

21. Drüsenfarbstoffe aus Labiatae: Ecklonochinone A und B, zwei neuartige Dibenzo-*p*-dioxin-*o*-chinone aus *Plectranthus ecklonii* BENTH

von Masaaki Uchida, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(1.X.79)

Leaf-gland Pigments from Labiatae: Ecklonoquinones A and B, Two Novel Dibenzo-*p*-dioxine-*o*-quinones from *Plectranthus ecklonii* BENTH

Summary

From the leaf-glands of the above mentioned labiate the following compounds have been isolated and their structures established: ecklonoquinone A (**1**) and ecklonoquinone B (**2**), two novel isomeric dibenzo-*p*-dioxine-*ortho*quinones; 2(*S*)-5,4'-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavanone (**8**); the already known flavone cirsimaritin (**9**) and the diterpenoid *p*-quinomethane parvifloron F (**10a**). The spectral data of the dimeric *p*-menthanes **1** and **2** are very similar, and only analysis of the ¹H-coupled ¹³C-NMR.-spectra lead to structures **1** and **2**, respectively. Our tentative assignment of these structures to the individual molecules is based on a comparison of the spectral data with the synthetic compound **7**.

Die im Titel genannte Spezies¹⁾ ist sehr reich an hellroten, ringförmigen Drüsen auf beiden Seiten der Blätter. Milde Ätherextraktion und Verteilung des Extraktes zwischen Hexan/Benzol 1:1 und 80proz. Methanol reicherte die Hauptfarbstoffe in der unpolaren Epiphase an. Nach chromatographischer Reinigung erhielten wir zwei neue isomere *ortho*-Chinone, die wir Ecklonochinon A und Ecklonochinon B nennen.

Ecklonochinon A (**1**): rote Plättchen (aus Aceton), Smp. 176,5–177,5°, C₂₅H₃₀O₆²⁾; Ausbeute 520 mg reine Verbindung aus 1 kg trockenen Blättern.

Ecklonochinon B (**2**): rote Plättchen (aus Essigester), Smp. 152–153°, C₂₅H₃₀O₆; Ausbeute 430 mg.

Beide Verbindungen liessen sich nur mit Mühe voneinander trennen; dabei verhält sich das Isomer B etwas polarer als A. Ihre spektralen Eigenschaften sind sehr ähnlich (vgl. *Tab. 1* und *2*, sowie exper. Teil). Die *o*-Chinon-Gruppe ergibt sich aus Reduktionstesten, Bildung der Leucodiacetate **3** (C₂₉H₃₆O₈, farblose Prismen, Smp. 159–160° bzw. Smp. 137–138°), der Phenazinderivate **4** (C₃₁H₃₄N₂O₄, leuchtend gelbe Nadeln, Smp. 206,5–208,5° bzw. Smp. 244,0–246,5°) sowie aus

¹⁾ Herkunft: *Royal Botanical Gardens* Kew, England; Accessionsnummer 411-67. Aufzucht aus Stecklingen 1975–1978 im Freien in der Nähe von Zürich. Ursprünglicher Standort, Natal, Südafrika.

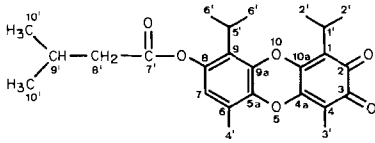
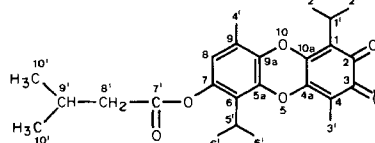
²⁾ Bestimmt durch Hochauflösung.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *o*-Chinone **1**, **2** und **5** (δ in ppm, TMS=0, $J_{\text{H,H}}$ in Hz)

	Ecklonochinon A (1) (in CDCl_3)	Ecklonochinon B (2) (in CDCl_3)	Phenol 5 (in $\text{DMSO}-d_6$)
H-C(1') ^a)	3,27/qi, 7	3,43/qi, 7	3,60/qi, 7
H ₃ C(2')	1,31/d, 7	1,43/d, 7	1,27/d, 7
H ₃ C(3')	2,13/s	2,18/s	1,99/s
H ₃ C(4')	2,40/s	2,47/s	2,29/s
H-C(5')	3,43/qi, 7	3,53/qi, 7	3,60/qi, 7
H ₃ C(6')	1,37/d, 7	1,47/d, 7	1,34/d, 7
H-C(7')/H-C(8)	6,70/s	6,74/s	6,61/s
HO-C(7')/HO-C(8)	–	–	9,69/s
H ₂ C(8')/H-C(9')	ca. 2,2–2,6/br. m (3 H)	ca. 2,2–2,6/br. m (3 H)	–
H ₃ C(10')	1,07/d, 6,5	1,19/d, 6,5	–

a) Numerierung s. Tabelle 2; es werden die beobachteten Multiplizitäten angegeben.

Tabelle 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der *o*-Chinone **1** und **2** (in CDCl_3 , δ in ppm, TMS=0, $J_{\text{C,H}}$ in Hz^a)

	Ecklonochinon A (1)	Ecklonochinon B ^b) (2)
C(1)	124,0/m	124,1/m
C(2)	178,3/d, $^3J=5$	178,5/d, $^3J=5$
C(3)	178,6/qa, $^3J=4$	178,6/qa, $^3J=4$
C(4)	115,3/qa, $^2J=7$	115,4/qa, $^2J=7$
C(4a)	148,5/qa, $^3J=5$	148,6/qa, $^3J=5$
C(5a)	134,2/d \times qa, $^3J_{5a, \text{H-C}(7)\text{trans}}=10,5$, $^3J_{5a, \text{H}_3\text{C}(4')}=4$	147,8/d \times d, $^3J=6$, $^3J=6$, $^4J_{5a, \text{H-C}(8)}=1,5$
C(6)	124,3/br. qa, $^2J_{6, \text{H}_3\text{C}(4')}=6$, $^2J_{6, \text{H-C}(7)}\approx 0,5$	126,0/m
C(7)	120,2/d \times qa, $^1J=163$, $^3J=5$	144,1/d \times d, $^2J=4$, $^3J=5$
C(8)	143,8/d \times d, $^2J=4$, $^3J=5$	120,4/d \times qa, $^1J=163$, $^3J=5$
C(9)	126,1/m	124,3/br. qa, $^2J_{9, \text{H}_3\text{C}(4')}=6$, $^2J_{9, \text{H-C}(8)}\approx 0,5$
C(9a)	148,4/d \times d, $^3J=6$, $^4J_{9a, \text{H-C}(7)}=1,5$	134,1/d \times qa, $^3J_{9a, \text{H-C}(8)\text{trans}}=10,5$, $^3J_{9a, \text{H}_3\text{C}(4')}=4$
C(10a)	136,5/br. d, $^3J=6$	136,3/br. d, $^3J=6$
C(1')	24,3 ^c)/d \times m, $^1J=129$	25,7/d \times m, $^1J=129$
C(2')	19,9 ^d)/qa \times qi, $^1J=129$, $^2J\approx ^3J\approx 5$	20,2 ^c)/qa \times qi, $^1J=129$, $^2J\approx ^3J\approx 5$
C(3')	8,4/qa, $^1J=131$	7,7/qa, $^1J=131$
C(4')	15,5/qa \times d, $^1J=129$, $^3J=5$	14,7/qa \times d, $^1J=129$, $^3J=5$
C(5')	26,0 ^c)/d \times m, $^1J=129$	25,7/d \times m, $^1J=129$
C(6')	20,5 ^d)/qa \times qi, $^1J=129$, $^2J\approx ^3J\approx 5$	20,7 ^c)/qa \times qi, $^1J=129$, $^2J\approx ^3J\approx 5$
C(7')	171,3/t \times d, $^2J=7$, $^3J=3$	171,4/t \times d, $^2J=7$, $^3J=3$
C(8')	43,1/t \times okt, $^1J=129$, $^2J\approx ^3J\approx 5$	43,2/t \times okt, $^1J=129$, $^2J\approx ^3J\approx 5$
C(9')	25,7 ^e)/d \times br. m, $^1J=125$	25,1 ^c)/d \times br. m, $^1J=125$
C(10')	22,4 ^e)/qa \times m, $^1J=125$	22,4 ^e)/qa \times m, $^1J=125$

a) Die Grössen der gemessenen geminalen und vicinalen C,H-Kopplungskonstanten stehen im Einklang mit Literaturwerten [2] [3].

b) Numerierungen der C-Substituenten am Aromaten in **2** aus Gründen der Übersichtlichkeit analog **1**.

c^d) Zuordnungen vertauschbar.

e) Unterschieden von den anderen Isopropylsignalen durch die deutlich kleinere J_{red} in den ^1H -«off-resonance» entkoppelten Spektren (Einstrahlort: – 1 ppm).

Spektren: Die Verbindungen sind Ester der Isovaleriansäure (u. a. $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ 1753 bzw. 1767 cm^{-1} , 3 getrennte Isopropylsignale im $^1\text{H-NMR.}$) und erwiesen sich als optisch inaktiv; ihre Elektronenspektren mit einer breiten Bande bei 403 ($\log \epsilon = 3,96$) bzw. 401 nm ($\log \epsilon = 3,92$) konnten nicht ohne weiteres mit einem bekannten Chromophor in Beziehung gebracht werden³⁾; im Phenol **5** ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$, dunkelrotes mikrokristallines Pulver, Smp. 229–230°⁴⁾) ist das langwellige Maximum auf 444 nm ($\log \epsilon = 3,93$) verschoben. Das $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum von **5** ist sehr einfach und weist Signale von an $\text{sp}^2\text{-C-Atomen}$ gebundenen Gruppen auf (s. *Tab. 1*).

Die genannten Daten, kombiniert mit den $^1\text{H-«off-resonance»}$ entkoppelten $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektren (s. *Tab. 2*) führen zu den vier möglichen Strukturen **1**, **2**, **6a** oder **6b** für die Ecklonochinone A und B.

Die Interpretation der $^1\text{H-unentkoppelten}$ $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektren (s. *Tab. 2*) erlaubt, die zwei Strukturen **6** für die beiden Chinone auszuschliessen, da C (7) in **1** bzw. C (8) in **2** folgende Multiplizitäten aufweisen: Ecklonochinon A 120,2 ppm, $d \times qa$, $^1J_{\text{C,H}} = 163$ und $^3J_{\text{C,H}} = 5$ Hz; Ecklonochinon B 120,4 ppm, $d \times qa$, $^1J_{\text{C,H}} = 163$ und $^3J_{\text{C,H}} = 5$ Hz. Damit kommen für die beiden Chinone nur noch die Strukturen **1** und **2** in Frage. Ein Entscheid für die Zuordnung ist aufgrund der $^1\text{H-NMR.}$ -Spektraldaten der synthetisch hergestellten, symmetrischen Verbindung **7**⁵⁾ möglich. Bei ihr erscheinen die Methylsignale bei 2,11 ($\text{CH}_3\text{-C(1)}$ und $\text{CH}_3\text{-C(4)}$) und 2,38 ppm ($\text{CH}_3\text{-C(6)}$ und $\text{CH}_3\text{-C(9)}$) (in CDCl_3), d. h. in guter Übereinstimmung mit den an Ecklonochinon A gemessenen Werten (s. *Tab. 1*). Aus diesem Grund weisen wir vorläufig Ecklonochinon A Struktur **1** und Ecklonochinon B Struktur **2** zu⁶⁾.

Bei der chromatographischen Auftrennung der hypophasischen Farbstoffe fielen neben wenig **1** und **2** die folgenden Verbindungen an (s. *Schema 2*):

2(S)-4', 5-Dihydroxy-6, 7-dimethoxyflavanon (8): 264 mg, blassgelbe Nadeln (aus Chloroform/Methanol), Smp. 173–174°; $[\alpha]_{\text{D}} = -3,2^\circ$; $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$. – UV. (Äthanol, nm ($\log \epsilon$)): λ_{max} 343 (3,41). – IR. (KBr): 3300 br., 1645 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR.}$: ABX-System von H–C(2) und 2 H–C(3) mit $^2J = 17$ Hz, $^3J = 13$ und 4 Hz; weitere Daten s. exper. Teil. – MS.: 316 (100, M^+), 301 (12, $M^+ - \text{CH}_3$), 196 (97), 181 (91). Die 2(S)-Konfiguration folgt aus dem Verlauf der CD-Kurve, vgl. [4]. Die Verbindung ist unseres Wissens bisher als Naturprodukt noch nicht gefunden worden.

Cirsimaritin (9): 118 mg, gelbe Plättchen (aus Methanol/Wasser), Smp. 255–257°, in allen physikalischen Daten übereinstimmend mit Angaben von [5].

Parvifloron F (10a): 95 mg, rotes amorphes Pulver; kristallisiert als Di-O-acetylverbindung **10b**, in jeder Hinsicht identisch mit authentischem Material [6].

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.515-0.76 und 2.018-0.78) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; Herrn Prof. J. P. Brenan, Direktor der Royal Botanical Gardens in Kew, England, für Stecklinge von *P. ecklonii*, Herrn J. D. Supthut, Leiter der Städtischen Sukkulentsammlung Zürich für deren Anzucht, den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Verbrennungsanalysen sowie Herrn Dr. U. Vögeli für seine Hilfe bei der Interpretation der $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektren.

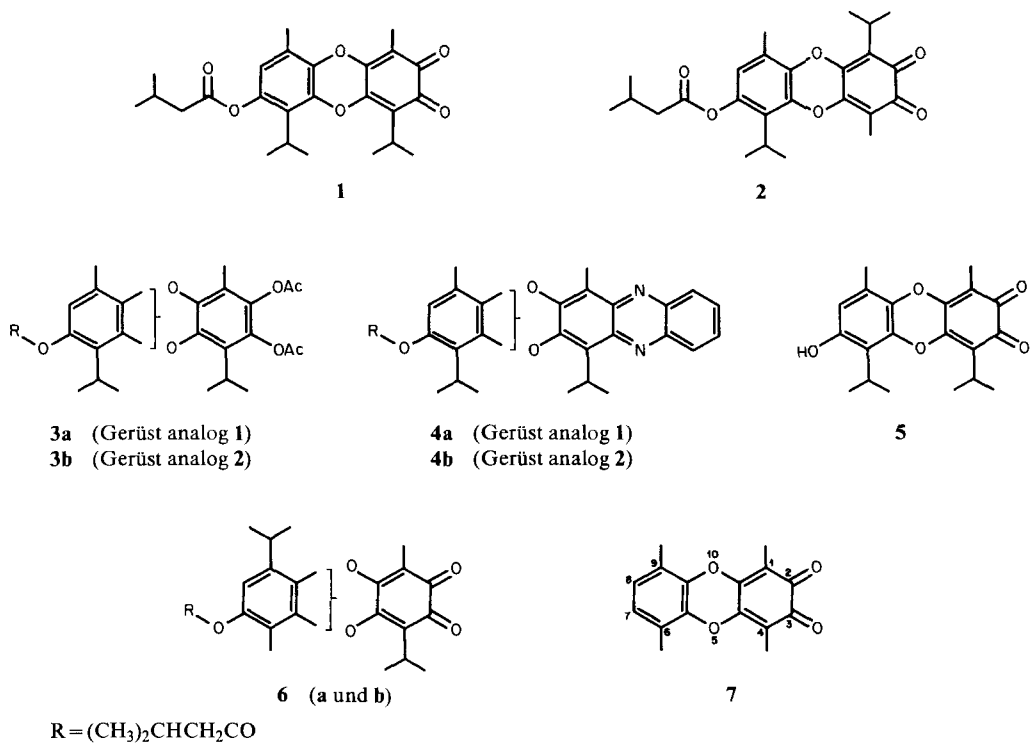
³⁾ Dibenzo-*p*-dioxin-2,3-dion hat λ_{max} (Äthanol): 219 (4,27), 285 (4,23), 400 (3,18) nm ($\log \epsilon$) [1].

⁴⁾ Hergestellt aus Ecklonochinon A; analoges Experiment am Isomeren B nicht ausgeführt.

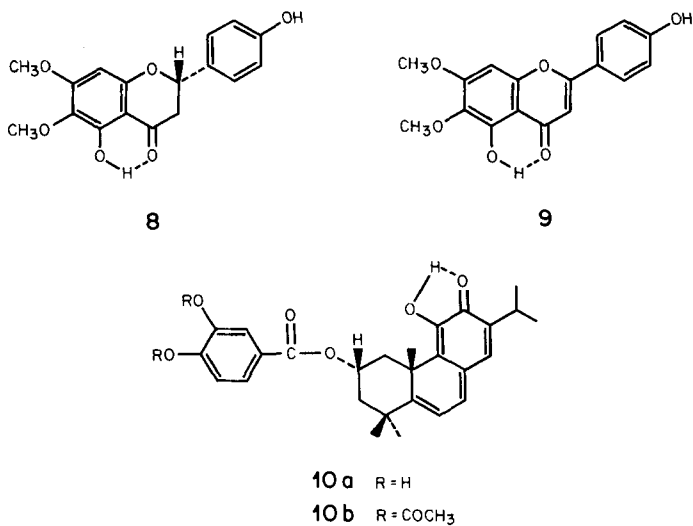
⁵⁾ Hergestellt von Herrn W. Lütolf. Darüber soll später gesondert berichtet werden.

⁶⁾ Bisher konnten noch keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Schema 1



Schema 2



Experimenteller Teil

Allgemeines. Arbeitstechniken und Spektraldaten wie in vorhergehenden Mitt. dieser Reihe, s. z.B. [7]. Hochaufgelöste Massenspektren am *Varian* MAT 711, $[\alpha]_D$ am *Perkin-Elmer* Polarimeter Mod. 241.

1. *Isolierung.* Lufttrockene Blätter (1 kg) von *P.ecklonii* wurden 3mal je 1 Std. mit Äther bei RT. extrahiert, der Extrakt i.V. schonend eingedampft, und der Rückstand (28,3 g) zwischen Hexan/Benzol 1:1 und 80proz. wässrigem Methanol verteilt. Man erhielt nach Trocknung i.V. 20,2 g epiphatische (unpolare) und 8,1 g hypophatische (polare) Anteile.

Auftrennung der Epiphase an *Sephadex* LH-20 (40 g) mit Hexan/Methylenchlorid 4:1 und Rechromatographie der roten Hauptfraktion (17 g) an Kieselgel (140 g) mit Hexan/Methylenchlorid 7:3 gab eine Spitzenfraktion (2,2 g), welche nochmals an Kieselgel mit Pentan/Äther 7:3 gereinigt wurde. Chromatographie der so erhaltenen roten Fraktion an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 eluierte Ecklonochinon A (449 mg) knapp vor Ecklonochinon B (358 mg). Chromatographie der Hypophase an *Sephadex* LH-20 mit Hexan/Methylenchlorid 1:6 ergab die Fraktionen A, B, C, D und E, Eluieren mit Methylenchlorid lieferte Fraktion F und nach Polaritätssteigerung auf Methylenchlorid/Aceton 6:1 erhielt man Fraktion G; dabei enthielten A, C und E keine Farbstoffe.

Mehrfache Chromatographie von Fraktion B (1,557 g) an Kieselgel mit Hexan/Methylenchlorid 17:3 und nachfolgende Reinigung der Spitzenfraktion an Kieselgel 60 (*Lobar*, *Merck AG*, Brechungsindexdetektion) mit Pentan/Äther 10:1 trennte Ecklonochinon A vom Isomeren B. Kristallisation der Pigmente gab 71 mg Chinon A (aus Aceton) und 72 mg Chinon B (aus Essigester).

Die Fraktionen D (950 mg) und F (883 mg) kristallisierten beim Einengen spontan. Chromatographie der jeweiligen Mutterlaugen an Kieselgel mit Hexan/Äther 17:3 gab aus den gelben Hauptzonen weiteres kristallines Material. Aus D erhielt man nach Umkristallisation aus Chloroform/Methanol 264 mg Flavanon **8** und aus F aus Methanol/Wasser 118 mg Cirsimaritin (**9**), in allen physikalischen Daten übereinstimmend mit Angaben von [5]. Rechromatographie der Fraktion G (1,32 g) an *Sephadex* LH-20 mit Methylenchlorid \rightarrow Methylenchlorid/Aceton 6:1 gab eine angereicherte Farbstofffraktion (214 mg), welche an Kieselgel 60 (*Lobar*) mit Hexan/Aceton 17:3 nachgereinigt wurde: 95 mg amorphes Parvifloron F (**10a**). Acetylierung analog [4] und Reinigung an Kieselgel 60 (*Lobar*) mit Hexan/Aceton 9:1 und Umkristallisation der rotorangen Hauptzone aus Aceton gab Di-*O*-acetyl-parvifloron F (**10b**), in jeder Hinsicht identisch mit authentischem **10b** [6].

2. *Ecklonochinon A (1).* Rote Plättchen (aus Aceton), Smp. 176,5–177,5°; Rf 0,42 (SiO₂-Folien, Pentan/Äther 1:1); $[\alpha]_D = 0$. - UV./VIS. (Äthanol): 233 (4,42), 270 Sch. (3,57), 278 Sch. (3,43), 403 (3,96). - IR. (KBr): 2960, 2935, 2875, 1753, 1650, 1596, 1378, 1338, 1287, 1243, 1190, 978. - MS.: 428 (17, C₂₅H₃₂O₆²), M⁺ + 2), 427 (3, M⁺ + 1), 426 (1, M⁺), 398 (20, M⁺ - CO), 383 (3, 398 - CH₃), 344 (100, C₂₀H₂₄O₅²), M⁺ + 2 - $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{O}^\oplus$), 330 (17), 314 (89, C₁₉H₂₂O₄²), 344 - 2 H - CO), 299 (70, C₁₈H₁₉O₄²), 314 - CH₃), 286 (24), 271 (12, 286 - CH₃), 182 (6), 167 (5, 182 - CH₃), 137 (7), 105 (7), 91 (19), 85 (22), 57 (46).

C₂₅H₃₀O₆ (426,48) Ber. C 70,40 H 7,09% Gef. C 70,44 H 7,13%

3. *Ecklonochinon B (2).* Rote Plättchen (aus Essigester), Smp. 152–153°; Rf 0,37 (SiO₂-Folien, Pentan/Äther 1:1); $[\alpha]_D = 0$. - UV./VIS. (Äthanol): 234 (4,43), 268 Sch. (3,56), 277 Sch. (3,41), 401 (3,92). - IR. (KBr): 2960, 2935, 2875, 1767, 1645, 1623, 1598, 1380, 1362, 1340, 1290, 1150, 1110. - MS.: 428 (1,4, M⁺ + 2), 426 (1,6, M⁺), 398 (18, M⁺ - CO), 383 (2,5, 398 - CH₃), 344 (6, (M⁺ + 2 - $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{O}^\oplus$), 315 (21), 314 (100, 344 - H₂ - CO), 300 (8), 299 (43, 314 - CH₃), 286 (8), 271 (4, 286 - CH₃), 137 (3), 105 (4), 91 (14), 85 (19), 57 (52).

C₂₅H₃₀O₆ (426,48) Ber. C 70,40 H 7,09% Gef. C 70,68 H 7,11%

4. 2(S)-4',5-Dihydroxy-6,7-dimethoxyflavanon (**8**). Blassgelbe Nadeln (aus Chloroform/Methanol), Smp. 173–174°; $[\alpha]_D = -3,2^\circ$ (c=0,833, Methanol). - UV./VIS. (Äthanol): 228 (4,34), 289 (4,22), 343 (3,41). - IR. (KBr): 3330 br., 2940, 1645, 1600, 1575, 1500, 1453, 1430, 1366, 1344, 1310, 1286, 1204, 1180, 1110, 1088, 1060, 1010, 974, 896, 832, 807. - CD. (Methanol. c=0,090 mg/ml, d=5 mm): 251 (+1,83), 263 (0), 291 (-11,97), 319 (0), 337 (+3,52), 400 (0). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,78 (d × d, A-Teil, ²J_{AB}=17 Hz, ³J_{AX}=4 Hz, 1H, H-C(3)); 3,13 (d × d, B-Teil, ²J_{AB}=17 Hz, ³J_{BX}=13 Hz, 1H, H-C(3)); 3,87 und 3,89 (je s, je 3 H, OCH₃); 5,37 (4 Linien, X-Teil, |J_{AX}+J_{BX}|=17 Hz,

H-C(2)); 5,95 (br. s, 1 H, HO-C(4')); 6,12 (s, 1 H, H-C(8)); 6,91 (*d*-artig, *AA'*-Teil, $J_{AB} \approx 9$ Hz, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 7,35 (*d*-artig, *BB'*-Teil, $J_{AB} \approx 9$ Hz, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 11,96 (s, 1 H, HO-C(5)). - MS.: 316 (100, M^+), 301 (12, $M^+ - \text{CH}_3$), 273 (3), 241 (2), 223 (4), 197 (23), 196 (97), 195 (3), 182 (8), 181 (91), 168 (14), 167 (6), 158 (4), 143 (18), 150 (3), 137 (3), 125 (7), 121 (8), 120 (9), 119 (5), 91 (6), 69 (12), 65 (5), 59 (3), 53 (4).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (316,29) Ber. C 64,55 H 5,10% Gef. C 64,84 H 5,32%

5. *Leuco-diacetate* 3. Die Lösung von 20 mg Ecklonochinon A in 1 ml Acetanhydrid und 2 Tropfen Triäthylamin wurde bei RT. unter Rühren portionenweise mit 40 mg Zn-Staub versetzt, wobei die Lösung farblos wird, dann noch 1 Std. bei RT. gerührt, darauf vom Zn abfiltriert, das Filtrat auf Eis/Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Nach Waschen, Trocknen, Eindampfen und Umkristallisation des Rückstandes aus Äthanol wurden 21,8 mg *Leucodiacetat A* (3a) erhalten: farblose Prismen, Smp. 159-160°. - UV. (Äthanol): 238 (4,61), 293 (3,49). - IR. (KBr): 2958, 2933, 2870, 1770, 1752, 1444, 1418, 1370, 1346, 1291, 1204, 1188, 1128, 1106, 1071, 1048, 1009, 970, 957, 948, 928. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,01 (*d*, $J=6,5$ Hz, 6 H, $\text{H}_3\text{C}(10')$); 1,27 und 1,29 (je *d*, $J=7$ Hz, je 6 H, $\text{H}_3\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}(6')$); 2,03 und 2,18 (je *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(3')$ und $\text{H}_3\text{C}(4')$); 2,23 (*s*, 6 H, 2 OCOCH_3); *ca.* 2,4 (br. *m*, 3 H, $\text{H}_2\text{C}(8')$ und H-C(9')); 3,07 (*qi*, $J=7$ Hz, 2 H, H-C(1') und H-C(5')); 6,38 (*s*, 1 H, H-C(7)). - MS.: 512 (25, M^+), 470 (20, $M^+ - \text{Keten}$), 429 (11), 428 (39, $M^+ - 2$ Keten oder $M^+ - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{O}^\oplus$), 387 (14, 429 - Keten), 386 (55, 428 - Keten oder $470 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{O}^\oplus$), 345 (23, 387 - Keten, oder $429 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{O}^\oplus$), 344 (100, 386 - Keten oder $428 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{O}^\oplus$), 343 (13), 329 (11, 344 - CH_3), 315 (8), 299 (4).

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (512,75) Ber. C 67,95 H 7,08% Gef. C 68,09 H 7,18%

Analog erhielt man aus Ecklonochinon B das isomere *Leucodiacetat B* (3b), farblose Prismen, Smp. 137-138°. - UV. (Äthanol): 234,5 (4,54), 289,5 (3,15). - IR. (KBr): 2960, 2928, 2873, 1777, 1758, 1464, 1423, 1368, 1345, 1292, 1251, 1202, 1152, 1121, 1100, 1067, 1010, 936. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,06 (*d*, $J=6,5$ Hz, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}(10')$); 1,28 und 1,30 (je *d*, $J=7$ Hz, je 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}(2')$; 2 $\text{H}_3\text{C}(6')$); 2,03 und 2,18 (je *s*, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(3')$ und $\text{H}_3\text{C}(4')$); 2,28 und 2,29 (je *s*, je 3 H, 2 OCOCH_3); *ca.* 2,4 (br. *m*, 3 H, $\text{H}_2\text{C}(8')$ und H-C(9')); 3,33 (*qi*, $J=7$ Hz, 2 H, H-C(1') und H-C(5')); 6,44 (*s*, 1 H, H-C(8)). - MS.: 512 (12, M^+), 470 (13), 429 (7), 428 (24), 387 (10), 386 (43), 345 (21), 344 (100), 343 (8), 329 (11), 315 (6), 243 (8), 242 (10).

6. *Phenazinderivate* 4. Die Lösung von 20 mg Ecklonochinon A (1) und 10 mg *o*-Phenylendiamin in 5 ml Eisessig wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Versetzen mit 10proz. wässriger NaOH-Lösung, Extraktion mit Benzol und Eindampfen wurde der Rückstand an Kieselgel mit Pentan/Äther 19:1 chromatographiert. Aus der gelben Hauptzone wurden nach Umkristallisation aus Chloroform/Methanol 14,1 mg *Phenazin A* (4a) erhalten: leuchtend gelbe Nadeln, Smp. 206,5-208,5. - UV./VIS. (CHCl_3): 267 (4,82), 303 Sch. (3,85), 316 Sch. (3,58), *ca.* 405 br. (4,26), 419 (4,27). - IR. (KBr): 2960, 2925, 2870, 1758, 1637, 1490, 1418, 1370, 1320, 1300, 1208, 1152, 1129, 1108, 977, 770, 766. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,03 (*d*, $J=6,5$ Hz, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}(10')$); 1,42 (*d*, $J=7$ Hz, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}(6')$); 1,53 (*d*, $J=7$ Hz, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(2')$); 2,37 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(4')$); *ca.* 2,3 (br. *m*, 3 H, $\text{H}_2\text{C}(8')$ und H-C(9')); 2,78 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(3')$); 3,23 (*qi*, $J=7$ Hz, 1 H, H-C(5')); 4,68 (*qi*, $J=7$ Hz, 1 H, H-C(1')); 6,50 (*s*, 1 H, H-C(7)); 7,67 und 8,13 (2 *d* × *d*-artige *m*, $\sum J=15$ Hz, je 2 H, Ar-H). - MS.: 498 (29, M^+), 414 (100, $M^+ - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{O}^\oplus$), 399 (35, 414 - CH_3), 386 (53, 414 - CO), 371 (15, 386 - CH_3), 344 (6), 314 (5), 299 (4), 236 (4), 216 (4).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ (498,59) Ber. C 74,67 H 6,87 N 5,62% Gef. C 74,92 H 6,57 N 5,90%

Analog wurde aus Ecklonochinon B das *Phenazin B* (4b) erhalten: leuchtend gelbe Nadeln, Smp. 244,0-246,5. - UV./VIS. (CHCl_3): 266 (4,63), 299 Sch. (3,65), 310 Sch. (3,41), 403-415 (4,04), 417 (4,05). - IR. (KBr): 2963, 2930, 2875, 1761, 1640, 1491, 1422, 1418, 1364, 1334, 1291, 1237, 1210, 1154, 1113, 758. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,09 (*d*, $J=6,5$ Hz, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}(10')$); 1,40 (*d*, $J=7$ Hz, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}(6')$); 1,64 (*d*, $J=7$ Hz, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C}(2')$); *ca.* 2,3 (br. *m*, 3 H, $\text{H}_2\text{C}(8')$ und H-C(9')); 2,34 (*s*,

7) Interpretation s. *Leucodiacetat A*.

3 H, H₃C(4''); 2,73 (s, 3 H, H₃C(3'')); 3,51 (qi, J=7 Hz, 1 H, H-C(5')); 4,50 (qi, J=7 Hz, 1 H, H-C(1')); 6,54 (s, 1 H, H-C(8)); 7,68 und 8,12 (2 d×d-artige m, ∑J=15 Hz, je 2 H, Ar-H). - MS.: 498 (25, M⁺), 414 (100, M⁺ - $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}$ >CH-CH₂-C≡O[⊕]), 399 (37, 414-CH₃), 386 (66, 414-CO), 371 (18, 386-CH₃), 344 (25), 279 (14), 222 (35), 196 (61), 193 (26).

7. *Phenol 5*. Die Lösung von 40 mg Ecklonochinon A, in 10 ml Äther wurde während 1 Std. bei RT. mit 8 mg LiAlH₄ gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Aceton 9:1 chromatographiert. Aus der tief roten Hauptzone wurden nach Umkristallisation aus Äthanol 24,2 mg dunkelrotes mikrokristallines Pulver erhalten: Smp. 229-230°. - UV/VIS. (Äthanol): 288 Sch. (3,60), 444 (3,93). - IR. (KBr): 3345, 2985, 2960, 2930, 2875, 1656, 1640, 1622, 1583, 1457, 1389, 1371, 1335, 1305, 1272, 1258, 1216, 1202, 1142, 1080, 1059, 972, 856. - MS.: 344 (11, M⁺+2), 342 (10, M⁺), 329 (5, M⁺+2-CH₃), 314 (44, M⁺-CO), 300 (21), 299 (100, M⁺-CO, -CH₃), 286 (11), 271 (10, 286-CH₃), 157 (5), 142 (9), 128 (6), 105 (6), 91 (17).

8. *Gas-chromatographischer Nachweis der Isovaleriansäure*. Die Lösung von 2 mg Ecklonochinon A in 2 ml 10proz. wässriger KOH-Lösung/Methanol 1:1 wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Ansäuern der schwarzen Lösung mit H₂SO₄ und Extraktion mit Äther wurde mit frischem ätherischem Diazomethan methyliert. Identifikation des Abbau-Esters mit authentischem Isovaleriansäuremethylester an einer Kapillarsäule SF 96+E, 20 m×0,3 mm, Kolonnentemperatur 22°, 0,2 atü H₂. Der Abbau-Ester ist frei von n-Valeriansäuremethylester.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. M. Nair & L. C. Vining, Arch. Biochemistry Biophysics 106, 422 (1964).
- [2] F. W. Wehrli & T. Wirthlin, 'Interpretation of Carbon-13 NMR.-Spectra', Heyden 1976.
- [3] G. Höfle, Tetrahedron 32, 1431 (1976).
- [4] W. Gaffield, Tetrahedron 26, 4093 (1970).
- [5] J. W. Wallace & B. A. Bohm, Phytochemistry 10, 452 (1971) und dort zitierte Literatur.
- [6] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 61, 709 (1978).
- [7] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 60, 2770 (1977).