970, 2935, 2875, 1660, 1612, 1385, 1368, 1204, 1168, 1147, 1104, 1007, 797. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,25 (*d*, *J* = 7, 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,44 (*s*, 6 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(19)); 1,68 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); *ca.* 2,9 (br. *m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, 1 H, H<sub>äq</sub>-C(1)); 3,20 (*qi*, *J* = 7, 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 7,64 (*s*, 1 H, HO-C(6)). - MS.: 346 (*M*<sup>+</sup> + 2, 38), 331 (*M*<sup>+</sup> + 2 - CH<sub>3</sub>, 100), 316 (15), 303 (15), 301 (15), 276 (52), 253 (17), 232 (17).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (344,41) Ber. C 69,75 H 7,02% Gef. C 69,71 H 6,79%

57 mg Coleon-U-methyläther **2b** in 20 ml Äther mit 200 mg Ag<sub>2</sub>O/1 g MgSO<sub>4</sub> 3,5 Std. bei RT. geschüttelt. Nach Filtration durch *Celite* und präp. DC. an Kieselgel mit Hexan/Diisopropyläther 1:1 (1mal steigend) gab die orange Hauptzone mit Rf 0,68 30 mg **3b** als labiles, oranges Öl. - UV./VIS.: 240 (4,16), 267 Sch. (4,07), 400 (3,34). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3390, 2970, 2950, 2880, 1714, 1675, 1636, 1614, 1465, 1417, 1387, 1370, 1338, 1296, 1250, 1197, 1166, 1148, 1134, 1106, 998, 924, 903. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,21 und 1,23 (2 *d*, je *J* = 7, je 3 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,42 (*s*, 6 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(19)); 1,70 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); *ca.* 2,7 (br. *m*, *ca.* 1 H, H<sub>äq</sub>-C(1)); 3,18 (*qi*, *J* = 7, 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 3,94 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 7,59 (*s*, 1 H, HO-C(6)). - MS.: 360 (*M*<sup>+</sup> + 2, 33), 358 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, 16), 343 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 100), 330 (*M*<sup>+</sup> - CO, 19), 311 (48), 290 (40), 262 (39), 69 (57), 55 (44).

**9. Coleon-V-dimethyläther 4c.** - 100 mg **4a** 5 Min. bei RT. mit ätherischer Diazomethanlösung umgesetzt. Nach Eindampfen und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol wurden 40 mg **4c** erhalten, orangefarbene Plättchen aus Äther, Smp. 173–174,5° (Zers.). - UV./VIS.: 232 Sch. (3,90), 284 (3,59), 366 (4,28). - IR.: 3325, 2950, 2870, 1697, 1617, 1600, 1530, 1388, 1372, 1345, 1315, 1300, 1260, 1144, 1122, 996, 964, 940, 881, 828, 809. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,08 (*s*, 3 H, β-H<sub>3</sub>C(19)); 1,22 und 1,28 (2 *d*, je *J* = 7, je 3 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,26 (*s*, 3 H, α-H<sub>3</sub>C(18)); 1,35 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,90 (*s*, 1 H, H-C(5)); 3,1 (br. *d*, *J* = 13, 1 H, H<sub>äq</sub>-C(1)); 3,34 (*qi*, *J* = 7, 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 3,76 und 4,00 (je *s*, je 3 H, CH<sub>3</sub>O). - MS.: 374 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, 3), 360 (100), 345 (27), 332 (36), 317 (24), 300 (12), 291 (15), 285 (16), 276 (29), 265 (49), 264 (45).

**10. Verseifung von 14-O-Formyl-coleon-V (4b) zu 6,7-Dioxoroyleanon (5a).** - 5 mg **4b** in 2 ml 5proz. wässriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 1 Std. bei RT. gerührt. Nach Ansäuern mit verd. HCl-Lösung, Extraktion mit Essigester, Chromatographie an 2 g Kieselgel und Kristallisation des Benzoleluates aus Methylchlorid/Hexan wurden 2 mg *trans*-A/B-6,7-Dioxochinon **5a** erhalten, rotbraune Nadeln, Smp. 155–158° (Zers.). - UV./VIS.: 260 (4,11), 412 (2,99). - IR.: 3310, 2970, 2940, 2870, 1738, 1705, 1657, 1633, 1385, 1376, 1318, 1260, 1185, 1169, 1110, 1050, 978, 962, 795, 743. - CD. (*c* = 0,123 mg/ml, *d* = 0,5 cm): 228 (-4,30), 242 (0), 270 (+22,06), 323 (0), 337 Sch. (-0,64), 350 Sch. (-0,59), 393 (-1,17). - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,08 (*s*, 3 H, β-H<sub>3</sub>C(19)); 1,22 (*d*, *J* = 7, 3 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,33 (*s*, 3 H, α-H<sub>3</sub>C(18)); 1,42 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); *ca.* 2,9 (*m*, 1 H, H<sub>äq</sub>-C(1)); 3,18 (*qi*, *J* = 7, 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 3,34 (*s*, 1 H, α-H-C(5)). - MS.: 347 (*M*<sup>+</sup> + 3, 24), 346 (*M*<sup>+</sup> + 2, 100), 344 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, 38), 331 (*M*<sup>+</sup> + 2 - CH<sub>3</sub>, 74), 316 (*M*<sup>+</sup> - CO, 47), 303 (*M*<sup>+</sup> + 2 - CO - CH<sub>3</sub>, 47), 301 (*M*<sup>+</sup> - CO - CH<sub>3</sub>, 67), 287 (31), 276 (63), 261 (52), 248 (83), 233 (80), 219 (42).

Dieselbe Verbindung wurde nach Oxydation von 65 mg Coleon V (**4a**) mit 400 mg Ag<sub>2</sub>O und 2 g MgSO<sub>4</sub> in Äther (2 Std. Schütteln bei RT.) erhalten. Filtration durch *Celite*, spontane Kristallisation. Umkristallisieren aus Methylchlorid/Hexan gab 27 mg **5a**, in jeder Hinsicht identisch mit dem durch Verseifung von **4b** erhaltenen Produkt.

**11. cis-A/B-Coleon V (4d).** - Nach [6] wurden aus 30 mg **4a** 28 mg **4d**, dunkelroter Lack, erhalten. - UV./VIS.: 226 Sch. (3,82), 270 (3,41), 338 (3,73), 400 (3,42). - IR.: 3320, 2950, 2925, 2865, 1711, 1597, 1430, 1369, 1317, 1292, 1223, 1144, 1114, 1016, 987, 940, 820. - CD. (*c* = 0,179 mg/ml, *d* = 0,5 cm): 255 (+1,30), 272 (+1,74), 293 (+0,81), 297 (+0,97), 307 (+0,75), 313 (+0,89), 320 (+0,58), 330 Sch. (+1,24), 350 (+2,49), 359 (+2,22), 364 (+2,24), 384 (0), 417 (-2,05), 450 (0), 458 (+0,50), 480 (0). - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 0,60 (*s*, 3 H, α-H<sub>3</sub>C(18)); 0,88 (*s*, 3 H, β-H<sub>3</sub>C(19)); 1,24 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,33 (*d*, *J* = 7, 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 2,40 (*s*, 1 H, β-H-C(5)); 3,53 (*qi*, *J* = 7, 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH und *m*, 1 H, H<sub>äq</sub>-C(1)); 5,68 (br. *s*, 2 H, OH); 14,01 (br. *s*, 1 H, HO-C(14)). - MS.: 346 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, 50), 331 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 11), 303 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - CO oder *M*<sup>+</sup> - Isopropyl, 31), 263 (76), 235 (47), 219 (23), 205 (12), 91 (22), 83 (38), 69 (49), 65 (71), 55 (70), 46 (99), 43 (84), 41 (100).

12. *cis-A/B-6,7-Dioxoroyleanon (5b)*. - Analog zu 10. (Ag<sub>2</sub>O) wurden aus 28 mg *cis-A/B-Hydrochinon 4d* 8 mg *cis-A/B-Chinon 5b* erhalten, braunrote Nadeln, Smp. 162-164,5° (Zers.). - UV./VIS.: 247 Sch. (3,83), 279 (3,93), 420 (2,82). - IR.: 3320, 2970, 2950, 2935, 2860, 1733, 1698, 1660, 1626, 1462, 1445, 1392, 1375, 1317, 1272, 1257, 1217, 1193, 1170, 1153, 1126, 702. - CD. (*c* = 0,150 mg/ml, *d* = 0,5 cm): 235 (+ 9,98), 252 (0), 257 (- 1,28), 264 (0), 288 (+ 5,95), 321 Sch. (+ 1,97), 355 (+ 0,11), 375 (+ 1,14), 490 (0). - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 0,86 (*s*, 3 H, α-H<sub>3</sub>C(18)); 0,98 (*s*, 3 H, β-H<sub>3</sub>C(19)); 1,23 (*d*, *J* = 7, 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,33 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,53 (*s*, 1 H, β-H-C(5)); 3,20 (*qi*, *J* = 7, 1 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 3,40 (*m*, <sup>2</sup>*J* = 12, 1 H, H<sub>aq</sub>-C(1)). - MS.: 346 (*M*<sup>+</sup> + 2, 100), 344 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, 74), 329 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 49), 316 (*M*<sup>+</sup> - CO, 17), 303 (*M*<sup>+</sup> + 2 - CO - CH<sub>3</sub> oder *M*<sup>+</sup> + 2 - Isopropyl, 33), 301 (*M*<sup>+</sup> - CO - CH<sub>3</sub> oder *M*<sup>+</sup> - Isopropyl, 28), 262 (99), 235 (47), 219 (42).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Schinz*, Bull. Herb. Boiss., Sér. II, 11, 1001 (1903).  
 [2] *S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 60, 1443 (1977).  
 [3] *C. H. Eugster*, Ber. Deutsch. bot. Ges. 88, 141 (1975).  
 [4] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 54, 1606 (1971).  
 [5] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 55, 1736 (1972).  
 [6] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 58, 1899 (1975).  
 [7] *O. E. Edwards, G. Feniak & M. Los*, Canad. J. Chemistry 40, 1540 (1962); *R. H. Thomson*, 'Naturally Occurring Quinones', Academic Press, N.Y. 1971, S. 39, 637.  
 [8] *M. Hensch, P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 58, 1921 (1975).  
 [9] *K. Tori, I. Horibe, H. Shigemoto & K. Umemoto*, Tetrahedron Letters 1975, 2199; *P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, B. L. Mylari & E. Wenkert*, J. Amer. chem. Soc. 90, 5480 (1968).  
 [10] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 60, 1233 (1977).  
 [11] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 55, 1994 (1972).  
 [12] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 56, 1129 (1973).  
 [13] *M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 56, 2539 (1973).  
 [14] *S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 58, 343 (1975).  
 [15] *M. Ribl, A. Chang Sin-Ren, H. P. Küng & C. H. Eugster*, Helv. 52, 1685 (1969).  
 [16] *H. P. Weber, T. J. Petcher, P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 59, 1221 (1976).  
 [17] *T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster*, Helv. 60, 2789 (1977).  
 [18] *F. W. Wehrli*, Chem. Commun. 1975, 663.  
 [19] *W. Hug & G. Wagnière*, Helv. 54, 633 (1971); *idem*, *ibid.* 55, 634 (1972).  
 [20] *A. W. Burgstahler & N. C. Naik*, Helv. 54, 2920 (1971); *B. Lee, J. P. Seymour & A. W. Burgstahler*, Chem. Commun. 1974, 235.