

## 9. Struktur von sechs Coleonen (Diterpenen) aus *Solenostemon monostachys* (P. BEAUV.) BRIQ. (Labiatae)

von Toshio Miyase, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

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

(11.X.79)

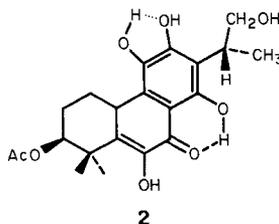
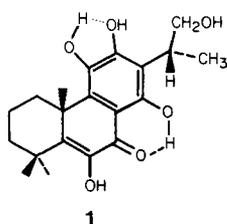
### Structures of Six Coleons (Diterpenoids) from *Solenostemon monostachys* (P. BEAUV.) BRIQ. (Labiatae)

#### Summary

The above mentioned African labiate has been investigated for its leaf-gland pigments. Besides the already known coleons C (**1**) and H (**2**), 2*a*-formoxy-coleon C (**3**), 12*β*-*O*-acetyl-coleon Z (**7**), 12*β*-*O*-acetyl-7-*O*-formyl-7-*O*-desacetyl-coleon Z (**8**) and a not separated mixture of 17-acetoxy-12*β*-*O*-acetyl-coleon Z (**9a**) and 12*β*-*O*-acetyl-17-formoxy-coleon Z (**9b**) have been isolated.

Die im Titel genannte Labiate<sup>1)</sup> besitzt auf der Blattunterseite sehr kleine, gelbgefärbte, kugelige Drüsen, die beim Trocknen bernsteingelb werden. Durch milde Extraktion und Chromatographie der polaren Anteile (s. exper. Teil) haben wir die folgenden Verbindungen isoliert und identifiziert<sup>2)3)</sup>:

a) Coleon C (**1**): 2,5 mg; in allen Eigenschaften identisch mit der früher aus *Coleus aquaticus* [2], *C. coerulescens* [3] und *Plectranthus sp. nov. Ma 7317* [4] isolierten Verbindung. Betreffend Chiralität von C(15), s. [5];



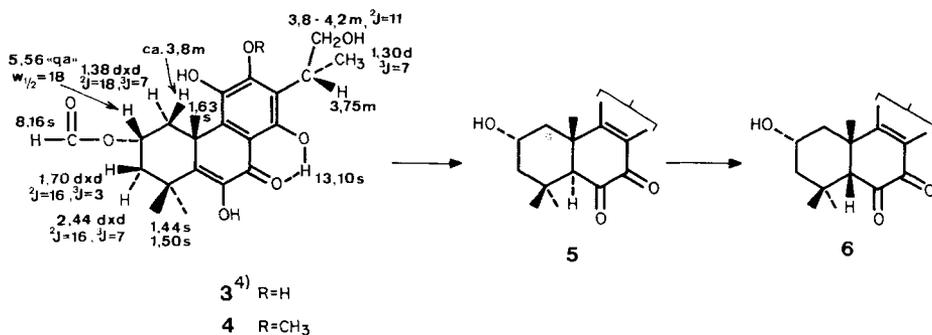
<sup>1)</sup> Die Samen stammen von Botany Department, University of Ghana, Legon, Ghana, und wurden uns am 14.8.1974 freundlicherweise von Prof. J.B. Harborne, University of Reading, England, überlassen. Die Aufzucht der Jungpflanzen erfolgte im Sommer 1975 und 1977 im Freien in der Nähe von Zürich.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitt. s. [1].

<sup>3)</sup> Ausbeuteangaben beziehen sich auf kristallisierte Reinsubstanz aus 1 kg trockenem Blattmaterial.

b) *Coleon H* (2): 10 mg; identisch mit der früher aus *C. somaliensis* isolierten Verbindung [6] [7];

c) *2a-Formoxy-coleon C* (3): 80 mg, gelbe Nadeln (aus Äther/Hexan), Smp. 182–185° (Zers.);  $C_{21}H_{26}O_8$  - MS.: 406 ( $M^+$ , 40), 327 ( $M^+ - HCOOH - CH_3 - H_2O$ , 100). - UV./VIS.: (Coleon C)-Chromophor, Diosphenol [2]. - IR.: Acylhydrochinon [2], Ester (1720  $cm^{-1}$ , Sch., CO). -  $^1H$ -NMR.: (Coleon C)-Seitenkette. - CD.: Absolute Konfiguration an C(10); Konfiguration an C(15) durch Vergleich der relevanten  $^1H$ -NMR.-Daten mit denjenigen von **1**<sup>5</sup>).



Neu ist die Anwesenheit einer Formoxygruppe (Abspaltung von HCOOH aus  $M^+$  im MS. und  $s$  bei 8,16 ppm im  $^1H$ -NMR.). Ihre *2a*-Stellung ergibt sich aus folgenden Argumenten: Die grosse Halbwertsbreite (18 Hz) des Oxymethinprotons H-C(2) legt dessen axiale Stellung nahe (vgl. jedoch [7]!), und das durch den «rabbit-ear»-Effekt tieffeld verschobene  $\beta$ -H-C(1)<sup>6</sup> erscheint bei ca. 3,8 ppm (!), muss also durch eine benachbarte *O*-Funktion zusätzlich entschirmt werden<sup>7</sup>). Die durch Mehrfachresonanzexperimente gesicherte Analyse der Spinsysteme in Ring A machen als Ort der *O*-Substitution nur C(2) möglich. Die  $\alpha$ -Konfiguration folgt aus PISS.-('pyridine induced solvent shifts') Experimenten (vgl. [7] [11]) an den Derivaten **5** und **6**: So zeigen  $^1H$ -NMR.-Aufnahmen in Pyridin- $d_5$  am *trans*-Diketon **5** keine Entschirmung der Methylgruppen an C(4) und C(10) (verglichen mit Coleon D), während im *cis*-Diketon **6**  $\alpha$ -H<sub>3</sub>C(18) durch die HO-Gruppe paramagnetisch verschoben wird (0,87 ppm in Aceton- $d_6$ <sup>8</sup>, 1,09 ppm in Pyridin- $d_5$ ).

d) *12 $\beta$ -O-Acetyl-coleon Z* (7)<sup>9</sup>: 20 mg, farblose Nadeln (aus Äther/Hexan), Smp. 164–168°;  $C_{24}H_{28}O_7$ . - MS.: 386 ( $M^+$ -Keten, 2), 368 ( $M^+ - HOAc$ , 7), 308 ( $M^+ - 2 HOAc$ , 50), 279 (100). - Die für Coleon Z benutzten Strukturargumente [1] [12] lassen sich auch auf die neue Verbindung anwenden (Spiro[cyclohexen-cyclopropan]dion, *s-cis*-Butadiensystem). Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR.-Spektren

4)  $^1H$ -NMR. in Aceton- $d_6$ .

5) Argumentenkatalog s. [3] und dort zit. Lit., insbesondere [8].

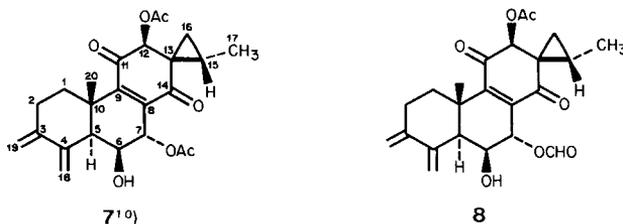
6) Zusammenstellung von Daten sowie Literaturhinweise s. [8] [9].

7) Vgl. analoge Befunde in den Parvifloronen D und F, usw. [10].

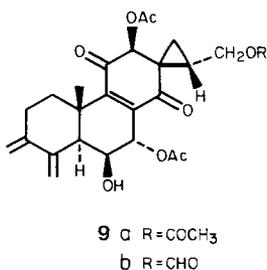
8) In vergleichbaren *cis*-Diketonen mit Steroid-Konformation des Ringes A absorbiert  $\alpha$ -H<sub>3</sub>C(18) ohne 1,3-diaxiale Wechselwirkung mit einer HO-Gruppe infolge des diamagnetischen Ringstromes des Aromaten bei 0,63 ppm (in Aceton- $d_6$ ), vgl. [4] [7].

9) In [1] provisorisch als «Mon-A» bezeichnet.

(s. exper. Teil) sind denjenigen von Coleon Z sehr ähnlich. Anders als Coleon Z besitzt **7** eine  $\beta$ -ständige *O*-Acetylgruppe an C(12):  $^1\text{H-NMR}$ . (Aceton- $d_6$ ): 0,96 ppm (*d*,  $J=6$  Hz, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,91 (*s*, 3 H,  $\text{AcO-C}(7)$ ); 2,12 (*s*, 3 H,  $\text{AcO-C}(12)$ ); 5,70 (*s*, 1 H,  $\alpha\text{-H-C}(12)$ )<sup>11)</sup>.



e) *12\beta*-*O*-Acetyl-7-*O*-formyl-7-*O*-desacetyl-coleon Z (**8**)<sup>12)</sup>: 12,5 mg, farblose Nadeln (aus Äther/Hexan), Smp. 158–160°;  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_7$ . - MS.: 414 ( $M^+$ , 3), 368 ( $M^+ - \text{HCOOH}$ , 13), 308 ( $M^+ - \text{HCOOH} - \text{HOAc}$ , 62), 279 (100). - Aus allen Spektren (s. exper. Teil) ergibt sich die sehr nahe Verwandtschaft mit **7**. Anstelle einer *O*-Acetylgruppe ist in **8** eine *O*-Formylgruppe anwesend (8,10 ppm, *s*, 1 H). Da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Aceton- $d_6$ ) die Acetylgruppe bei 1,91 ppm fehlt (vgl. Coleon Z [12] und **7**) und  $\beta\text{-H-C}(7)$  (5,83 ppm, *d*,  $^3J=2$  Hz, 1 H) als einziges Signal gegenüber **7** merklich verschoben ist (um 0,12 ppm *paramagnetisch*<sup>13)</sup>), muss die *O*-Formylgruppe an C(7) lokalisiert sein. Darüberhinaus zeigt ein Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **8** mit denjenigen von **7**, dass nur C(7) verschoben wird (um 0,8 ppm *diamagnetisch* (!) in **8**).



f) *17*-Acetoxy-*12\beta*-*O*-acetyl-coleon Z (**9a**) und *12\beta*-*O*-Acetyl-*17*-formoxy-coleon Z (**9b**)<sup>14)</sup>: 70 mg, farbloses, amorphes Pulver;  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_9$  (**9a**),  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_9$  (**9b**). - MS. (**9a**): 486 ( $M^+$ , 0,5), 426 ( $M^+ - \text{HOAc}$ , 5), 366 ( $M^+ - 2 \text{HOAc}$ , 67), 324 (366-Keten,

<sup>10)</sup> Willkürliche Numerierung für C(18) an C(4), C(19) an C(3), vgl. Verbindung **5b** in [12].

<sup>11)</sup> Argumentenkatalog für Spirocoleone s. [3]. Die dort aufgeführten Argumente gelten in leicht modifizierter Form auch für *12*-*O*-Acetylverbindungen; vgl. z. B. Verbindung **3b** in [12].

<sup>12)</sup> In [1] provisorisch als «Mon-B» bezeichnet.

<sup>13)</sup> Über analoge Verschiebungsdifferenzen an vergleichbaren Systemen s. [3].

<sup>14)</sup> In [1] provisorisch als «Mon-C» bezeichnet und als *12\beta*-*O*-Acetyl-/*12\beta*-*O*-Formylgemisch interpretiert. Nach neuen spektroskopischen Untersuchungen (vor allem  $^{13}\text{C-NMR}$ .) steht die Formoxygruppe an C(17) und nicht, wie in [1] noch angenommen, an C(12).

95). – MS. (**9b**): 472 ( $M^+$ , 0,5), 412 ( $M^+$  – HOAc, 5), 352 ( $M^+$  – 2 HOAc, 40), 306 ( $M^+$  – 2 HOAc – HCOOH, 69). – Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren (s. exper. Teil) sind denjenigen von **7** und **8** sehr ähnlich (*s-cis*-Butadien, usw.). Sie zeigen ein ca. (3:2)-Gemisch von **9a** und **9b**, das wir bisher nicht trennen konnten. Dieses tetracyclische Diterpen besitzt nur noch eine Methylgruppe, da auch C(17) oxydiert ist. Das neu auftretende *ABX*-System (H–C(15) und 2 H–C(17)) wurde durch entsprechende Mehrfachresonanzexperimente nachgewiesen, vgl. auch Verbindung **7** in [12].

Die Stellung der zusätzlichen Acetyl-(1,88 ppm, *s*, ca. 2 H) bzw. Formylgruppe (7,98 ppm, *s*, ca. 1/3 H) ergibt sich vor allem aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren. Sie zeigen 2*t* für C(17), wovon das weniger intensive diamagnetisch verschoben ist (vgl. die Diskussion von **8**), nämlich bei 61,7 (**9a**) und 61,2 ppm (**9b**). Die unterschiedliche chemische Verschiebung von  $\alpha$ -H–C(12) im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum (5,87 ppm, *s*, ca. 2/3 H, für **9a** und 5,84 ppm, *s*, ca. 1/3 H, für **9b**) ist somit nicht auf einen induktiven Effekt der *O*-Formylgruppe zurückzuführen.

*Bemerkungen.* *S. monostachys* scheint einen geringeren Gehalt an Diterpenen mit Abietan-Struktur zu besitzen als *S. sylvaticus* [12], so dass wir bisher nur sechs Verbindungen isolieren konnten<sup>15</sup>). Keine davon ist mit denen aus *S. sylvaticus* identisch. Dies belegt erneut den eindrucklichen Reichtum an Möglichkeiten zur Oxygenierung der Grundkörper, der den Pflanzen offensteht. Die hier und in [12] beschriebenen Verbindungen mit ihren zahlreichen funktionellen Gruppen sind so reaktionsfähig, dass sie wohl nur unter den in den Terpendrüsen herrschenden, besonderen Bedingungen in hoher Konzentration bestehen können. Es ist natürlich von Interesse, nach noch höher oxygenierten und dehydrierten abietanähnlichen Diterpenen zu suchen, um zu prüfen, wo die Grenze des zu erwartenden Zerfalls in Bruchstücke liegt. Dies bedingt nach allen Erfahrungen, die wir mit diesen Stoffen bis heute gesammelt haben, sehr rasche Trennverfahren, bei denen möglicherweise die bisher von uns meistens benützte milde Verteilung in epiphasische und hypophasische (polare) Stoffe vermieden werden muss.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.515-0.76) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; Herrn Prof. J. B. Harborne, University of Reading, danken wir für die Überlassung von Samen; Herrn J. D. Supthut, Leiter der Städtischen Sukkulentsammlung Zürich, für die Anzucht der Pflanzen. Den analytischen Abteilungen unseres Institutes danken wir für Verbrennungsanalysen, IR.- und Massenspektren, den Herren Dres. F. W. Wehrli, damals Varian AG, Zug, I. Kubo und I. Miura, Columbia University, New York, für  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren.

### Experimenteller Teil

**1. Vorbemerkungen.** Arbeitstechniken, Materialien, Geräte und Angabe von Spektraldaten wie in früheren Mitt. dieser Reihe, s. z.B. [9] [12]. Zuordnungen der  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren (Angabe der Multiplizitäten in  $^1\text{H}$ -«off-resonance» entkoppelten Spektren) mit Hilfe von Verschiebungsargumenten,  $J_{\text{red}}$ , qualitativer Abschätzung der Relaxationszeiten ( $T_1$ ) inkl. PRFT-(«partially relaxed Fourier transform») Spektren [13] sowie durch Vergleich mit bekannten Verbindungen und Derivaten.

<sup>15</sup>) Möglicherweise ist Pflanzenmaterial vom Originalstandort reichhaltiger an Inhaltsstoffen als das im Zürcher Klima aufgezoogene.

**2. Isolierung der Diterpene.** - Der Ätherextrakt von 200 g luftgetrockneten Blättern von *S. monostachys* (3mal je 45 Min. bei RT. extrahiert) wurde nach schonendem Eindampfen i.V. zwischen Hexan/Benzol 1:1 und 80proz. wässrigem Methanol verteilt. Eindampfen der Hypophase i.V. ergab 1 g rotbraunes Farbzhar, welches nach Chromatographie an 20 g *Sephadex* LH-20 mit Hexan/Methylenchlorid 1:3, Methylenchlorid und dann Methylenchlorid/Aceton 7:3 die Hauptfraktionen A-E lieferte; dabei enthielten A (27 mg) und E (108 mg) keine Diterpene. Chromatographie der Hauptfraktion B (367 mg) an Kieselgel mit Hexan/Methylenchlorid 3:7 gab die diterpen-haltigen Fraktionen B1 (17 mg) und B2 (25 mg). Mehrfache Nachreinigung von B1 an Kieselgel mit Benzol/Diisopropyläther 49:1 und Benzol/Chloroform 17:3 gab die Zonen B11 (4 mg) und unmittelbar dahinter B12 (5 mg). Aus B11 wurden nach Umkristallisation aus Äther/Hexan 2,5 mg **8** als farblose Nadeln erhalten, Smp. 158-160°. Analog wurden aus B12 4 mg **7** als farblose Nadeln isoliert, Smp. 164-168°. Rechromatographie der Fraktion B2 an Kieselgel mit Hexan/Aceton 47:3 gab 14 mg nicht trennbares Gemisch **9a/9b** als farbloses amorphes Pulver.

Chromatographie der Hauptfraktion C (90 mg) an Kieselgel mit Benzol/Diisopropyläther 49:1 gab eine diterpen-haltige, gelbe Zone (4 mg), woraus nach Umkristallisation aus Äther/Hexan 2 mg **2** erhalten wurden; gelbe Nadeln, Smp. 197-199° (Zers.). Chromatographie der Hauptfraktion D (146 mg) an Kieselgel mit Benzol, dann Benzol/Diisopropyläther 97:3 gab aus der die Säule am raschesten durchlaufenden, sehr schmalen gelben Zone (1 mg) nach Umkristallisation aus Äther/Hexan 0,5 mg **1**, gelbe Nadeln, Smp. 211° (Zers.). Aus der etwas polaren gelben Zone (28 mg) wurden nach Rechromatographie an Kieselgel mit Benzol/Äther 19:1 20 mg rohes **3** und daraus nach Umkristallisation aus Äther/Hexan 16 mg **3** als gelbe Nadeln isoliert, Smp. 182-185° (Zers.).

**3. Spektraldaten der isolierten Verbindungen.** - *2a-Formoxy-coleon C (3)*: UV./VIS. (Äthanol): 268 (4,07), 285 Sch. (3,83), 329 (3,67), 395-398 (3,90). - CD. (Dioxan,  $c=0,147$  mg/ml,  $d=5$  mm, RT.): 240(0), 270 (+7,87), 276 (+6,78), 283 (+7,20), 296(0), 304 (-4,94), 336 (-0,50), 390 (-2,18), 470(0). - IR. (KBr): 3400, 2940, 1720 Sch., 1690, 1618, 1596, 1450, 1420, 1374, 1339, 1280, 1262, 1220, 1209, 1117, 1060, 1045, 954, 907, 810, 778, 760, 658. - MS.: 406 ( $M^+$ , 40), 391 ( $M^+ - CH_3$ , 7), 388 ( $M^+ - H_2O$ , 2), 364 ( $M^+ - Keten$ , 12), 360 ( $M^+ - HCOOH$ , 19), 345 ( $M^+ - HCOOH - CH_3$ , 72), 327 ( $M^+ - HCOOH - CH_3 - H_2O$ , 100), 304 (18), 299 (13), 273 (24).

$C_{21}H_{26}O_8$  (406,41) Ber. C 62,06 H 6,45% Gef. C 61,85 H 6,58%

*12 $\beta$ -O-Acetyl-coleon Z (7)*: UV. (Äthanol): 231 (4,20). - CD. (Dioxan,  $c=0,204$  mg/ml,  $d=5$  und 1 mm, RT.): 221(0), 240 (+30,85), 279(0), 350 (-1,13), 420(0), ca. 450 (+0,17), 470(0). - IR. (KBr): 3535, 3090, 2985, 2930, 1760, 1742, 1704, 1674, 1636, 1597, 1438, 1370, 1319, 1220, 1189, 1145, 1096, 1083, 1068, 1022, 970, 927, 904, 887, 811. -  $^1H$ -NMR. (Aceton- $d_6$ ): 0,96 ( $d$ ,  $J=6$ , 3 H,  $H_3C(17)$ ); 1,36 ( $s$ , 3 H,  $H_3C(20)$ ); 1,91 ( $s$ , 3 H,  $AcO-C(7)$ ); 2,11 ( $s$ , 3 H,  $AcO-C(12)$ ); ca. 2,4 (br.  $s$ , und  $m$ , ca. 3 H,  $H-C(5)$ ,  $H_2C(2)$ ); ca. 2,85 (br.  $m$ ,  $w_{1/2} \approx 22$ , 1 H,  $\beta-H-C(1)$ ); 4,22 ( $m$ ,  $w_{1/2}=6$ , 1 H,  $\alpha-H-C(6)$ ); 4,70 und 4,97 (je  $t$ -artig,  $J=1,5$ , je 1 H,  $H_2C=C(3)$ ); 5,12 und 5,26 (je  $t$ -artig,  $J=1,5$ , je 1 H,  $H_2C=C(4)$ ); 5,70 ( $s$ , 1 H,  $\alpha-H-C(12)$ ); 5,71 ( $d$ ,  $J=2$ , 1 H,  $\beta-H-C(7)$ ). -  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 11,2 ( $qa$ , C(17)); 16,3 ( $t$ , C(16)); 19,9 und 20,4 (je  $qa$ , 2  $CH_3CO$ ); 20,9 ( $qa$  und  $d$ , C(20), C(15)); 30,0 ( $t$ , C(2)); 36,0 ( $s$ , C(13)); 37,2 ( $d \times d$ , C(1)); 39,4 ( $s$ , C(10)); 47,1 ( $d$ , C(5)); 67,1 ( $d$ , C(6)); 68,2 ( $d$ , C(7)); 74,9 ( $d$ , C(12)); 108,5 ( $t$ , C(19) $^{10}$ ); 109,1 ( $t$ , C(18) $^{10}$ ); 140,5 ( $s$ , C(8)); 146,9 ( $s$ , C(4)); 148,2 ( $s$ , C(3)); 155,4 ( $s$ , C(9)); 169,3 und 169,8 (je  $s$ , 2  $CH_3CO$ ); 193,7 ( $s$ , C(14)); 194,3 ( $s$ , C(11)). - MS.: 386 ( $M^+ - Keten$ , 2), 370(7), 368 ( $M^+ - HOAc$ , 7), 326 ( $M^+ - Keten - HOAc$ , 27), 308 ( $M^+ - 2 HOAc$ , 50), 293 (308- $CH_3$ , 73), 279 (100), 265 (85), 252 (32), 237 (29).

*12 $\beta$ -O-Acetyl-7-O-formyl-7-O-desacetyl-coleon Z (8)*: UV. (Äthanol): 231 (4,10). - CD. (Dioxan,  $c=0,247$  mg/ml,  $d=5$  und 1 mm, RT.): 222(0), 240 (+31,06), 296(0), 345 (-1,17), 440(0). - IR. (KBr): 3530, 3090, 2930, 1759, 1729, 1704, 1675, 1668, 1436, 1370, 1316, 1303, 1219, 1190, 1150, 1140, 1100, 1072, 1069, 1010, 950, 910, 896. -  $^1H$ -NMR. (Aceton- $d_6$ ): 0,97 ( $d$ ,  $J=6$ , 3 H,  $H_3C(17)$ ); 1,36 ( $s$ , 3 H,  $H_3C(20)$ ); 2,12 ( $s$ , 3 H,  $AcO-C(12)$ ); ca. 2,4 (br.  $s$  und br.  $m$ , ca. 3 H,  $H-C(5)$ ,  $H_2C(2)$ ); ca. 2,85 (br.  $m$ ,  $w_{1/2} \approx 22$ , 1 H,  $\beta-H-C(1)$ ); 4,26 ( $m$ ,  $w_{1/2}=6$ , 1 H,  $\alpha-H-C(6)$ ); 4,69 und 4,97 (je  $t$ -artig,  $J=1,5$ , je 1 H,  $H_2C=C(3)$ ); 5,12 und 5,26 (je  $t$ -artig,  $J=1,5$ , je 1 H,  $H_2C=C(4)$ ); 5,67 ( $s$ , 1 H,  $\alpha-H-C(12)$ ); 5,83 ( $d$ ,  $J=2$ , 1 H,  $\beta-H-C(7)$ ); 8,10 ( $s$ , 1 H,  $HC=O$ ). -  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 11,3 ( $qa$ , C(17)); 16,8 ( $t$ , C(16)); 19,9 und 20,5 (je  $qa$ , C(20),  $CH_3CO$ ); 21,5 ( $d$ , C(15)); 29,9 ( $t$ , C(2)); 35,8 ( $s$ , C(13)); 37,1 ( $d \times d$ , C(1)); 39,4 ( $s$ , C(10)); 46,9 ( $d$ , C(5)); 67,0 ( $d$ , C(6)); 67,4 ( $d$ , C(7)); 75,0 ( $d$ , C(12)); 108,9

(*t*, C(19)<sup>10</sup>); 109,1 (*t*, C(18)<sup>10</sup>); 139,4 (*s*, C(8)); 146,6 (*s*, C(4)); 147,8 (*s*, C(3)); 155,9 (*s*, C(9)); 159,8 (*d*, HC=O); 169,5 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 193,7 (*s*, C(14)); 194,3 (*s*, C(11)). - MS.: 414 (*M*<sup>+</sup>, 3), 372 (*M*<sup>+</sup>-Keten, 3), 368 (*M*<sup>+</sup>-HCOOH, 13), 353 (368-CH<sub>3</sub>, 6), 339 (7), 326 (*M*<sup>+</sup>-HCOOH-Keten, 18), 311 (326-CH<sub>3</sub>, 18), 308 (*M*<sup>+</sup>-HCOOH-HOAc, 62), 293 (308-CH<sub>3</sub>, 72), 279 (100), 265 (293-CO, 92).

17-Acetoxy-12β-O-acetyl-coleone Z (9a) und 12β-O-Acetyl-17-formoxy-coleone Z (9b): UV. (Äthanol): 235 (3,43). - CD. (Dioxan, *c*=0,170 mg/ml, *d*=5 mm, RT.): 225(0), 240 (+9,01), *ca.* 285(0), *ca.* 340 (-0,45), 425(0). - IR. (KBr): 3490, 3080, 2980, 2930, 2870, *ca.* 1780-1700 (mit Sch. bei 1760, 1754, 1745, 1725, 1720), 1680, 1638, 1600, 1436, 1370, 1219, 1189, 1088, 1024, 968, 900. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,01 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=5, <sup>3</sup>*J*≈9, 1 H, β-H-C(16)); 1,36 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,59 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=5, <sup>3</sup>*J*≈8, 1 H, α-H-C(16)); 1,89 (*s*, *ca.* 2 H, AcO-C(17) von 9a); 1,98 (*s*, 3 H, AcO-C(7)); *ca.* 2,0 (br. *m*, verdeckt, *ca.* 1 H, H-C(15)); 2,18 (*s*, 3 H, AcO-C(12)); 2,25 (*d*-artig, *J*≈1 und br. *m*, *ca.* 3 H, H-C(5), H<sub>2</sub>C(2)); *ca.* 2,8 (br. *m*, *w*<sub>1/2</sub>≈22, 1 H, β-H-C(1)); 3,59 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=12, <sup>3</sup>*J*≈10, 1 H, H-C(17)); 4,29 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=12, <sup>3</sup>*J*≈7, und *m*, *w*<sub>1/2</sub>≈7, 2 H, H-C(17), α-H-C(6)); 4,73 (*t*-artig, *J*=1,5, 1 H, H-C(19)<sup>10</sup>); 5,06 (*t*-artig, *J*=1,5, 2 H, H-C(18), H-C(19)<sup>10</sup>); 5,34 (*t*-artig, *J*=1,5, 1 H, H-C(18)); 5,74 (*d*, *J*=2, 1 H, β-H-C(7)); 5,76 (*s*, 1 H, α-H-C(12)); 7,84 (*s*, *ca.* 1/3 H, HC=O von 9b). - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,24 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=5, <sup>3</sup>*J*≈9, 1 H, β-H-C(16)); 1,36 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,64 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=5, <sup>3</sup>*J*≈8, 1 H, α-H-C(16)); 1,88 (*s*, *ca.* 2 H, AcO-C(17) von 9a); 1,90 (*s*, 3 H, AcO-C(7)); *ca.* 2,0 (br. *m*, verdeckt, *ca.* 1 H, H-C(15)); 2,14 (*s*, 3 H, AcO-C(12)); 2,40 (*d*-artig, *J*≈1, und br. *m*, *ca.* 3 H, H-C(5), H<sub>2</sub>C(2)); *ca.* 2,9 (br. *m*, *w*<sub>1/2</sub>≈22, 1 H, β-H-C(1)); 3,54 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=12, <sup>3</sup>*J*≈10, 1 H, H-C(17)); 4,20 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=12, <sup>3</sup>*J*≈7, und *m*, *w*<sub>1/2</sub>≈7, 2 H, H-C(17), α-H-C(6)); 4,70 und 4,99 (*t*-artig, *J*=1,5, je 1 H, H<sub>2</sub>C=C(3)); 5,13 und 5,27 (*t*-artig, *J*=1,5, je 1 H, H<sub>2</sub>C=C(4)); 5,69 (*d*, *J*=2,5, 1 H, β-H-C(7)); 5,84 (*s*, *ca.* 1/3 H, α-H-C(12) von 9b); 5,87 (*s*, *ca.* 2/3 H, α-H-C(12) von 9a); 7,98 (*s*, *ca.* 1/3 H, HC=O von 9b). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,1 (*t*, C(16)); 19,8, 20,4, 20,6 und 20,8 (je *qa*, C(20), 3 CH<sub>3</sub>CO); 23,4 (*d*, C(15)); 30,0 (*t*, C(2)); 34,8 (*s*, C(13)); 37,4 (*d* × *d*, C(1)); 39,6 (*s*, C(10)); 47,3 (*d*, C(5)); 61,2 (*t*, C(17) von 9b); 61,7 (*t*, C(17) von 9a); 67,1 (*d*, C(6)); 68,0 (*d*, C(7)); 74,0 (*d*, C(12)); 108,8 (*t*, C(19)<sup>10</sup>); 109,3 (*t*, C(18)<sup>10</sup>); 140,3 (*s*, C(8) von 9a); 140,35 (*s*, C(8) von 9b); 146,7 (*s*, C(4)); 148,0 (*s*, C(3)); 155,7 (*s*, C(9) von 9a); 155,75 (*s*, C(9) von 9b); 160,3 (*d*, HC=O von 9b); 169,1 und 169,9 (je *s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 170,2 (*s*, CH<sub>3</sub>CO von 9a); 192,6 (*s*, C(14)); 193,3 (*s*, C(11) oder C(14) von 9b); 193,6 (*s*, C(11) von 9a). - MS.: 486 (*M*<sub>a</sub><sup>+</sup>, 0,5), 472 (*M*<sub>b</sub><sup>+</sup>, 0,5), 426 (*M*<sub>a</sub><sup>+</sup>-HOAc, 5), 412 (*M*<sub>b</sub><sup>+</sup>-HOAc, 5), 411(5), 397 (412-CH<sub>3</sub>, 7), 384 (426-Keten, 9), 366 (*M*<sub>a</sub><sup>+</sup>-2 HOAc, 67), 352 (*M*<sub>b</sub><sup>+</sup>-2 HOAc, 40), 351 (366-CH<sub>3</sub>, 52), 337 (352-CH<sub>3</sub>, 95), 324 (366-Keten, 95), 309 (324-CH<sub>3</sub>, 90), 306 (*M*<sub>a</sub><sup>+</sup>-3 HOAc, oder *M*<sub>b</sub><sup>+</sup>-2 HOAc-HCOOH, 69), 278 (366-Keten-HCOOH, 100).

4. Derivate. - 2a-Formoxy-12-O-methyl-coleone C (4). Eine Lösung von 13 mg 3 in Äther wurde bei RT. mit ätherischer CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung versetzt, nach 30 Min. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Aceton 95:5 chromatographiert. Die gelbe Hauptzone ergab 7 mg Monomethyläther 4, gelbes amorphes Pulver; C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>. - UV./VIS. (Äthanol): 265 (4,08), 273 Sch. (3,92), 321 (3,74), 397 (3,86). - IR. (KBr): 3390, 2935, 1720, 1618, 1600, 1458, 1430, 1375, 1365, 1332, 1298, 1190, 1173, 1130, 1022, 992, 938, 815. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,33 (*d*, *J*=7, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,47 und 1,53 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(19)); 1,65 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,76 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=16, <sup>3</sup>*J*≈3, 1 H, β-H-C(3)); 2,49 (br. *d* × *d*, <sup>2</sup>*J*=16, <sup>3</sup>*J*≈8, α-H-C(3)); 3,50 (*qi*-artig, *M*-Teil, Linienabstand=7 Hz, 1 H, H-C(15)); 3,81 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>CO-C(12)); 4,2-3,6 (*m*, *AB*-Teil, <sup>2</sup>*J*=12, 2 H, H<sub>2</sub>C(16)); 5,54 (br. *qa*-artiges *m*, *w*<sub>1/2</sub>≈26, 1 H, β-H-C(2)); 8,14 (*s*, 1 H, HC=O); 12,80 (*s*, 1 H, HO-C(14)). - MS.: 420 (*M*<sup>+</sup>, 4), 405 (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, <1), 374 (*M*<sup>+</sup>-HCOOH, 2), 359 (374-CH<sub>3</sub>, 9), 341 (359-H<sub>2</sub>O, 5), 327(4), 287(3), 149(6), 145(4), 109(23), 90(25), 65(50), 46(100).

2a-Hydroxy-coleone D (5). Es wurden 16 mg 3 analog der Vorschrift in [7] verseift. Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Aceton 85:15 und Umkristallisation aus Aceton/Methylenchlorid lieferten 7,5 mg 5 als rote Nadeln (Smp. nicht bestimmbar, da die Verbindung sehr schnell zum Diosphenol umlagert); C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>. - UV./VIS. (Äther, qual.): 273, 325, 400. - <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-d<sub>6</sub>): 1,07 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,31 (2*d*, *J*=7, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,42 und 1,43 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(20)); 3,08 (*s*, 1 H, α-H-C(5)); 3,6-4,2 (br. *m*, *ca.* 5 H, β-H-C(1), β-H-C(2), H-C(15), H<sub>2</sub>C(16)); 13,60 (*s*, 1 H, HO-C(14)). - <sup>1</sup>H-NMR. (Pyridin-d<sub>5</sub>): 1,15 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,44 (2*d*, *J*=7, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 1,56 und 1,59 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(20)); 3,17 (*s*, α-H-C(5)); 3,9-4,7 (br. *m*, *ca.* 5 H, *s.* oben).

2a-Hydroxy-5β-coleone D (6). Analog [7] wurden 6 mg 5 isomerisiert. Es wurden direkt 4 mg 6 als rotes, amorphes Pulver erhalten; C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>. - UV./VIS. (Äther, qual.): 276, 339, 411. - <sup>1</sup>H-NMR.

(Aceton- $d_6$ ): 0,87 (s, 3 H,  $\alpha$ -H<sub>3</sub>C(18)); 0,89 (s, 3 H,  $\beta$ -H<sub>3</sub>C(19)); 1,28 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,29 (d,  $J=7$ , 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 2,50 (s, 1 H,  $\beta$ -H-C(5)); ca. 3,52 (br. m,  $^2J=13$ , 1 H,  $\beta$ -H-C(1)); 4,0-3,5 (m, 3 H, H-C(15), H<sub>2</sub>C(16)); 4,34 (m,  $w_{1/2}\approx 9$ , 1 H,  $\beta$ -H-C(2)); 14,16 (s, 1 H, HO-C(14)). -  $^1\text{H-NMR}$ . (Pyridin- $d_5$ ): 0,98 (s, 3 H,  $\beta$ -H<sub>3</sub>C(19)); 1,09 (s, 3 H,  $\alpha$ -H<sub>3</sub>C(18)(!)); 1,32 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,58 (d,  $J=7$ , H<sub>3</sub>C(17)); 2,59 (s, 1 H,  $\beta$ -H-C(5)); 3,75 (d-artiges m,  $^2J=15$ , 1 H,  $\beta$ -H-C(1)); 3,9-4,6 (m, 4 H,  $\beta$ -H-C(2), H-C(15), H<sub>2</sub>C(16)).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, Chem. Commun. 1977, 859.
- [2] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 54, 1606 (1971).
- [3] K. Grob, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 61, 871 (1978).
- [4] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 58, 1899 (1975).
- [5] H. P. Weber, T. J. Petcher, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 59, 1221 (1976).
- [6] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 56, 2534 (1973).
- [7] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 60, 1233 (1977).
- [8] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 60, 2770 (1977).
- [9] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 60, 2789 (1977).
- [10] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 61, 709 (1978).
- [11] P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, B. L. Mylari & E. Wenkert, J. Amer. chem. Soc. 90, 5480 (1968).
- [12] T. Miyase, F. Yoshizaki, N'Tanda Kabengele, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. 62, 2374 (1979).
- [13] K. Nakanishi, V. P. Gullo, I. Miura, T. R. Govindachari & N. Viswanathan, J. Amer. chem. Soc. 95, 6473 (1973) und dort zit. Lit.