

## 77. Drüsenfarbstoffe aus Labiaten: Strukturen von 16 Diterpenen (Coleone und Royleanone) aus *Coleus coerulescens* GÜRKE

von Konrad Grob<sup>1)</sup>, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

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

(28. VII. 77)

Leaf-gland pigments from labiatae: structures of 16 diterpenoids  
(coleons and royleanones) from *Coleus coerulescens* GÜRKE

### Summary

The Abyssinian labiate *Coleus coerulescens* has been investigated for its leaf-gland pigments. From the very complex mixture of abietanoic diterpenoids the following pure constituents were isolated and their structures established:

- 1) *Diosphenols*: coleon C (**1a**), 16-*O*-acetyl-coleon C (**1b**), coleon W (**1f**);
- 2) *A/B-trans-6,7-diketones*: coleon D (**2b**), 16-*O*-acetyl-coleon D (**2c**), coleon V (**2a**);
- 3) *Spiro-coleons*: 7,12-bis(*O*-desacetyl)-coleon N (**3a**), 12-*O*-desacetyl-coleon N (**3b**), coleon O (**4**), 6,12-bis(*O*-desacetyl)-coleon R (**5a**), 12-*O*-desacetyl-coleon R (**5b**), coleon Y (**5e**), 3-*O*-desacetyl-3-*O*-formyl-coleon Y (**5g**);
- 4) *Royleanones*: The *abeo*-compounds **6a**, **6b** and **7**.

Main compounds are **3b**, **5e** and **5g**. This is the first record of a co-occurrence of diosphenols, 6,7-dioxo-coleons, *spiro*-coleons and royleanones. Preliminary experiments show that solvolytic opening of the cyclopropane-ring followed by tautomerisation, oxidation to hydroxy-*p*-benzoquinones or elimination to quinomethanes and subsequent nucleophilic attack of the solvent leads to compounds with a 2'-substituted propyl group at C(13), thus supporting the biosynthesis of the unusual coleon E side chain.

**1.** Die halbsukkulente Labiate *Coleus coerulescens* GÜRKE<sup>2)</sup> ist sehr reich an roten, kugeligen Drüsen, aus denen sich durch milde Extraktion mit Äther/Aceton 1:1 und anschließende Verteilung der Extraktivstoffe zwischen Petroläther und 80–90proz. wässrigem Methanol 5,4% (!, bezogen auf Trockenmaterial) hypophasische Anteile gewinnen lassen. Sie bestehen grösstenteils aus einem sehr komplexen Gemisch von polaren Diterpenoiden. Durch umfangreiche Chromato-

<sup>1)</sup> Siehe [1].

<sup>2)</sup> Typusstandort Galla-Hochland (Harrar, Abessinien) im lichten Gebüsch an steinigen Berghängen, 1800 m ü.M. Das Pflanzenmaterial wurde 1971 und 1972 in der Nähe von Zürich aus Stecklingen herangezogen, die wir der Freundlichkeit der Städtischen Sukkulentsammlung Zürich (damaliger Leiter H. Krainz) verdanken.

graphien an SiO<sub>2</sub>, Sephadex LH-20, Polyamid usw. (s. exper. Teil) gelang es, 16 Diterpene in reiner Form und meist kristallisiert zu isolieren. Ihre Strukturen werden anschliessend abgeleitet.

2. Die für die Strukturbestimmung bei 6,7-Dioxo-abietanoiden und ihren Diosphenolen (Coleonen) sowie bei Royleanonon verwendeten Argumente haben wir in der vorausgehenden Mitteilung [3] zusammengefasst. Sie werden hier nicht wiederholt. Da nun zusätzlich *spiro*-Coleone angetroffen werden, stellen wir im Hinblick auf diese und später zu veröffentlichende Arbeiten ebenfalls einen Argumentenkatalog für die spektroskopische Herleitung der Strukturen stichwortartig zusammen<sup>3)</sup>:

- Erkennung des *spiro*-Coleon-Typus (vgl. Typ 3, 4 und 5): auf DC. durch typische Farbreaktionen ([4] [5] und exper. Teil dieser Mitteilung), UV.- (Endionchromophor, s. [4] [6]), IR.- [4] und <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren (fehlende Isopropylsignale sowie Auftreten eines Methyl-dubletts und eines *ABX*-Systems mit dem für Cyclopropylprotonen bei typisch hohen Feldstärken auftretenden *AB*-Teil; s. 270 MHz-Spektrum in [4]);

- *trans*-A/B-Verknüpfung sowie relative Konfiguration an C(5), C(6), C(7) und C(10): Kopplungsmuster der entsprechenden Methinprotonen [4] [5]; Entschirmung der H<sub>3</sub>C(20) durch β-OH-C(6) [7]; chiroptische Daten von 7-*O-p*-Chlorobenzoaten [5] nach [8]; Vergleich von chemischen Verschiebungen mit Barbatusin, dessen Struktur durch Röntgen-Analyse bestimmt worden ist [6];

- (4→3)-*abeo*-Strukturen: exocyclische sp<sup>2</sup>-Methylenprotonen und sek. Methylgruppe oder zwei durch Homoallylkopplung verbreiterte Methylsingulette [5]; bei α-CH<sub>3</sub>-C(3) erscheint H-C(3) bei ca. 2,6 ppm mit <sup>4</sup>J<sub>Allyl</sub> ≈ 0 Hz [4], bei β-CH<sub>3</sub>-C(3) hingegen bei ca. 2,3 ppm mit <sup>4</sup>J<sub>Allyl</sub> ≈ 1 Hz; zudem zeigen die exocyclischen Methylenprotonen im ersten Fall eine geringe gegenseitige Verschiebungsdifferenz von ca. 0,1 ppm, im zweiten jedoch eine solche von ca. 0,3 ppm;

- Stellung von exocyclischem Methylen an C(4): <sup>4</sup>J<sub>Allyl</sub> mit H-C(5) und Abschirmung von H<sub>3</sub>C(20) (vgl. z. B. [4]);

- *O*-Substitution an C(3): chemische Verschiebung und Multiplizität des Methinprotons und Anwesenheit des typischen H<sub>äq</sub>-C(1)-Signals sowie ASIS-Experimente [9]; relative Konfiguration aus Halbwertsbreite und Vergleich der chemischen Verschiebungen mit konfiguratив gesicherten Verbindungen (Sesselkonformation von Ring A!, vgl. [10]);

- *O*-Substitution an C(12): wenn α-Konfiguration vorliegt, erscheint das Singulett von H-C(12) bei hohem Feld, und Entschirmung von H<sub>3</sub>C(17) durch α-HO-C(12) ist zu beobachten; gleichzeitig erfolgt Entschirmung von H-C(15) durch O=C(14). Bei β-Konfiguration des C(12)-Substituenten ist H-C(12) paramagnetisch verschoben, und H<sub>3</sub>C(17) erscheint bei ca. 1,0 ppm statt bei 1,2 bis 1,3 ppm. Durch die eingetretene Konformationsänderung von Ring C werden H<sub>äq</sub>-C(1) durch O=C(11) und ein Methylenproton am Cyclopropanring durch O=C(14) stark entschirmt, während H-C(15) jetzt bei höherem Feld absorbiert (*ABM*-System, s. [5]); für die an C(12)-β-substituierten Verbindungen wird ein

<sup>3)</sup> Im Abschnitt 3 werden nur die charakteristischen Daten angegeben; ergänzende Daten sind im exper. Teil registriert.

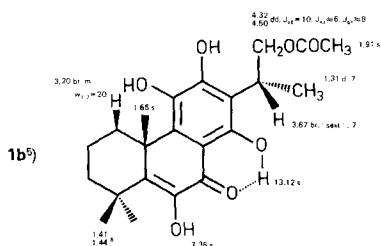
längerwelliger und intensiverer *Cotton*-Effekt für den ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Übergang beobachtet [5] [11];

- Chiralität an C(15): mechanistische Aspekte [5] [12] und Spektrenvergleich mit Barbatusin [6];

- Absolute Konfiguration: Überführung in Royleanone und Herleitung der Chiralität von C(10) aus CD.-Messungen, chiroptische Vergleiche mit Barbatusin [6] sowie biogenetische Überlegungen.

**3. Isolierte Verbindungen<sup>3)</sup>.** - *Coleon C (1a)*: 18 mg<sup>4)</sup>, schwefelgelbe Prismen, Smp. 207-210° (Zers.), identisch mit der aus *Coleus aquaticus* isolierten Verbindung [13].

*16-O-Acetyl-coleon C (1b)*: 40 mg<sup>4)</sup>, goldgelber Lack, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>. - UV./VIS.: Diosphenol [3] [13]. - IR.: Acyl-hydrochinon [3] [13], Ester ( $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  1712). - MS.: 404 ( $M^+$ , 10), 344 ( $M^+$  - HOAc, 45), 329 ( $M^+$  - HOAc - CH<sub>3</sub>, 100). Acetoxygruppe an C(16): Intakter Ring A (kein Oxymethinproton im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum); tieffeldverschobener AB-Teil der Acetoxyisopropylseitenkette, s. [13].

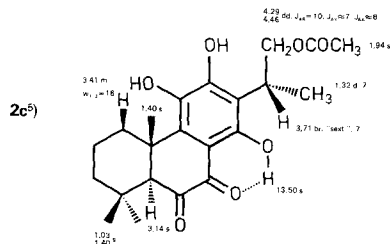


*Derivat*: Tetra-*O*-acetyl-coleon C (**1d**), identisch mit authentischem **1d** [13];

*Coleon W (1f)*: 13 mg<sup>4)</sup>, gelbe Prismen, Smp. 191,1-193,3° (Zers.); identisch mit dem aus *Plectranthus myrianthus* isolierten Diosphenol [3];

*Coleon D (2b)*: 27 mg<sup>4)</sup>, fuchsröte Prismen, Smp. 207-211° (Zers.); identisch mit dem aus *Coleus aquaticus* isolierten Diketon [14];

*16-O-Acetyl-coleon D (2c)*: 22 mg<sup>4)</sup>, hellrote Prismen (aus Diisopropyläther), Smp. 161,0-161,8° (Zers.), C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>. - UV./VIS.: *trans*-A/B-6,7-Diketon [3] [15]. - IR.: 6,7-Diketon [3] [14] [15]. - MS.: 404 ( $M^+$ , 10), 344 ( $M^+$  - HOAc, 90), 329 ( $M^+$  - HOAc - CH<sub>3</sub>, 80).



4) Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf Reinsubstanzen aus 500 g lufttrockenem oberirdischem Pflanzenmaterial.

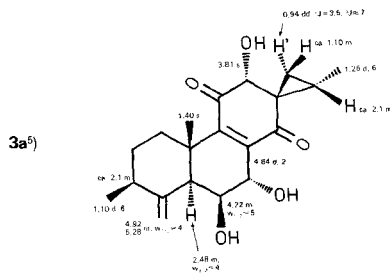
5) <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrern, wenn nichts anderes angegeben, in Aceton-d<sub>6</sub>;  $\delta$  in ppm (TMS=0); Kopplungskonstanten und Halbwertsbreiten in Hz; bei Hydroxymethinprotonen nach Zugabe von D<sub>2</sub>O.

*Derivate.* Tetra-*O*-acetat **1c**,  $C_{28}H_{34}O_{10}$ , farblose Prismen, Smp. 191,6–192,4° (Zers.),  $[\delta: 1,92, 2,35, 2,38, 2,40, \text{je } s (4 \text{ OAc})]$ ; freie HO–C(6):  $H_{\text{äq}}-C(1)$  nicht entschirmt [3], fehlende HO–C(14) sowie geringe Tieffeldverschiebung der geminalen Dimethylgruppe an C(4)]. – Tetra-*O*-acetyl-coleon C (**1d**) und Penta-*O*-acetat **1e**, identisch mit authentischen Verbindungen [13] [14].

**2c** ist somit das *trans*-A/B-Dioxotautomere von **1b**.

*Coleon V* (**2a**): 14 mg<sup>4</sup>), rote Nadeln, Smp. 157–159° (Zers.), identisch mit der aus *Plectranthus myrianthus* isolierten Verbindung [3].

7,12-Bis(*O*-desacetyl)-*coleon N* (**3a**): 260 mg<sup>4</sup>), lange farblose Nadeln (aus Diisopropyläther), Smp. 178,4–179,8° (Zers.),  $C_{20}H_{26}O_5$ . – UV. und IR.: Endion [4]. – MS.: 346 ( $M^+$ , 4), 328 ( $M^+ - H_2O$ , 100), 313 ( $M^+ - H_2O - CH_3$ , 70).



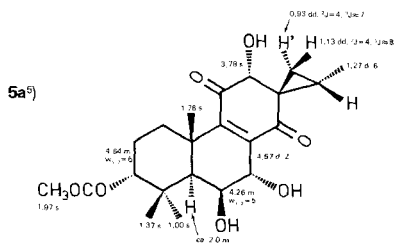
*Derivate.* Di-*O*-acetat **3c**=*Coleon N*, identisch mit authentischem **3c** aus *Plectranthus caninus* [5]; Tri-*O*-acetat **3d**,  $C_{26}H_{32}O_8$ , farblose Prismen, Smp. 172,5–173,4° (Zers.),  $[\delta: 2,01, 2,06, 2,12, \text{je } s (3 \text{ OAc}), 5,42, m, w_{1/2}=4 \text{ Hz (H-C(6))}; 5,79, d, J=2 \text{ Hz (H-C(7))}; 4,92, s (H-C(12))]$ .

12-*O*-Desacetyl-*coleon N* (**3b**): 720 mg<sup>4</sup>), grünlichgelbe Prismen (aus Diisopropyläther), Smp. 172,6–172,9° (Zers.),  $C_{22}H_{28}O_6$ . – UV. und IR.: Endion [4]; Ester ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  1730). – <sup>1</sup>H-NMR.: *a*-Acetoxygruppe an C(7):  $\delta$  1,93, *s* (OAc); 5,65, *d*,  $J=2 \text{ Hz (H-C(7))}$ . – MS.: 328 ( $M^+ - HOAc$ , 100), 313 ( $M^+ - HOAc - CH_3$ , 45).

*Derivate.* *O*-Acetate **3c** und **3d**.

*Coleon O* (**4**): 10 mg<sup>4</sup>), farblose Nadeln, Smp. 176,3–177,6° (Zers.), identisch mit der aus *Plectranthus caninus* isolierten *spiro*-Verbindung [5].

6,12-Bis(*O*-desacetyl)-*coleon R* (**5a**): 80 mg<sup>4</sup>), farbloser Lack,  $C_{22}H_{30}O_7$ . – UV. und IR.: Endion [4], Ester ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  1710). – MS.: 406 ( $M^+$ , 3), 388 ( $M^+ - H_2O$ , 25), 328 ( $M^+ - H_2O - HOAc$ , 55).



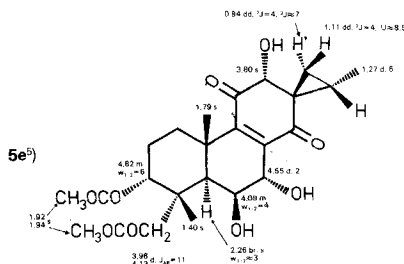
*Derivat:* Tetra-*O*-acetat **5d**,  $C_{28}H_{36}O_{10}$ , farblose Prismen, Smp. 194,7–195,9° (Zers.),  $[\delta: 2,00 (6 \text{ H}), 2,04 \text{ und } 2,08, \text{je } s (4 \text{ OAc})]; 5,40, m, w_{1/2}=3 \text{ Hz (H-C(6))}$ ];

5,55, *d*,  $J=2$  Hz (H-C(7)); 4,84, *s* (H-C(12))]. - Acetylierung von Coleon R (**5c**) [5] gab **5d**, identisch mit dem Acetat aus **5a**.

**12-O-Desacetyl-coleon R (5b)**: 160 mg<sup>4</sup>), farblose Rhomben (aus Diisopropyläther/Aceton), Smp. 174,4–174,8° (Zers.)<sup>6</sup>, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. - UV. und IR.: Endion [4]; Ester ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  1740). - <sup>1</sup>H-NMR.:  $\beta$ -Acetoxygruppe an C(6):  $\delta$  2,03, *s* (OAc); 5,36, *m*,  $w_{1/2}=4$  Hz (H-C(6)). - MS.: 448 ( $M^+$ , 2), 388 ( $M^+ - \text{HOAc}$ , 10), 328 ( $M^+ - 2 \text{ HOAc}$ , 20).

*Derivat*: Tetra-*O*-acetat **5d**.

**Coleon Y (5e)**: 1,1 g<sup>4</sup>), grünlichgelbe Prismen (aus Diisopropyläther/Aceton), Smp. 199,6–199,8° (Zers.), C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>. - UV. und IR.: Endion [4]; Ester ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  1740). - MS.: 464 ( $M^+$ , 2), 386 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{HOAc}$ , 20), 344 (386 - Keten, 20).



*Derivat*: Penta-*O*-Acetat **5f**, C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>, farbloser Lack [ $\delta$ : 1,97 (6 H), 2,04, 2,08 und 2,12, je *s* (5 OAc); 5,32, *m*,  $w_{1/2}=4$  Hz (H-C(6)); 5,61, *d*,  $J=2$  Hz (H-C(7)); 4,90, *s* (H-C(12)); 1,19, *s* (H<sub>3</sub>C(19)); 4,00, br. *s* (H<sub>2</sub>C(18))].

*Stellung der beiden Acetoxygruppen in 5e*: - an C(3): chemische Verschiebung und Multiplizität der Oxymethinprotonen; - an C(18): die durch die  $\beta$ -HO-C(6) entschilderte axiale H<sub>3</sub>C(19) ( $\delta=1,40$  ppm; pyridininduzierte Entschirmung in **5e** nach  $\delta=1,61$  ppm) und Hochfeldverschiebung von H<sub>3</sub>C(19) in **5f** ( $\delta=1,19$ ) bei unveränderter Lage des *AB*-Systems<sup>7</sup>).

**3-O-Desacetyl-3-O-formyl-coleon Y (5g)**: 520 mg<sup>4</sup>), gelbliche Prismen (aus Diisopropyläther/Aceton), Smp. 210,3–210,8° (Zers.), C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub>. - UV. und IR.: Endion [4]; Ester ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  1721). - <sup>1</sup>H-NMR.:  $\delta$  8,09, *s* (Formyl-H), 4,96, *m*,  $w_{1/2}=6$  Hz (H-C(3)). - MS.: 450 ( $M^+$ , 3), 386 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{HCOOH}$ , 15), 372 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{HOAc}$ , 25).

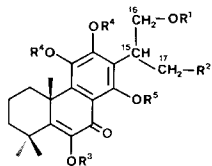
*Formyloxygruppe an C(3)*: Abspaltung von HCOOH im MS.; paramagnetische Verschiebung (0,14 ppm) von H-C(3) gegenüber **5e** durch den Formylester<sup>8</sup>; Lage des *AB*-Systems unverändert; Spinentkopplung: Bestrahlen von H-C(3) gibt ein scharfes Singulett für das Formyl-H (<sup>4</sup>*J*<sub>3,O-Formyl-H</sub>).

<sup>6</sup>) Eine andere Modifikation von **5b**, gelbliche Würfel (aus Diisopropyläther/Aceton), hat einen Smp. von 166,5–167,5° (Zers.).

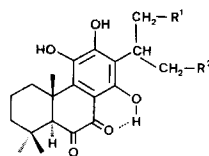
<sup>7</sup>) Inzwischen haben wir aus *Plectranthus lanuginosus* ein ähnliche: an C(4) epimeres *spiro*-Diterpen isoliert [16]. Es zeigt die  $\alpha$ -H<sub>3</sub>C(18) bei  $\delta=1,08$  ppm und da Zentrum des Oxymethylen-*AB*-Systems bei 4,59 ppm. Acetylierung und PISS. [10]-Experimente beeinflussen die äquatoriale Methylgruppe nicht, während das *AB*-System im 6-*O*-Acetat um 0,28 ppm diamagnetisch verschoben wird. Bestrahlung der  $\alpha$ -H<sub>3</sub>C(18) gibt ca. 20proz. NOE von H-C(6).

<sup>8</sup>) Entsprechende  $\Delta\delta$ -Werte finden sich auch bei 7*a*-Formyloxy-[3] und 7*a*-Acetoxy-royleanon [7].

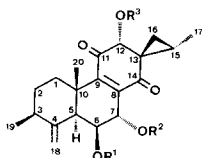
## Schema 1



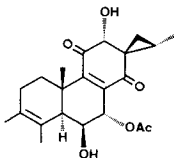
- 1a  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$  (15R)  
 1b  $R^1 = COCH_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$  (15R)  
 1c  $R^1 = R^4 = R^5 = COCH_3$ ,  $R^2 = R^3 = H$  (15R)  
 1d  $R^1 = R^3 = R^4 = COCH_3$ ,  $R^2 = R^5 = H$  (15R)  
 1e  $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = COCH_3$ ,  $R^2 = H$  (15R)  
 1f  $R^1 = COCH_3$ ,  $R^2 = OH$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = H$



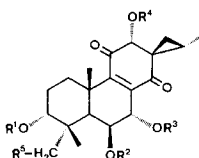
- 2a  $R^1 = R^2 = H$   
 2b  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = H$  (15R)  
 2c ( $R^1 = OCOCH_3$ ,  $R^2 = H$  (15R))



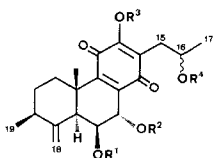
- 3a  $R^1 = R^2 = R^3 = H$   
 3b  $R^1 = R^3 = H$ ,  $R^2 = COCH_3$   
 3c  $R^1 = H$ ,  $R^2 = R^3 = COCH_3$   
 3d  $R^1 = R^2 = R^3 = COCH_3$



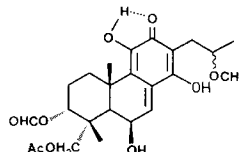
4



- 5a  $R^1 = COCH_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$   
 5b  $R^1 = R^2 = COCH_3$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = H$   
 5c  $R^1 = R^2 = R^4 = COCH_3$ ,  $R^3 = R^5 = H$   
 5d  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = COCH_3$ ,  $R^5 = H$   
 5e  $R^1 = COCH_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = H$ ,  $R^5 = OCOCH_3$   
 5f  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = COCH_3$ ,  $R^5 = OCOCH_3$   
 5g  $R^1 = CHO$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = H$ ,  $R^5 = OCOCH_3$

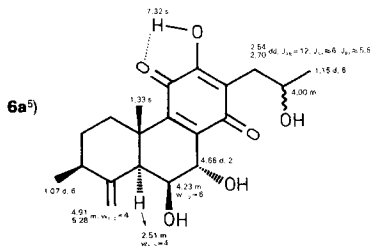


- 6a  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$   
 6b  $R^1 = R^3 = R^4 = H$ ,  $R^2 = CH_3$   
 6c  $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_3$   
 6d  $R^1 = R^3 = H$ ,  $R^2 = R^4 = CH_3$   
 6e  $R^1 = R^3 = COCH_3$ ,  $R^2 = R^4 = CH_3$



8

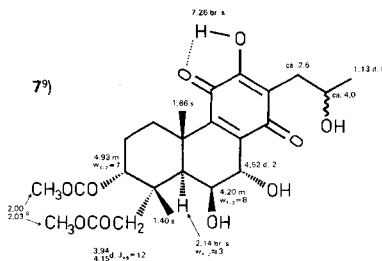
17(15→16), 19(4→3)-Bis(abeo)-6β, 7α, 16ξ-trihydroxy-royleanon (6a): 3,2 mg<sup>4</sup>), grünlichgelbe Prismen (aus Äther/Aceton), Smp. 191,4–193,1° (Zers.), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>. - UV./VIS.: Royleanon-Typ [3] [7]. - IR.: Hydroxy-*p*-benzochinon [3] [7]. - MS.: 362 ( $M^+$ , 5), 344 ( $M^+ - H_2O$ , 7), 300 ( $M^+ - CH_3CHO$ , 100).



(2'-Hydroxy)propyl-Seitenkette analog Coleon E [17].

17(15 → 16), 19(4 → 3)-Bis(abeo)-6β, 16ξ-dihydroxy-7α-methoxy-royleanon (**6b**): 2,8 mg<sup>4</sup>), grünlichgelber Lack, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>. - UV./VIS.: Royleanon-Typ [3] [7]. - IR.: Hydroxy-*p*-benzochinon [3] [7]. (2'-Hydroxy)propyl-Seitenkette analog Coleon E [17]. - <sup>1</sup>H-NMR.: *α*-Methoxygruppe an C(7): δ 3,52, *s*; diamagnetische Verschiebung von H-C(7), δ 4,21, *d*, *J* = 2 Hz durch die CH<sub>3</sub>O-Gruppe (in CDCl<sub>3</sub>). - MS.: 344 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH, 15), 326 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O, 15).

17(15 → 16)-Abeo-3α, 18-diacetoxy-6β, 7α, 16ξ-trihydroxy-royleanon (7): 1,4 mg<sup>4</sup>), orangegelbes Pulver, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>10</sub>. - UV./VIS.: Royleanon-Typ [3] [7]. - IR.: Hydroxy-*p*-benzochinon [3] [7]; Ester ( $\nu_{\text{CO}}$  1722). - MS.: 462 (*M*<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O, 5), 402 (*M*<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O - HOAc, 25).

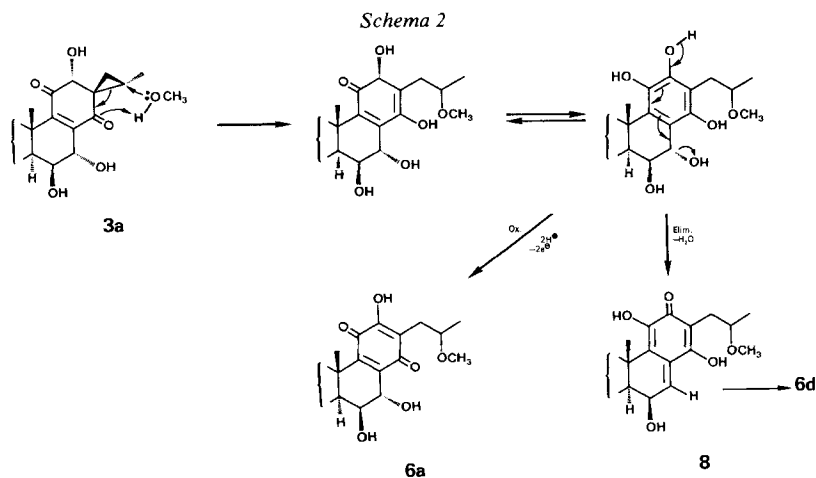


(2'-Hydroxy)propyl-Seitenkette analog Coleon E [17]. Stellungen der Acetoxygruppen s. **5e**.

Mit der vorliegenden Untersuchung sind erstmals ganz verschiedenartige Coleon-Typen (6,7-Diketone, 6,7-Diosphenole, (4 → 3)-abeo-Typen, *spiro*-Endione) Da alle hier neu aufgefundenen Royleanone an C(13) die ungewöhnliche (2'-Hydroxy)propyl-Seitenkette aufweisen (vgl. Coleon E [17]) und sie zudem nur in sehr kleiner Konzentration auftreten, liegt es nahe anzunehmen, dass es sich um Solvolyseprodukte von *spiro*-Endionen handelt. Tatsächlich liess sich z. B. **3a** mit Kaliumhydrogencarbonat in methanolisch-wässriger Lösung in die Royleanone **6c**, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> [ $\delta$ : 4,68, *d*, *J* = 2 Hz (H-C(7))] und **6d**, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> [ $\delta$ : 3,44, *s* (H<sub>3</sub>O-C(7)); 4,23, *d*, *J* = 2 Hz (H-C(7)), Di-*O*-acetat **6e**] umwandeln. Es dürfte sich um eine Methanolyse des *spiro*-Cyclopropyl-ketons zum Hydrochinon handeln (s. *Schema* 2). Anschliessend konkurriert die Oxydation zum *p*-Benzochinon **6a** mit der Eliminierung zum Methylenchinon **8**, das dann stereospezifisch Methanol addiert (→ **6d**). Das bei **3a** postulierte Methylenchinon konnte bei **5g** durch analogen Umsatz isoliert werden: **8**, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>, gelbe Prismen, Smp. 162,2-165,5° (Zers.) [ $\lambda_{\text{max}}$  314 nm, log  $\epsilon$  4,17;  $\delta$  3,45, *s* (OCH<sub>3</sub>); 4,67, *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 13 Hz (H-C(6)); 7,12, *d*, *J* = 6 Hz (H-C(7)); Coleon E-Seitenkette [17] mit diamagnetisch verschobenem H-C(16)].

Da sich Royleanone schon in Rohextrakten aus *C. coerulescens* nachweisen lassen (Violettfrärbung auf DC. mit NH<sub>3</sub>-Dampf) ist es trotzdem möglich, dass es sich um genuin in der Pflanze vorhandene Verbindungen handelt.

<sup>9)</sup> <sup>1</sup>H-NMR. in CDCl<sub>3</sub>, ohne Zugabe von D<sub>2</sub>O (grössere *w*<sub>1/2</sub> der Hydroxy-methin-H).



Über den sterischen Verlauf der Methylwanderungen von C(4)→C(3) haben wir aufgrund von Literaturdaten in [5] Vorstellungen entwickelt. Danach sind 3β-Oxyabietanoide Vorläufer für die 18(4→3)-*abeo*- und 3α-Oxyabietanoide solche für die 19(4→3)-*abeo*-Verbindungen. Tatsächlich findet man in *Coleus somaliensis* die 3β-oxygenierten Coleone H, I, K<sup>10</sup> zusammen mit den (4→3)-*abeo*-Verbindungen Coleon G und J, die beide eine 3α-CH<sub>3</sub>-Gruppe besitzen [4] und in *Plectranthus caninus* Coleon R mit einer 3α-Acetoxygruppe zusammen mit Coleon N, welches eine 3β-CH<sub>3</sub>-Gruppe aufweist. Die in der vorliegenden Arbeit aufgefundenen Coleone und Royleanone mit der 3α-Acetoxygruppe werden in Übereinstimmung mit den soeben genannten Ergebnissen von (4→3)-*abeo*-Verbindungen mit einer 3β-CH<sub>3</sub>-Gruppe begleitet (Typ 3)<sup>11</sup>).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.129-0.74) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Verbrennungsanalysen, IR- und Massenspektren; Herrn H. Krainz, damaliger Leiter der Städtischen Sukkulentsammlung Zürich, für die Aufzucht von *C. coeruleus*.

### Experimenteller Teil

**1. Vorbemerkungen.** - Arbeitstechniken, Materialien und verwendete Geräte s. [13]; Spektraldaten wie in [3]; IR.-Spektren in KBr, nur intensivste Banden angegeben; Rf-Werte an Kieselgel-Fertigfolien *Macherey-Nagel & Co* SIL N-HR/UV<sub>254</sub>.

**2. Isolierung der Diterpene.** - 500 g lufttrockene oberirdische Teile von *Coleus coeruleus* wurden mit Äther bei RT. während 4 Std. extrahiert und nach Dekantieren, zur vollständigen Extraktion der polaren Verbindungen (z. B. **5a**, **5f** etc.), 5mal mit Äther/Aceton 1:1 überschichtet und je ca. 15 Min. bei RT. stehengelassen. Es folgte Verteilung zwischen Petroläther (30-60°) und 90proz. Methanol und

<sup>10</sup>) Die ursprünglich veröffentlichten 3α-Hydroxystrukturen [18] wurden aufgrund neuer Experimente zu 3β-Hydroxystrukturen revidiert [10].

<sup>11</sup>) Die von *Manchand & Blount* [19] kürzlich gemachte Bemerkung «Stemolide and the tryptolides are the only known diterpenes possessing an 18(4→3)*abeo*-abietane skeleton» ist irreführend und unrichtig, da sie die zahlreichen Diterpene mit 18 oder 19(4→3)*abeo*-Strukturen, die wir in den vergangenen Jahren beschrieben haben (Coleone E [17], F [20], G [4], J [4], M [5], N [5] und O [5]) übersieht.



Nachwaschen der Hypophase mit Petroläther. (Verwendete Lösungsmittelmengen pro 100 g Pflanzenmaterial: 100 ml Petroläther, zum Nachwaschen 70 ml; 50 ml 90proz. Methanol, 5mal extrahieren mit je 30 ml). Schonendes azeotropes Eindampfen bei ca. 30° i.V. Ausbeute: 13,5 g hypophasisches Farbarz. Die Komplexität des Gemisches sowie die teilweise extremen Mengenunterschiede der interessierenden Verbindungen verunmöglichen eine detaillierte Beschreibung der chromatographischen Aufarbeitung. Die Trennstrategie sei wie folgt zusammengefasst (vgl. Fig. 1):

a) Auftrennung der gesamten Hypophase in verschiedene Polaritätsstufen durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Benzol/Äthergradienten (15-100% Äther). Isolieren von 6 Fraktionen durch Eluierung und Zerschneiden der Säule (optimale Verhältnisse: Säule 8×35 cm, Adsorbens: Substanz ca. 20:1, Dauer 7 Std.);

b) Auftrennung dieser Fraktionen mit ähnlicher SiO<sub>2</sub>-Polarität in die verschiedenen Grundtypen durch Chromatographie an Sephadex LH-20 oder Polyamid, wobei stets reproduzierbare Eluierungsreihenfolgen beobachtet werden:

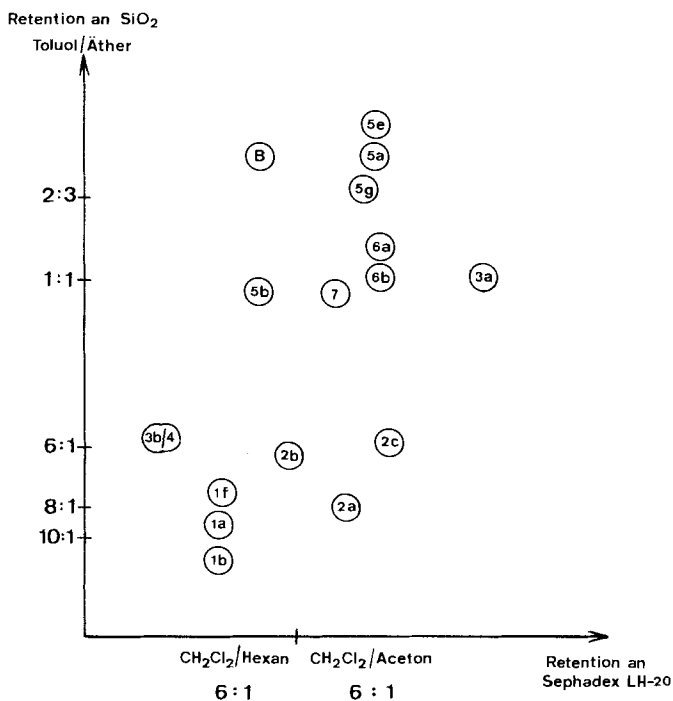


Fig. 1. Chromatographisches Verhalten der isolierten Diterpene (B = Barbatulin als Vergleich)

An Sephadex LH-20 (Methylenchlorid/Hexan 6:1 und Methylenchlorid/Aceton 6:1): - höher molekulare Verunreinigungen (Chlorophyll und -Derivate etc.); - Royleanone; - *spiro*-Coleone ohne exocyclische Doppelbindung an C(4); - *spiro*-Coleone mit exocyclischer Doppelbindung an C(4); - Diosphenole; - Diketone (werden erst nach langsamer gradueller Polaritätssteigerung auf Methylenchlorid/Aceton 6:1 - 4:1 desorbiert). So läuft z. B. **5b** (Acetoxygruppe an C(3)) weit vor der *19abeo*-Verbindung **3a**, während eine Trennung an SiO<sub>2</sub> unmöglich ist. *Spiro*-Verbindungen des gleichen Typs, z. B. **5a**, **5e**, **5g** wurden innerhalb derselben Fraktion eluiert;

An Polyamid: Methanol/H<sub>2</sub>O 2:3 oder 3:7 eluiert *spiro*-Coleone deutlich vor den Royleanonen; Methanol/H<sub>2</sub>O 7:3 entwickelt die Diosphenole, während die Desorption der sehr stark haftenden Diketone schwierig und mit Substanzverlusten verbunden ist;

c) Isolierung der reinen Diterpene aus den so erhaltenen Substanzklassen durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel und fraktionierte Kristallisation mit nachfolgender Chromatographie der Mutterlaugen zur Isolierung von Nebenkomponenten: - Diketone mit Hexan/Aceton ca. 8:1; - Diosphenole mit Benzol/Äther ca. 10:1 - 8:1 (wenn erforderlich, Vorreinigung an Polyamid mit

Methanol/H<sub>2</sub>O); - unpolare *spiro*-Coleone mit Hexan/Aceton *ca.* 6:1 und Toluol/Äther 6:1 - 4:1; - polare *spiro*-Coleone mit Toluol/Äther oder Benzol/Äther (merkliche Selektivitätsunterschiede!) 2:1 - 1:1; - Trennung von Verbindungen mit exocyclischer Doppelbindung an C(4) (Typ 3) von dem *endo*-Isomeren (4) an AgNO<sub>3</sub>-imprägnierten SiO<sub>2</sub>-Säulen, vgl. [5] (grosse Verluste!); - Royleanone nach Anreicherung durch Säulenchromatographie an Kieselgel teilweise mit präparativer DC. (günstige Laufmittel, s. Rf-Werte bei Substanzbeschreibungen).

**3. Eigenschaften und Spektraldaten der isolierten neuen Verbindungen<sup>3)</sup>.** - 16-O-Acetyl-coleon C (1b). Rf 0,36 (Hexan/Aceton 2:1). - UV./VIS. (Äther): 259 (3,98), 283 (3,89), 324 (3,71), 381 (3,87). - IR.: 3390, 2940, 1712, 1625, 1602, 1451, 1305, 1170, 1038, 817. - MS.: 404 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>, 10), 344 (*M*<sup>+</sup> - HOAc, 45), 330 (20), 329 (*M*<sup>+</sup> - HOAc - CH<sub>3</sub>, 100), 301 (329 - CO, 12), 275 (20), 274 (329 - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, 90), 262 (15), 261 (329 - C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, 18), 248 (10), 246 (274 - CO, 10), 205 (261 - 2 CO, 15), 128 (12), 115 (15), 91 (17), 83 (43).

16-O-Acetyl-coleon D (2c). Rf 0,07 (Hexan/Aceton 2:1). - UV./VIS. (Äther): 267 (3,69), 318 (3,89), 385 (3,66). - IR.: 3330, 2920, 1727, 1618, 1440, 1373, 1280, 1119, 1037, 953, 804. - <sup>1</sup>H-NMR. (Pyridin-d<sub>5</sub>): 1,08 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,47 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,52 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,59 (*d*, *J* = 7 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,92 (*s*, 3 H, AcO-C(16)); 3,04 (*s*, 1 H, H<sub>β</sub>-C(5)); 3,8 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 14 Hz, 1 H, H<sub>8q</sub>-C(1)); 4,22 (*sext.*, *M*-Teil, Linienabstand = 8 Hz, 1 H, H-C(15)); 4,86 (*s* und *d*, *AA'*-Teil, Linienabstand = 7 und 2 Hz, 2 H, H<sub>2</sub>C(16)). - MS.: 404 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>, 10), 344 (*M*<sup>+</sup> - HOAc, 90), 329 (*M*<sup>+</sup> - HOAc - CH<sub>3</sub>, 80), 316 (344 - CO, 20), 314 (329 - CH<sub>3</sub>, 17), 301 (344 - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 90), 286 (314 - CO, 15), 275 (55), 274 (329 - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, 90), 273 (301 - CO, 30), 262 (30), 261 (329 - C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, 25), 247 (275 - CO, 38), 245 (30), 234 (262 - CO, 100), 217 (28), 115 (14), 91 (23), 69 (22), 60 (28), 55 (27).

7,12-Bis(O-desacetyl)-coleon N (3a). Rf 0,23 (Toluol/Äther 1:2), Rf 0,40 (Diisopropyläther/Aceton 1:1); Farbreaktion auf DC.<sup>12)</sup>: sofort intensiv blau. - UV. (Methanol): 233 (4,02). - IR.: 3528, 3400, 2955, 2930, 1702, 1680, 1658, 1377, 1240, 1130, 1023, 895. - CD. (Dioxan, *c* = 0,242 mg/ml, *d* = 1 und 5 mm): 225 (+9,87), 239 (0), 244 (-1,72), 248 (0), 262 (+14,59), 297 (0), 330 (-0,66), 390 (0). - MS.: 346 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, 4), 329 (60), 328 (*M*<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O, 100), 313 (*M*<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>, 70), 310 (*M*<sup>+</sup> - 2 H<sub>2</sub>O, 35), 300 (328 - CO, 70), 295 (313 - H<sub>2</sub>O und 310 - CH<sub>3</sub>, 75), 285 (313 - CO, 75), 283 (30), 281 (25), 271 (45), 267 (295 - CO, 75), 257 (60), 253 (60), 245 (70), 239 (50), 231 (45), 229 (50), 217 (245 - CO, 60).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (346,41) Ber. C 69,34 H 7,57% Gef. C 69,56 H 7,42%

12-O-Desacetyl-coleon N (3b). Rf 0,31 (Toluol/Äther 1:1), Rf 0,37 (Diisopropyläther/Aceton 4:1); Farbreaktion auf DC.<sup>12)</sup>: sofort intensiv blau. - UV. (Methanol): 235 (4,04). - IR.: 3460, 2930, 1730, 1690, 1671, 1377, 1250, 1025, 964, 894. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 0,92 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J* = 4 Hz und <sup>3</sup>*J* ≈ 7 Hz, 1 H, H'-C(16)); *ca.* 1,1 (H-C(16)); 1,08 (*d*, *J* = 6,5 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,25 (*d*, *J* = 6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,42 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,93 (*s*, 3 H, AcO-C(7)); 2,26 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, 1 H, H-C(5)); 3,91 (*s*, 1 H, H-C(12)); 4,15 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, 1 H, H-C(6)); 4,94 und 5,27 (je *m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 3 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(18)); 5,65 (*d*, *J* = 2 Hz, 1 H, H-C(7)). - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,98 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J* = 4 Hz, <sup>3</sup>*J* ≈ 7 Hz, 1 H, H'-C(16)); 1,11 (*d*, *J* = 6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,28 (*d*, *J* = 6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,86 (*m*, 1 H, H-C(15)); 2,01 (*s*, 3 H, AcO-C(7)); *ca.* 2,1 (*m*, 1 H, H-C(3)); 2,28 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, 1 H, H-C(5)); 4,16 (*s*, 1 H, H-C(12)); 4,22 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, 1 H, H-C(6)); 4,98 und 5,18 (je *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(18)); 5,64 (*d*, *J* = 2 Hz, 1 H, H-C(7)). - MS.: 328 (*M*<sup>+</sup> - HOAc, 100), 313 (*M*<sup>+</sup> - HOAc - CH<sub>3</sub>, 45), 310 (328 - H<sub>2</sub>O, 30), 300 (328 - CO, 50), 295 (310 - CH<sub>3</sub>, 70), 294 (50), 285 (300 - CH<sub>3</sub>, 60), 279 (294 - CH<sub>3</sub>, 65), 267 (295 - CO, 70), 253 (40), 251 (45), 239 (45), 115 (95), 91 (96), 77 (70), 55 (96).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (388,44) Ber. C 68,02 H 7,27% Gef. C 67,70 H 6,93%

6,12-Bis(O-desacetyl)-coleon R (5a). Rf 0,41 (Äther); Farbreaktion auf DC.<sup>12)</sup>: langsam strohgelb bei RT. - UV. (Methanol): 235 (3,95). - IR.: 3340, 2940, 1710, 1670, 1380, 1270, 1040. - CD. (Dioxan, *c* = 0,255 mg/ml, *d* = 1 und 5 mm): 225 (+5,73), 239 (0), 245 (-2,23), 250 (0), 263 (+8,76), 300 (0), 330 (-0,38), 430 (0). - MS.: 406 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>, 3), 388 (*M*<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O, 25), 373 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 6), 372 (6), 328 (*M*<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O - HOAc, 55), 313 (*M*<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O - HOAc - CH<sub>3</sub>, 100), 298 (313 - CH<sub>3</sub>, 24), 295 (313 - H<sub>2</sub>O, 45), 285 (313 - CO, 45), 271 (20), 267 (295 - CO, 15), 257 (15), 243 (20), 231 (18), 229 (20), 217 (35), 215 (15), 205 (25), 201 (229 - CO, 20), 189 (35), 55 (40).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub> (406,46) Ber. C 65,01 H 7,44% Gef. C 65,49 H 7,21%

<sup>12)</sup> Besprühen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der frischen, vom Laufmittel getrockneten Chromatogramme, s. [4] [5].

**12-O-Desacetyl-coleon R (5b):** Rf 0,07 (Toluol/Äther 1:1), Rf 0,23 (Diisopropyläther/Aceton 4:1); Farbreaktion auf DC.<sup>12</sup>): langsam bräunlich bei RT. - UV. (Methanol): 231 (410). - IR.: 3400, 2978, 1740, 1685, 1377, 1248, 1190, 1032, 948, 779. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): ca. 0,98 und 1,1 (*m*, 2 H, H<sub>2</sub>C(16)); 1,02 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,17 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,30 (*d*, *J*=6 Hz, H<sub>3</sub>C(17)); 1,75 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,99 und 2,03 (je *s*, je 3 H, OAc); 2,23 (br. *s*, *w*<sub>1/2</sub>=3, 1 H, H-C(5)); 3,78 (*s*, 1 H, H-C(12)); 4,47 (*d*, *J*=2 Hz, 1 H, H-C(7)); 4,63 (*t*-artiges *m*, *w*<sub>1/2</sub>=6 Hz, 1 H, H-C(3)); 5,36 (*t*-artiges *m*, *w*<sub>1/2</sub>=4 Hz, 1 H, H-C(6)). - MS.: 448 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>, 2), 430 (*M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 5), 415 (*M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>, 3), 388 (*M*<sup>+</sup>-HOAc, 10), 373 (388-CH<sub>3</sub>, 10), 372 (25), 355 (373-H<sub>2</sub>O, 30), 328 (*M*<sup>+</sup>-2 HOAc, 20), 313 (328-CH<sub>3</sub>, 15), 310 (328-H<sub>2</sub>O, 45), 297 (80), 295 (310-CH<sub>3</sub>, 100), 285 (20), 273 (15), 271 (15), 267 (295-CO, 30), 254 (15), 242 (35), 229 (25), 217 (10), 211 (8), 197 (15).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> (448,50) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,13 H 7,26%

**Coleon Y (5e):** 1,1 g, schwach grünlichgelbe Prismen aus Diisopropyläther/Aceton; Smp. 199,6-199,8° (Zers.); Rf 0,08 (Toluol/Äther 1:2), Rf 0,12 (Äther), Rf 0,40 (Diisopropyläther/Aceton 1:1), Rf 0,20 (Chloroform/Aceton 2:1); Farbreaktion auf DC.<sup>12</sup>): langsam warmbraun bei RT., nach ca. 30 Min. rotviolett. - UV. (Methanol): 235 (3,99). - IR.: 3535, 2965, 1740, 1710, 1694, 1672, 1375, 1270, 1236, 1040, 995, 889, 738. - CD. (Dioxan, *c*=0,277 mg/ml, *d*=1 und 5 mm): 244 (+9,21), 238 (0), 244 (-3,69), 249 (0), 263 (+14,24), 299 (0), 331 (-0,57), 420 (0). - <sup>1</sup>H-NMR. (Pyridin-d<sub>5</sub>): 0,90 (*d*×*d*, <sup>2</sup>*J*=4 Hz, <sup>3</sup>*J*≈7 Hz, 1 H, H'-C(16)); 1,10 (*d*×*d*, <sup>2</sup>*J*=4 Hz, <sup>3</sup>*J*≈8 Hz, 1 H, H-C(16)); 1,23 (*d*, *J*=6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,61 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,78 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,00 und 2,27 (je *s*, je 3 H, OAc); 2,87 (br. *s*, *w*<sub>1/2</sub>=3 Hz, 1 H, H-C(5)); 4,28 (*s*, 1 H, H-C(12)); 4,29 und 4,53 (je *d*, *AB*-System, *J*<sub>*AB*</sub>=11 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(18)); 4,69 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>=5 Hz, 1 H, H-C(6)); 5,07 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>=6 Hz, 1 H, H-C(3)); 5,31 (*d*, *J*=2 Hz, H-C(7)). - MS.: 464 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>, 2), 446 (*M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 10), 386 (*M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-HOAc, 20), 371 (386-CH<sub>3</sub>, 8), 368 (386-H<sub>2</sub>O, 5), 353 (371-H<sub>2</sub>O, 5), 344 (386-Keten, 20), 326 (344-H<sub>2</sub>O oder 386-HOAc, 80), 311 (326-CH<sub>3</sub> oder 353-Keten, 100), 308 (326-H<sub>2</sub>O, 30), 298 (326-CO, 45), 295 (60), 293 (311-H<sub>2</sub>O, 70), 283 (298-CH<sub>3</sub>, 65), 280 (308-CO, 50), 269 (50), 265 (283-H<sub>2</sub>O, 45), 255 (35), 251 (40), 241 (269-CO, 45).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub> (464,50) Ber. C 62,05 H 6,94% Gef. C 62,30 H 7,22%

**3-O-Desacetyl-3-O-formyl-coleon Y (5g):** Rf 0,05 (Toluol/Äther 1:2), Rf 0,08 (Äther), an SiO<sub>2</sub>-Säulen im Gemisch **5g** jedoch vor **5e!** Farbreaktion auf DC.<sup>12</sup>): langsam grau violett, nach leichtem Erwärmen nach ca. 30 Min. rotviolett wie **5e**. - UV. (Methanol): 233 (3,98). - IR.: 3540, 2930, 1721, 1690, 1670, 1283, 1261, 1168, 1040, 910, 780. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 0,96 (*d*×*d*, <sup>2</sup>*J*=4 Hz, <sup>3</sup>*J*≈7 Hz, 1 H, H'-C(16)); 1,11 (*d*×*d*, <sup>2</sup>*J*=4 Hz, <sup>3</sup>*J*≈9 Hz, 1 H, H-C(16)); 1,27 (*d*, *J*=6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,44 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,79 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,99 (*s*, 3 H, AcO-C(18)); 2,24 (br. *s*, *w*<sub>1/2</sub>=3 Hz, 1 H, H-C(5)); 3,78 (*s*, 1 H, H-C(12)); 3,97 und 4,09 (je *d*, *AB*-System, *J*<sub>*AB*</sub>=10 Hz, 2 H, H<sub>2</sub>C(18)); 4,10 (*t*-artiges *m*, *w*<sub>1/2</sub>=4 Hz, 1 H, H-C(6)); 4,55 (*d*, *J*=2 Hz, 1 H, H-C(7)); 4,96 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>=6 Hz, H-C(3)); 8,09 (*s*, 1 H, Formyl-H). - <sup>1</sup>H-NMR. (Pyridin-d<sub>5</sub>): 0,90 (*d*×*d*, <sup>2</sup>*J*=4 Hz, <sup>3</sup>*J*≈5 Hz, 1 H, H'-C(16)); 1,10 (*d*×*d*, <sup>2</sup>*J*=4 Hz, <sup>3</sup>*J*≈9 Hz, 1 H, H-C(16)); 1,26 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,66 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,98 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,25 (3 H, *s*, AcO-C(18)); 2,86 (br. *s*, *w*<sub>1/2</sub>=4 Hz, H-C(5)); 4,28 (*s*, 1 H, H-C(12)); 4,42 (br. *s*, *w*<sub>1/2</sub>=4 Hz, *AA'*-System, 2 H, H<sub>2</sub>C(18)); 4,69 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>=6 Hz, 1 H, H-C(6)); 5,20 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>=7 Hz, 1 H, H-C(3)); 5,34 (*d*, *J*=2 Hz, 1 H, H-C(7)); 7,86 (*s*, 1 H, Formyl-H). - MS.: 450 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub>, 3), 434 (20), 432 (*M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 22), 416 (432-HCOOH, 25), 404 (*M*<sup>+</sup>-HCOOH, 3), 402 (1), 398 (3), 388 (434-HCOOH, 15), 386 (432-HCOOH, 15), 372 (25), 370 (388-H<sub>2</sub>O, 25), 357 (372-CH<sub>3</sub>, 5), 355 (370-CH<sub>3</sub>, 5), 344 (372-CO, 15), 342 (370-CO, 10), 326 (344-H<sub>2</sub>O oder 372-HCOOH, 100), 311 (326-CH<sub>3</sub>, 86), 295 (326-CH<sub>2</sub>OH, 70), 279 (311-CH<sub>3</sub>OH, 35).

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub> (450,47) Ber. C 61,32 H 6,71% Gef. C 61,09 H 6,98%

**Bis(abeo)-royleanon 6a.** Rf nicht genau bestimmbar wegen starker Schwanzbildung, jedoch wenig polarer als **5e/5g**; Farbreaktionen auf DC.: mit NH<sub>3</sub>-Dampf sofort intensiv violett, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort gelbgrün, etwas später braun. - UV./VIS. (Methanol): 274 (3,89), 405 (2,23). - IR.: 3375, 2938, 1679, 1658 Sch., 1651, 1611, 1387, 1343, 1228, 1151, 1132, 1029, 1018, 992, 900, 760. - CD. (Dioxan, *c*=0,135 mg/ml, *d*=5 mm): 224 (0), 236 (-0,91), 249 (0), 284 (+14,48), 358 (0), 413 (-1,39), 500 (0). - MS.: 362 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, 5), 344 (*M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 7), 329 (*M*<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>, 5), 328 (5), 326 (*M*<sup>+</sup>-2 H<sub>2</sub>O, 7), 318 (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CHO, 10), 311 (326-CH<sub>3</sub>, 20), 300 (318-H<sub>2</sub>O, 100), 295 (7), 285 (300-CH<sub>3</sub>, 50),

283 (311 - CO, 30), 272 (300 - CO, 25), 269 (35), 268 (40), 267 (35), 257 (285 - CO, 60), 253 (30), 243 (30), 239 (60), 230 (30), 203 (45).

*Di-abeo-7a-methoxy-royleanon 6b*. Rf 0,24 (Toluol/Äther 1:2), nahezu gleiche Polarität wie **3a**; Farbreaktionen auf DC.: mit NH<sub>3</sub>-Dampf sofort intensiv violett, nach anschliessendem Besprühen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort zitronengelb. - UV./VIS. (Methanol): 273 (3,67), 407 (2,72). - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,07 (*d*, *J* = 6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,10 (*d*, *J* = 6,5 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 2,44 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, 1 H, H-C(5)); 3,52 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>O-C(7)); 4,07 (*s*<sub>ext.</sub>, Linienabstand = 6 Hz, 1 H, H-C(16)); 4,21 (*d*, *J* = 2 Hz, 1 H, H-C(7)); 4,38 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 5 Hz, 1 H, H-C(6)); 4,98 und 5,10 (je *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(18)). - MS.: 346 (*M*<sup>+</sup> + 2 - CH<sub>3</sub>OH, 20), 344 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH, 15), 328 (*M*<sup>+</sup> + 2 - CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O, 30), 326 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O, 15), 313 (328 - CH<sub>3</sub>, 20), 311 (326 - CH<sub>3</sub>, 22), 302 (346 - CH<sub>3</sub>CHO, 50), 300 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH - CH<sub>3</sub>CHO, 100), 295 (30), 285 (300 - CH<sub>3</sub> oder 313 - CO, 40), 284 (40), 269 (40), 268 (35), 257 (285 - CO, 30), 255 (20), 243 (15), 241 (269 - CO, 20), 230 (25), 229 (25), 217 (15), 215 (15), 205 (40), 190 (20).

*Di-abeo-3a,18-diacetoxy-royleanon 7*. Rf 0,22 (Toluol/Äther 1:2); Farbreaktionen auf DC.: mit NH<sub>3</sub>-Dampf sofort intensiv violett, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort zitronengelb. - UV./VIS. (Äther): 270 (3,96), 395 (2,83). - IR.: 3440, 1722, 1658, 1635, 1610, 1380, 1260, 1035. - CD. (Dioxan, *c* = 0,135 mg/ml, *d* = 5 mm): 237 (0), 245 (-1,07), 265 (0), 283 (+6,55), 369 (0), 414 (-0,85), 495 (0). - MS.: 462 (*M*<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O, 5), 446 (10), 430 (446 - CH<sub>3</sub>OH, 10), 402 (462 - HOAc, 25), 384 (402 - H<sub>2</sub>O, 55), 374 (13), 368 (14), 358 (40), 342 (30), 324 (342 - H<sub>2</sub>O, 35), 309 (324 - CH<sub>3</sub>, 100), 297 (30), 295 (70), 283 (40), 281 (309 - CO, 40), 269 (25), 267 (30), 255 (20), 243 (30), 241 (30), 239 (267 - CO, 30), 299 (25), 217 (20), 199 (229 - CO, 25).

**4. Tetra-O-acetat 1c (= 11,12,14,16-Tetra-O-acetyl-coleon C)**. - 10 mg **2c** in 0,5 ml Pyridin wurden mit 3 Tropfen Acetanhydrid versetzt (RT.). Nach 30 Min. wurde im HV. (30°) eingedampft; präparative DC. (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Aceton 2:1, 1mal steigend) und Kristallisation der farblosen, im UV.<sub>254</sub> blauen Hauptzone mit Rf ca. 0,3 ergaben 6 mg **1c**, farblose Prismen aus Diisopropyläther/Hexan, Smp. 191,6-192,4° (Zers.). - UV. (Äther): 240 Sch. (3,80), 264 (3,83), 323 (3,91). - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,25 (*d*, *J* = 7 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,45 und 1,50 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(19)); 1,61 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,92 (*s*, 3 H, AcO-C(16)); 2,35, 2,38 und 2,40 (je *s*, je 3 H, OAc); 3,48 (*m*, *M*-Teil, 1 H, H-C(15)); 4,14 und 4,30 (*m* und *d* × *d*, *AB*-Teil, *J*<sub>*AB*</sub> = 10 Hz, 2 H, H<sub>2</sub>C(16)). - MS.: 530 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>, 30), 488 (*M*<sup>+</sup> - Keten, 55), 470 (*M*<sup>+</sup> - HOAc, 20), 446 (*M*<sup>+</sup> - 2 Keten, 40), 428 (*M*<sup>+</sup> - Keten - HOAc, 45), 404 (*M*<sup>+</sup> - 3 Keten, 40), 386 (*M*<sup>+</sup> - 2 Keten - HOAc, 55), 371 (386 - CH<sub>3</sub>, 25), 359 (30), 344 (*M*<sup>+</sup> - 3 Keten - HOAc, 60), 329 (344 - CH<sub>3</sub>, 100), 317 (359 - Keten, 55), 275 (359 - 2 Keten, 95).

**5. Coleon N (3c) und Tri-O-acetat 3d (= 6β-O-Acetyl-coleon N)**. - 50 mg **3a** gelöst in 5 ml Pyridin/Acetanhydrid 1:1 bei RT. 2 Std. stehengelassen («milde Acetylierung»)<sup>13</sup>; Eindampfen im HV. (30°) und präparative DC. (SiO<sub>2</sub>, Diisopropyläther. 1mal steigend) gab aus der Hauptzone mit Rf 0,55 nach Kristallisation 28 mg Coleon N (**3c**) [5] und aus der Nebenzone 8 mg Tri-O-acetat **3d**, farblose Prismen aus Diisopropyläther/Hexan, Smp. 172,5-173,4° (Zers.). - UV. (Methanol): 236 (4,01). - IR.: 2960, 1770 Sch., 1750, 1718, 1687, 1372, 1230, 1205, 1030, 994. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,12 (*d*, *J* = 6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,16 (*d*, *J* = 6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,42 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,01, 2,06 und 2,12 (je *s*, je 3 H, OAc); 2,47 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, 1 H, H-C(5)); 4,66 und 4,92 (je *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(18)); 4,92 (*s*, 1 H, H-C(12)); 5,42 (*d* × *d*-artiges *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz, 1 H, H-C(6)); 5,79 (*d*, *J* = 2 Hz, 1 H, H-C(7)). - MS.: 412 (*M*<sup>+</sup> - HOAc, 3), 410 (2), 370 (*M*<sup>+</sup> - HOAc - Keten, 17), 369 (20), 352 (*M*<sup>+</sup> - 2 HOAc, 15), 337 (352 - CH<sub>3</sub>, 15), 328 (*M*<sup>+</sup> - HOAc - 2 Keten, 10), 310 (*M*<sup>+</sup> - 2 HOAc - Keten, 100), 295 (310 - CH<sub>3</sub>, 80), 293 (30), 282 (310 - CO, 30), 281 (30), 279 (20), 271 (20), 267 (295 - CO, 40), 255 (15), 253 (20), 239 (15), 225 (15), 199 (30), 185 (13), 165 (10), 141 (12), 128 (15), 115 (19), 111 (21), 91 (22), 83 (10), 60 (11).

Analog wurden aus 40 mg **3b** 22 mg Coleon N (**3c**) und 3 mg **3d** erhalten. Energischere Bedingungen (Acetanhydrid/Pyridin 1:1, 4 Std. bei 45-50°, Wasserbad («harte Acetylierung»), analoge Aufarbeitung) gaben aus 20 mg **3b** nur 2 mg Coleon N und 12 mg Tri-O-acetat **3d**.

**6. Tetra-O-acetat 5d (= 7α-O-Acetyl-coleon R)**. - «Harte Acetylierung» (s. Kap. 5) von 20 mg **5a**, präparative DC. (SiO<sub>2</sub>, Diisopropyläther/Aceton 3:1, 1mal steigend) und Kristallisation (Diisopropyläther) gab 13 mg Tetra-O-acetat **5d**, farblose Prismen aus Diisopropyläther/Hexan 2:1, Smp. 194,7-

<sup>13</sup>) Durch die «milde Acetylierung» wird die sterisch gehinderte 6β-HO-C(6) nur langsam angegriffen.

195,9° (Zers.). - UV. (Methanol): 233 (3,91). - IR.: 2950, 1753, 1721, 1680, 1370, 1230, 1038, 995, 950, 934, 902, 779. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 0,98 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,08 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,15 (d, J = 6, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,74 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,00 (6 H), 2,04 und 2,08 (je s, je 3 H, AcO); 4,60 (t-artiges m, w<sub>1/2</sub> = 6 Hz, 1 H, H-C(3)); 4,84 (s, 1 H, H-C(12)); 5,40 (t-artiges m, w<sub>1/2</sub> = 3 Hz, 1 H, H-C(6)); 5,55 (d, J = 2 Hz, 1 H, H-C(7)). - MS.: 532 (M<sup>+</sup>, C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>, < 1), 490 (M<sup>+</sup> - Keten, 1), 472 (M<sup>+</sup> - HOAc, 2), 430 (M<sup>+</sup> - HOAc - Keten, 5), 412 (M<sup>+</sup> - 2 HOAc, 5), 397 (412 - CH<sub>3</sub>, 5), 370 (M<sup>+</sup> - 2 HOAc - Keten, 15), 355 (370 - CH<sub>3</sub>, 15), 352 (M<sup>+</sup> - 3 HOAc, 20), 341 (10), 328 (388 - HOAc oder 370 - Keten, 20), 323 (10), 313 (328 - CH<sub>3</sub>, 20), 310 (328 - H<sub>2</sub>O, 30), 296 (28), 295 (310 - CH<sub>3</sub>, 32), 281 (100), 279 (40), 267 (20), 252 (20), 239 (25), 238 (26), 227 (25), 225 (30), 214 (25), 213 (20), 211 (20), 199 (15), 197 (15), 186 (16).

«Milde Acetylierung» (s. Kap. 5) von **5b** und von Coleon R (**5c**) [5] (je 15 mg) gab nach analoger Aufarbeitung je das Tetra-O-acetat **5d** in ca. 70proz. Ausbeute.

**7. Penta-O-acetat 5f (= Tri-O-acetyl-coleon Y).** - 30 mg **5e** wurden «hart» acetyliert (s. Kap. 5). Präp. DC. (SiO<sub>2</sub>, Äther) ergab aus der einzigen Hauptzone mit Rf ca. 0,4 18 mg Penta-O-acetat **5f**, farbloser Lack, der auch nach erneuten Nachreinigungen nicht kristallisiert werden konnte. - UV. (Methanol): 234 (3,97). - IR.: 3475, 2960, 2765 Sch., 1750, 1723, 1680, 1374, 1260, 1245, 1230, 1210, 1197, 1035, 1028, 950. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): ca. 1,08 (m, ca. 1 H, H'-C'(16)); 1,18 (d, J = 5, 5 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,19 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,80 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,97 (s, 6 H, OAc); 2,04, 2,08 und 2,12 (je s, je 3 H, OAc); 2,32 (br. s, w<sub>1/2</sub> = 3 Hz, 1 H, H-C(5)); 4,00 (br. s, w<sub>1/2</sub> = 2 Hz, 2 H, H<sub>2</sub>C(18)); 4,81 (t-artiges m, w<sub>1/2</sub> = 6 Hz, 1 H, H-C(3)); 4,90 (s, 1 H, H-C(12)); 5,32 (t-artiges m, w<sub>1/2</sub> = 4 Hz, 1 H, H-C(6)); 5,61 (d, J = 2 Hz, 1 H, H-C(7)). - MS.: 590 (M<sup>+</sup>, C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>, 1), 548 (M<sup>+</sup> - Keten, 2), 530 (M<sup>+</sup> - HOAc, 3), 488 (M<sup>+</sup> - HOAc - Keten, 8), 470 (M<sup>+</sup> - 2 HOAc, 10), 446 (M<sup>+</sup> - HOAc - 2 Keten, 5), 428 (M<sup>+</sup> - 2 HOAc - Keten, 10), 413 (428 - CH<sub>3</sub>, 10), 410 (M<sup>+</sup> - 3 HOAc, 35), 386 (428 - Keten, 10), 368 (M<sup>+</sup> - 3 HOAc - Keten, 50), 353 (368 - CH<sub>3</sub>, 20), 344 (386 - Keten, 5), 339 (8), 337 (5), 326 (386 - HOAc oder M<sup>+</sup> - 3 HOAc - 2 Keten, 45), 321 (353 - CH<sub>3</sub>OH, 5), 311 (326 - CH<sub>3</sub>, 40), 308 (368 - HOAc, 55), 295 (45), 293 (311 - H<sub>2</sub>O, 70), 284 (326 - Keten, 30), 281 (50), 279 (321 - Keten, 30), 281 (50), 279 (321 - Keten, 100), 277 (60), 269 (50), 265 (293 - CO, 50), 253 (45), 251 (46), 227 (47), 225 (47).

**8. Solvolyse des Cyclopropanringes; → bis(abeo)-Royleanone 6c, 6d und Chinomethan 8.** - 60 mg **3a** gelöst in 6 ml Methanol wurden mit 50 mg KHCO<sub>3</sub> in 4 ml H<sub>2</sub>O versetzt, die Lösung entgast und unter N<sub>2</sub> 10 Std. bei 50° und 2 Tage bei RT. stehengelassen (tiefviolette Lösung). Einstellen von pH = 7 mit 20proz. HOAc (→ gelbe Lösung), Zugabe von H<sub>2</sub>O, erschöpfende Extraktion mit Äther, Eindampfen im HV. und Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Toluol/Äther 13:7). Aus der gelben, rascher laufenden schmalen Zone erhielt man 6,5 mg (11%) DC.-reines **6d** und aus der unmittelbar folgenden gelben Fraktion 16 mg (22%) DC.-reines **6c**. Beide Verbindungen liessen sich bisher nicht kristallisieren.

**6c.** - UV./VIS. (Methanol): 272 (4,36), 403 (3,15). - IR.: 3410, 2930, 1658, 1635, 1608, 1373, 1152, 1123, 1037, 1025, 900. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,06 (d, J = 6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,08 (d, J = 6 Hz, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,32 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,45 und 2,79 (je d × d, AB-Teil, J<sub>AB</sub> = 12 Hz, J<sub>AX</sub> ≈ 6 Hz, J<sub>BX</sub> ≈ 7 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(15)); 2,48 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 4 Hz, 1 H, H-C(5)); 3,30 (s, 3 H, H<sub>3</sub>CO-C(16)); 3,50 (d × sext.-artiges m, X-Teil, Linienabstand = 6 Hz, 1 H, H-C(16)); 4,21 (m, w<sub>1/2</sub> = 5 Hz, 1 H, H-C(6)); 4,68 (d, J = 2 Hz, H-C(7)); 4,90 und 5,27 (je m, w<sub>1/2</sub> = 3 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(18)); 7,18 (s, 1 H, HO-C(12)). - MS.: 378 (M<sup>+</sup> + 2, 15), 376 (M<sup>+</sup>, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, 30), 360 (M<sup>+</sup> + 2 - H<sub>2</sub>O, 35), 344 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH, 30), 328 (360 - CH<sub>3</sub>OH, 30), 300 (90), 285 (300 - CH<sub>3</sub>, 25), 284 (20), 220 (35), 205 (100), 59 (100), 43 (95).

**6d.** - UV./VIS. (Methanol): 272 (4,04), 400 (2,94). - IR.: 3450, 2935, 1663, 1640, 1617, 1460, 1160, 1077, 951, 900. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,09 (d, J = 6 Hz, 6 H, H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(19)); 1,31 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 2,36 (m, w<sub>1/2</sub> = 5 Hz, 1 H, H-C(5)); 2,44 und 2,79, je d × d, AB-Teil; J<sub>AB</sub> = 12 Hz, J<sub>AX</sub> ≈ 6 Hz, J<sub>BX</sub> ≈ 7 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(18)); 3,28 (s, 3 H, H<sub>3</sub>CO-C(16)); 3,44 (s, 3 H, H<sub>3</sub>CO-C(7)); 3,55 (sext. X-Teil, Linienabstand = 6 Hz, 1 H, H-C(16)); 4,23 (d, J = 2 Hz, 1 H, H-C(7)); 4,32 (m, w<sub>1/2</sub> = 4 Hz, H-C(6)); 4,92 und 5,29 (je m, w<sub>1/2</sub> = 4 Hz, je 1 H, H<sub>2</sub>C(18)). - MS.: 392 (M<sup>+</sup> + 2, 1), 390 (M<sup>+</sup>, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, 2), 375 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 3), 372 (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O, 3), 360 (M<sup>+</sup> + 2 - CH<sub>3</sub>OH, 15), 358 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH, 30), 343 (375 - CH<sub>3</sub>OH, 10), 332 (360 - CO, 10), 328 (360 - CH<sub>3</sub>OH, 15), 313 (328 - CH<sub>3</sub>, 5), 311 (10), 302 (20), 300 (100), 295 (20), 285 (300 - CH<sub>3</sub>, 25), 59 (100).

**Di-O-acetat 6e.** - «Harte Acetylierung» und Aufarbeitung (s. Kap. 5) von 5 mg **6d** ergab nach präp. DC. (SiO<sub>2</sub>, Toluol/Äther 1:2, lmal steigend) aus der hellgelben Hauptzone mit Rf 0,55, 3,5 mg **6e**,

gelber Lack. - UV./VIS. (Äther, qualitativ): 258, 263, 330 Sch. (schwach). -  $^1\text{H-NMR}$ . (Aceton- $d_6$ ): 1,06 (*d*,  $J=6$  Hz, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ); 1,09 (*d*,  $J=6$  Hz, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,36 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ); 1,98 (*s*, 3 H,  $\text{AcO-C}(6)$ ); 2,22 (*m*,  $w_{1/2}=4$  Hz, 1 H,  $\text{H-C}(5)$ ); 2,30 (*s*, 3 H,  $\text{AcO-C}(12)$ ); 3,23 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{CO-C}(16)$ ); 3,28 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{CO-C}(6)$ ); 4,20 (*d*,  $J=2$  Hz, 1 H,  $\text{H-C}(7)$ ); 4,65 und 4,90 (je *m*,  $w_{1/2}=4$  Hz, je 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(18)$ ); 5,32 (*m*,  $w_{1/2}\approx 5$  Hz, 1 H,  $\text{H-C}(6)$ ).

*Chinomethan 8*. - 50 mg **5g** gelöst in 10 ml Methanol/ $\text{H}_2\text{O}$  2:1, enthaltend 50 mg  $\text{KHCO}_3$ , während 10 Min. unter  $\text{N}_2$  zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung (*s. oben*) und Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Toluol/Äther 2:3) gab aus der die Säule am raschesten durchwandernden gelben Zone 6 mg Chinomethan **8**, gelbe Prismen aus Diisopropyläther, Smp. 162,2-165,5° (Zers.). - UV./VIS. (Methanol): 261 Sch. (3,79), 316 (4,06), 400 Sch. (3,05). - UV./VIS. (Äther): 314 (4,17), 370-385 (3,03). - IR.: 3420, 2920, 1735 Sch., 1720, 1635, 1600, 1376, 1255, 1038, 983, 940. - CD. (Dioxan,  $c=0,215$  mg/ml,  $d=5$  mm): 220 (0), 227 (-1,38), 247 Sch. (-0,39), 253 (0), 277 (+4,15), 300 (0), 315 (-1,17), 328 Sch. (-0,86), 406 (0), 424 (+0,17), 463 (0), 506 (+0,17), 540 (0). -  $^1\text{H-NMR}$ . (Aceton- $d_6$ ): 1,19 (*d*,  $J=6$  Hz, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,58 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ); 1,65 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ); 2,00 (*s*, 3 H,  $\text{AcO-C}(18)$ ); *ca.* 2,6-3,1 (*m*, *ca.* 2 H,  $\text{H}_2\text{C}(15)$ ); 3,45 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{CO-C}(16)$ ); 3,65 (*m*, *ca.* 2-3 H,  $\text{H-C}(16)$ , OH); 4,02 und 4,20 (je *d*, *AB*-System,  $J_{AB}=10,5$  Hz, je 1 H,  $\text{H}_2\text{C}(18)$ ); 4,67 (*m*,  $w_{1/2}=13$  Hz, 1 H,  $\text{H-C}(6)$ ); 4,94 (*m*,  $w_{1/2}=7$  Hz, 1 H,  $\text{H-C}(3)$ ); 7,12 (*d*,  $J=6$  Hz, 1 H,  $\text{H-C}(7)$ ); 7,30 (*s*, 1 H,  $\text{HO-C}(11)$ ); 8,04 (*s*, 1 H, Formyl-H). - MS.: 464 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_9$ , 10), 462 (5), 460 (12), 448 (80), 434 (462 - CO, 5), 422 ( $M^+$  - Keten, 15), 420 (462 - Keten, 25), 404 (20), 402 (462 - HOAc, 30), 388 (434 - HCOOH, 15), 370 (388 -  $\text{H}_2\text{O}$ , 10), 358 (60), 344 (30), 327 (50), 312 (327 -  $\text{CH}_3$ , 50), 311 (50), 300 (30), 298 (40), 297 (45), 295 (100), 283 (50), 269 (35), 267 (35), 256 (35), 243 (55), 242 (55).

## LITERATUR

- [1] K. Grob, Diplomarbeit Universität Zürich 1976.
- [2] M. Gürke, Englers Bot. Jahrbuch 38, 169 (1907).
- [3] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 60, 2770 (1977).
- [4] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 56, 2539 (1973).
- [5] S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 58, 343 (1975).
- [6] A. H.-J. Wang, I. C. Paul, R. Zelnik, K. Mizuta & D. Lavie, J. Amer. chem. Soc. 95, 598 (1973).
- [7] M. Hensch, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 58, 1921 (1975).
- [8] M. Koreeda, N. Harada & K. Nakanishi, J. Amer. chem. Soc. 96, 266 (1974).
- [9] K. Tori, I. Horibe, H. Shigemoto & K. Umemoto, Tetrahedron Letters 1975, 2199.
- [10] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 60, 1233 (1977).
- [11] C. Djerassi, O. Halpern, V. Halpern, O. Schindler & C. Tamm, Helv. 41, 250 (1958).
- [12] H. J. Hansen, in 'Mechanisms of Molecular Migrations' B.S. Thyagarajan, Herausgeber, Wiley-Interscience, N.Y. 1971, Vol. 3, S. 177.
- [13] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 54, 1606 (1971).
- [14] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 55, 1736 (1972).
- [15] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 58, 1899 (1975).
- [16] M. Schmid, Diplomarbeit Universität Zürich 1976.
- [17] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 55, 1994 (1972).
- [18] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 56, 2534 (1973).
- [19] P. S. Manchand & J. F. Blount, Tetrahedron Letters 1976, 2489.
- [20] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 56, 1129 (1973).