

**217. 14-Hydroxytaxodion als Hauptditerpen in  
*Plectranthus grandidentatus* GÜRKE;  
Isolierung von sieben neuen dimeren Diterpenen aus *P. grandidentatus*,  
*P. myrianthus* BRIQ. und *Coleus carnosus* HASSK.:  
Strukturen der Grandidone  
A, 7-Epi-A, B, 7-Epi-B, C, D und 7-Epi-D**

von Masaaki Uchida, Toshio Miyase, Fumihiko Yoshizaki, Jost H. Bieri, Peter Rüedi  
und Conrad Hans Eugster

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

(12. VI. 81)

---

**Isolation of 14-Hydroxytaxodione from *Plectranthus grandidentatus* GÜRKE and of  
Seven New Dimeric Diterpenoids from *P. grandidentatus*, *P. myrianthus* and *Coleus carnosus*.  
Structures of Grandidone A, 7-Epi-A, B, 7-Epi-B, C, D and 7-Epi-D**

*Summary*

From the leaf-glands of the title plant the following abietane diterpenes have been isolated and their structures established by chemical, spectroscopical and X-ray methods: 14-hydroxytaxodione (**5**, 0,57%), new as a natural product, the already known coleons U (**6**, 0,17%) and V (**7**, 0,024%), and furthermore 7 novel dimeric compounds named *grandidones* (ca. 0,09%). Both grandidone A (**1a**) and 7-epigrandidone A (**1b**) as well as grandidone B (**2a**) and 7-epigrandidone B (**2b**) are C(7) acetals of 6,7-Dioxoroyleanone with catecholes such as coleon U ( $\rightarrow$  **1a**, **1b**) or coleon V ( $\rightarrow$  **2a**, **2b**). Based on the relative configuration at C(7) of **1a** which was established by X-ray analysis, the constitutions of **1b**, **2a** and **2b** were assigned by HPLC.- controlled interconversions. The unstable grandidone C (**3**) is a C(7)-C(7') linked *bis*-6-oxoroyleanone with C<sub>2</sub>-symmetry. Grandidone D (**4a**) and 7-epigrandidone D (**4b**) are spiro-dihydrofurans formed from **3** *via* a hypothetical *bis*(14-hydroxytaxodione) by intramolecular addition of HO-C(14) or HO-C(14') to C(7') or C(7). The relative configuration of **4a** was established by X-ray analysis of its diacetate **4c**. The absolute configuration of all dimers was established by the partial syntheses from 14-hydroxytaxodion (**5**) (entirely described in the following communication).

---

**1. Isolierung.** – *Plectranthus grandidentatus*<sup>1)</sup> ist sehr reich an roten Blattdrüsen, die aus 8 rosettenförmig angeordneten Einzeldrüsen zusammengesetzt sind. Die übliche Extraktion und Aufarbeitung<sup>2)</sup> ergab aus den polaren, hypophysischen Anteilen goldgelbe Kristalle, Smp. 190–191° (Zers.) in 0,57% Ausbeute<sup>3)</sup>. Diese Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem partialsynthetisch hergestellten 14-Hydroxytaxodion (**5**) [1a]. Ein beträchtlicher Anteil liess sich ohne chromatographische Vortrennung direkt auskristallisieren.

Die verbleibenden Mutterlaugen (3%) boten zunächst wegen ihrer komplexen Zusammensetzung, wegen untypischen Farbreaktionen, zusammengesetzten Chromophoren und teilweise epiphasischem Verhalten wenig Anreiz zur weiteren Bearbeitung. Als erkannt wurde, dass im wesentlichen solche Diterpene vorlagen, die ähnliche Eigenschaften aufwiesen wie die strukturell noch ungeklärten Dimeren aus *P. myrianthus* [2], *C. carnosus* [3] und der aus 14-Hydroxytaxodion spontan gebildeten Dimeren [1a], wurden umfangreiche Trennversuche ausgeführt, die schliesslich zur Entdeckung und Reinherstellung von 7 neuen dimeren Diterpenen geführt haben. Wir nennen diese biogenetisch einander nah verwandten Verbindungen *Grandidone*. Die roten Blattdrüsen von *P. grandidentatus* enthalten Grandidon A (**1a**) und 7-Epigrandidon A (**1b**)<sup>4)</sup> (Verhältnis *ca.* 10 : 1<sup>5)</sup>, Grandidon B (**2a**) und 7-*epi*-Grandidon B (**2b**)<sup>4)</sup> (Verhältnis *ca.* 2 : 1<sup>5)</sup>, Grandidon C (**3**) sowie Grandidon D (**4a**) und 7-Epigrandidon D (**4b**)<sup>4)</sup> (Verhältnis *ca.* 1 : 1<sup>6)</sup>. Daneben wurden Coleon U (**6**; 0,17%) [2][3] und Coleon V (**7**; 0,024%) [2][3] isoliert.

Das tiefrote Dimer aus Fraktion «A» vom Smp. 281,5–283° (Zers.) aus *P. myrianthus* [2] erwies sich als Grandidon A (**1a**), und das orange Dimer «PC-N» vom Smp. 212,9–215° (Zers.) aus *C. carnosus* [3] als ein *ca.* (1 : 1)-Gemisch von Grandidon B (**2a**) und 7-Epigrandidon B (**2b**).

Die sich beim Stehenlassen einer Lösung von 14-Hydroxytaxodion (**5**) in Chloroform bildenden Dimeren erwiesen sich als Gemisch von Grandidon C (**3**), Grandidon D (**4a**) und 7-Epigrandidon D (**4b**). Die Schmelzpunkte und Zusammensetzung der Epimerengemische **1a/1b** bzw. **2a/2b** variierten in beträchtlichem Mass. Nachfolgend leiten wir die Strukturen der einzelnen Grandidone her.

1) Herkunft Südafrika; Stecklinge verdanken wir Prof. J. P. Brenan, Royal Botanical Gardens, Kew (11. 3. 1975); Accessionsnummer 411-67, L. E. Codd 8621. Die Vermehrung erfolgte im Sommer 1976 und 1977 in der Nähe von Zürich.

2) Vgl. exper. Teil.

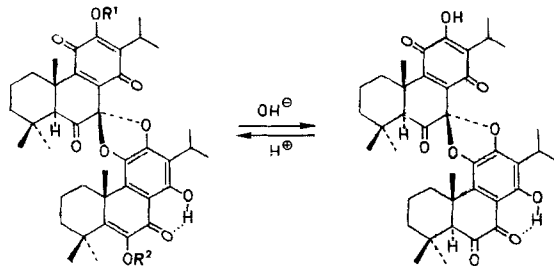
3) Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Reinsubstanz aus lufttrockenem Blattmaterial.

4) Die Bezeichnung *epi* bedeutet jeweils (7*R*)-Konfiguration.

5) Bestimmt durch HPLC., (vgl. Fig. 7 unten).

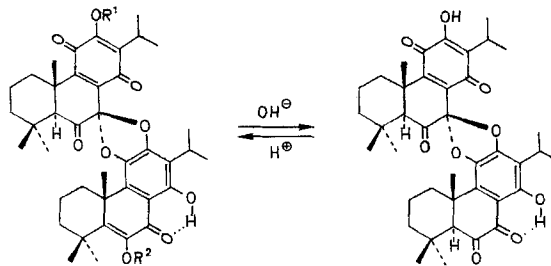
6) Der Gehalt an Grandidonen beträgt total *ca.* 0,09%.

Scheme 1



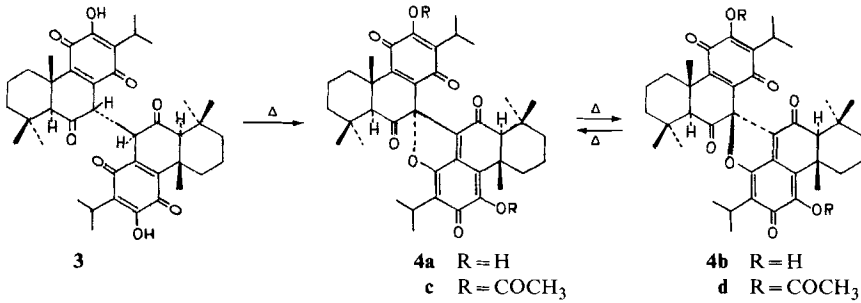
- 1a**  $R^1 = R^2 = H$   
**c**  $R^1 = CH_3, R^2 = H$   
**d**  $R^1 = COCH_3, R^2 = H$   
**e**  $R^1 = H, R^2 = COCH_3$   
**f**  $R^1 = R^2 = COCH_3$

**2a**



- 1b**  $R^1 = R^2 = H$   
**g**  $R^1 = CH_3, R^2 = H$   
**h**  $R^1 = H, R^2 = COCH_3$   
**i**  $R^1 = R^2 = COCH_3$

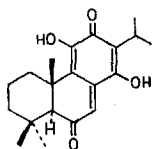
**2b**



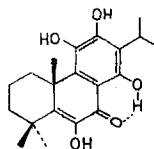
**3**

**4a**  $R = H$   
**c**  $R = COCH_3$

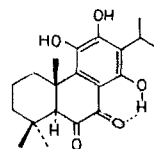
**4b**  $R = H$   
**d**  $R = COCH_3$



**5**



**6**



**7**

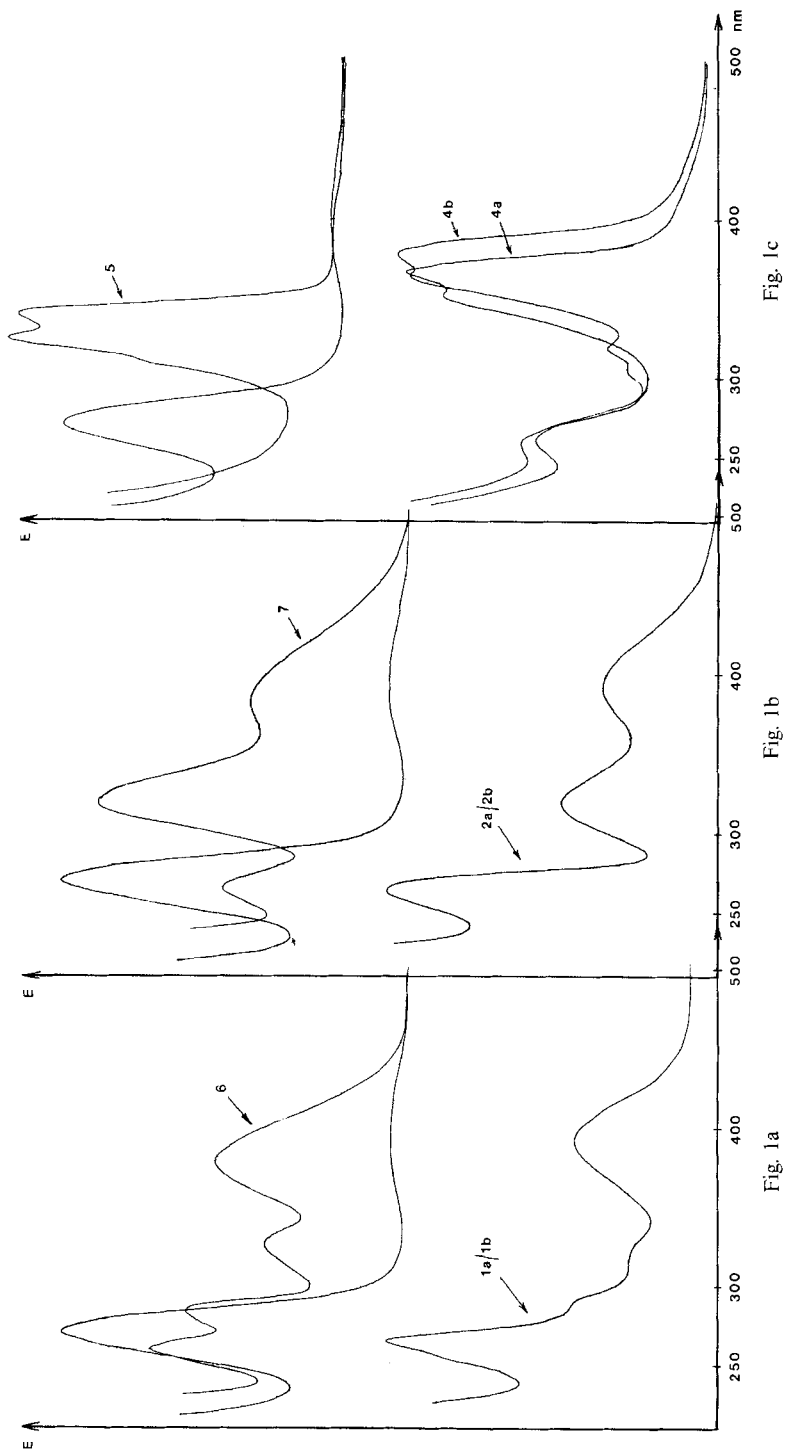


Fig. 1. UV-VIS-Spektren der zusammengesetzten chromophoren Systeme der Grandidone (qualitativ, in Äther)

1a: Royleanon + Diosphenol (Coleon U (6)) → Grandidon A/7-Epigrandidon A (1a/1b)

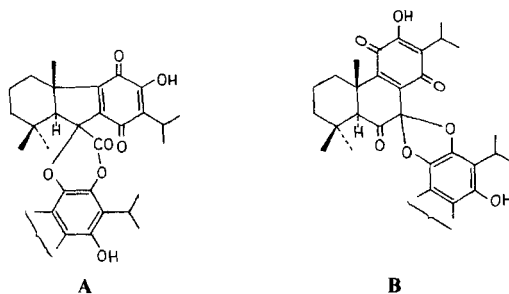
1b: Royleanon + Diketon (Coleon V (7)) → Grandidon B/7-Epigrandidon B (2a/2b)

1c: Royleanon + 14-Hydroxytaxodion (5) → Grandidon D (4a/4b)

**2. Grandidon A (1a).** – Aus gelbgrünen Lösungen in Äther, Toluol etc. bilden sich tiefrote Kristalle,  $C_{40}H_{48}O_9$  ( $M^+$  672), Smp. 281,5–283° (Zers.) Auf DC. ( $SiO_2$ ) verhält sich die Verbindung im Vergleich mit unseren bisher isolierten Coleonen und Royleanonon sehr unpolar, die Flecken sind schmutzig-grünlich, nach Bedampfen mit  $NH_3$  bräunlichviolett. Dies und das Reduktionsverhalten legen ein Hydroxy-1,4-benzochinon nahe. Dies ist im UV./VIS. nicht unmittelbar zu erkennen, da ein zusammengesetzter Chromophor vorliegt (s. Fig. 1a). NMR.- und Massenspektren bewiesen, dass Grandidon A (1a) ein Dimer ist: Die Methylsignale lassen auf ein Abietan-Derivat schliessen; aus dem Auftreten der Signale ( $CDCl_3$ ) bei 2,99 (s, 1 H, H-C(5)) und 13,35 ppm (s, 1 H, chelierte HO-C(14')) schlossen wir auf das Vorliegen eines Dimeren, gebildet aus einem Royleanon und einem Diosphenol. In Übereinstimmung damit liess sich mit Diazomethan der Monomethyläther **1c** ( $CH_3O$ -C(12)), mit Acetanhydrid/Natriumacetat 12-*O*-Acetylgrandidon A (**1d**; rote Nadeln,  $C_{42}H_{50}O_{10}$  ( $M^+$  714), Smp. 242–244° (Zers.)) und mit Acetanhydrid/Pyridin das 6',12-Di-*O*-Acetylgrandidon A (**1f**; roter Lack,  $C_{44}H_{52}O_{11}$  ( $M^+$  756)) herstellen.

Wegen der ausgeprägten IR.-Bande von **1a** bei  $1753\text{ cm}^{-1}$  (KBr) vermuteten wir, dass ein 6gliedriges Phenol-lacton vom Typus A vorliegt<sup>7)</sup> (s. Schema 2). Die  $\alpha$ -Oxo-Acetalstruktur **B** wurde durch das Signal bei 106,4 ppm (s im unentkoppelten  $^{13}C$ -NMR.-Spektrum) nahegelegt, doch waren uns keine Spektraldaten von Monoacetalen von 1,2-Cyclohexandionen bekannt, auch blieben säurekatalysierte Acetal-spaltungen unter sehr verschiedenen Bedingungen erfolglos. Der Strukturbeweis ergab sich aus der nachstehend beschriebenen Röntgen-Strukturanalyse von **1a** (s. Fig. 2–4 sowie Tab. 1 und 2). Der Beweis für die absolute Konfiguration im Sinne von **1a** folgt aus der Partialsynthese<sup>8)</sup>.

Schema 2



7) Phenol-lacton **A** wäre das Produkt einer Benzilsäure-Umlagerung an einem 6,7-Dioxocoleon, z. B. Coleon V (7) [2] [3]. Diese an und für sich plausible Reaktion konnten wir bisher *in vitro* nicht verwirklichen.

8) Vgl. die nachfolgende Mitteilung [1b].

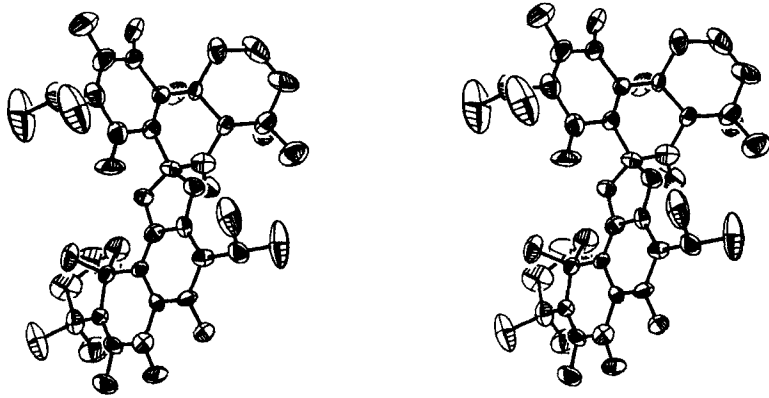


Fig. 2. Stereoprojektion von Grandidon A (1a)

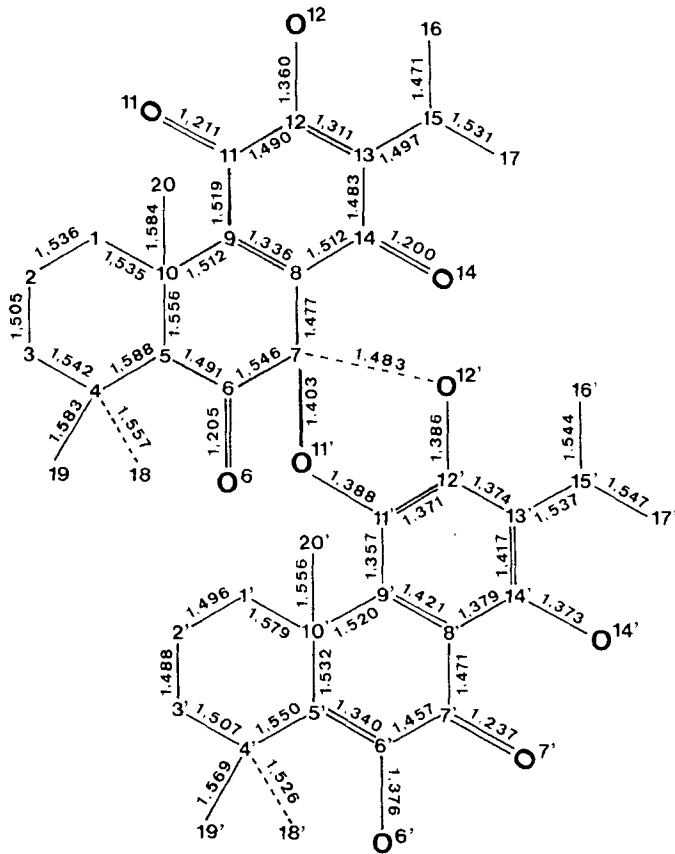


Fig. 3. Bindungslängen (Å) von Grandidon A (1a)

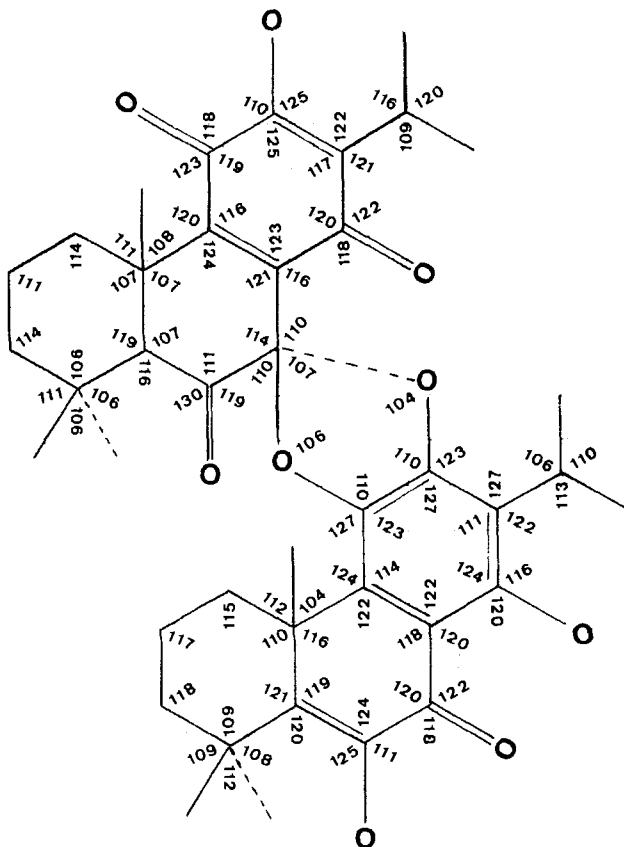


Fig. 4. Wichtigste Bindungswinkel (Grad) von Grandidon A (**1a**)

*Kristallographische Daten.* Grandidon A (**1a**),  $C_{40}H_{48}O_9$ , Mol.-Gew. 672,44, kristallisiert aus Äther in tiefroten prismatischen Kristallen mit orthorhombischer Symmetrie, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ; Zelldimensionen  $a=10,08$  (0,01),  $b=17,83$  (0,03),  $c=18,69$  (0,02) Å,  $V=3599$  Å<sup>3</sup>,  $Z=8$ , Dichte (berechnet) = 1,24 g/cm<sup>3</sup>.

*Diffraktometerdaten, Strukturanalyse und Verfeinerung.* Mit einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisautodiffraktometer wurden 3590 symmetrieeunabhängige Reflexe im  $\omega$ -scan-Modus bei ca. 18°C gemessen ( $2\theta_{\max}$  50°, Strahlung MoK $\alpha$ ). Die Intensitäten wurden den üblichen Korrekturen unterzogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Phasenbestimmung wurde mit Hilfe direkter Methoden und Tangensformelverfeinerung durchgeführt unter Verwendung des Computer-Programms MULTAN [4]. Alle Atome, mit Ausnahme der H-Atome, wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome, die durch Differenz-Fourier-Rechnungen lokalisiert werden konnten, wurden in die Strukturfaktorberechnung mit einem isotropen Temperaturfaktor ( $B=6$  Å<sup>2</sup>) miteinbezogen, jedoch nicht verfeinert. Der letzte Zyklus der «Kleinste-Quadrate-Verfeinerung» mit ungeblockter Matrix, bei dem 2214 Reflexe mit  $I > 1,96\sigma(I)$  entsprechend ihrem Gewicht  $w = \sigma^{-2}(F)$  berücksichtigt wurden, ergab  $R=0,078$ . Die Standardabweichungen der (C-C)- und (C-O)-Bindungslängen liegen zwischen 0,010 und 0,023 Å, die der (C-C-C)-, (C-C-O)- und (O-C-O)-Bindungswinkel zwischen 0,6 und 1,30°. Die den Strukturdaten zugrundegelegte Konfiguration war willkürlich.

Tabelle 1. Koordinaten der Atome von **1a** (Standardabweichungen  $\times 10000$ )

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C(1)	-0,07650 (9)	0,30214 (5)	0,09071 (5)	C(1')	0,23066 (10)	0,69427 (6)	0,06566 (5)
C(2)	0,02073 (11)	0,24017 (6)	0,08067 (7)	C(2')	0,27302 (16)	0,73812 (9)	0,00194 (7)
C(3)	0,12242 (12)	0,24643 (6)	0,13541 (6)	C(3')	0,26436 (13)	0,82129 (9)	0,00611 (6)
C(4)	-0,07650 (9)	0,30214 (5)	0,09071 (5)	C(4')	0,31548 (10)	0,85940 (7)	0,07172 (5)
C(5)	0,09146 (8)	0,38474 (5)	0,13782 (5)	C(5')	0,29056 (8)	0,80949 (5)	0,13804 (5)
C(6)	0,13881 (9)	0,46323 (5)	0,13557 (5)	C(6')	0,34266 (9)	0,82598 (5)	0,20118 (6)
C(7)	0,04382 (9)	0,51874 (5)	0,16753 (5)	C(7')	0,33139 (9)	0,78017 (5)	0,26541 (5)
C(8)	-0,08663 (8)	0,49834 (5)	0,15384 (5)	C(8')	0,26159 (8)	0,70939 (5)	0,26310 (4)
C(9)	-0,11545 (8)	0,43856 (5)	0,11407 (5)	C(9')	0,20132 (8)	0,69064 (5)	0,19793 (5)
C(10)	0,02268 (8)	0,38170 (5)	0,08710 (5)	C(10')	0,20068 (8)	0,74318 (5)	0,13389 (5)
C(11)	-0,24976 (9)	0,43366 (6)	0,09040 (5)	C(11')	0,14094 (8)	0,62391 (5)	0,19943 (5)
C(12)	-0,34272 (9)	0,48309 (6)	0,12572 (6)	C(12')	0,13864 (9)	0,57903 (5)	0,25896 (5)
C(13)	-0,31583 (10)	0,53800 (5)	0,16968 (6)	C(13')	0,19319 (8)	0,59396 (5)	0,32380 (5)
C(14)	-0,18255 (10)	0,55153 (6)	0,18382 (5)	C(14')	0,25753 (8)	0,66318 (5)	0,32219 (5)
C(15)	0,41320 (11)	0,58728 (6)	0,20191 (7)	C(15')	0,19046 (11)	0,54378 (6)	0,39060 (5)
C(16)	-0,42347 (15)	0,58563 (7)	0,28034 (8)	C(16')	0,05826 (15)	0,51650 (7)	0,40907 (8)
C(17)	-0,41649 (19)	0,66204 (10)	0,16174 (10)	C(17')	0,27358 (13)	0,47565 (8)	0,37357 (7)
C(18)	0,27737 (9)	0,32366 (6)	0,06501 (6)	C(18')	0,25178 (14)	0,93529 (6)	0,07964 (7)
C(19)	0,28160 (13)	0,33175 (10)	0,19887 (5)	C(19')	0,45887 (10)	0,86817 (7)	0,06133 (6)
C(20)	0,01088 (10)	0,40344 (8)	0,00725 (5)	C(20')	0,06683 (11)	0,77535 (6)	0,13247 (7)
O(6)	0,23372 (7)	0,48732 (5)	0,11066 (4)	O(6')	0,41724 (6)	0,88710 (3)	0,21374 (3)
O(11)	-0,28443 (6)	0,39238 (4)	0,04305 (4)	O(7')	0,38311 (6)	0,80202 (4)	0,32066 (3)
O(12)	-0,45936 (6)	0,46361 (5)	0,10565 (4)	O(11')	0,07160 (6)	0,59186 (3)	0,14492 (3)
O(14)	-0,14690 (7)	0,60262 (4)	0,22019 (4)	O(12')	0,07115 (5)	0,51451 (3)	0,24520 (3)
				O(14')	0,31661 (6)	0,68324 (3)	0,38438 (3)

**3. 7-Epigrandidon A (1b).** – Roter Lack,  $C_{40}H_{48}O_9$  ( $M^+$  672). Die Lösungen von **1b** sind gelbgrün und Farbe und Farbreaktion auf DC. ( $SiO_2$ ) identisch mit denjenigen von **1a**. Ebenso zeigen die UV./VIS.-, IR.- $^{13}C$ -NMR.-<sup>9)</sup> und Massenspektren keine nennenswerten Unterschiede zu **1a**. Die Verbindung **1b** ist aber in den  $^1H$ -NMR.- (s. Fig. 5) und CD.-Spektren (s. Fig. 6a) davon deutlich verschieden und verhält sich in HPLC. (s. Fig. 7) etwas polarer als **1a**. Hervorzuheben sind im  $^1H$ -NMR.-Spektrum (Benzol- $d_6$ ) von **1b** die starke Tieffeldverschiebung der Signale der Isopropylgruppe am Aromaten und die ausgeprägte Nichtäquivalenz der Methylgruppen dieses Isopropylrests (je  $d$  mit  $^3J=7$  Hz, bei 1,50 und 1,63 ppm, je 3 H;  $qi$  mit  $^3J=7$  Hz bei 3,84 ppm, 1 H; Entkopplung von H-C(15') gibt je ein  $s$ !). Bei der neuen Verbindung muss es sich um das C(7)-Epimere von **1a** handeln, um 7-Epigrandidon A (**1b**). Der Beweis erfolgte durch die Partialsynthese<sup>8)</sup> sowie durch die nachstehend beschriebene basenkatalysierte Tautomerisierung zu 7-Epigrandidon B (**2b**).

**4. Grandidon B (2a).** – Hellorange Nadeln aus Äther/Hexan,  $C_{40}H_{48}O_9$  ( $M^+$  672), Smp. 292–293° (Zers.). Die reine Verbindung ist auf DC. ( $SiO_2$ ) grünstichig orange und wird mit  $NH_3$ -Dampf bräunlich. Nach UV./VIS.-Spektren liegt wiederum ein zusammengesetzter Chromophor vor (s. Fig. 1b), wobei nach Subtraktion des Royleanon-Anteils die Absorptionskurve eines Abietan-6,7-dions (vgl. [2] [5]) resultiert.

<sup>9)</sup> Gegenüber **1a** ist einzig das Signal von C(8) um ca. 2 ppm diamagnetisch verschoben.



Tabelle 2. Anisotrope Temperaturfaktoren von 1a (Standardabweichungen  $\times 100$ )

$$T = \exp\left[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2 B_{12}hka^*b^* + 2 B_{13}hla^*c^* + 2 B_{23}klb^*c^*)\right]$$

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
C(1)	3,53 (52)	3,62 (50)	7,67 (68)	-0,89 (46)	0,88 (49)	-1,00 (48)
C(2)	5,34 (67)	3,67 (56)	10,14 (85)	-0,09 (51)	2,00 (66)	-1,40 (58)
C(3)	7,96 (81)	4,02 (58)	6,66 (70)	2,79 (59)	2,64 (67)	0,54 (51)
C(4)	4,73 (59)	5,60 (62)	5,18 (59)	0,77 (54)	0,15 (53)	1,06 (52)
C(5)	3,10 (48)	2,78 (42)	3,00 (44)	0,36 (37)	-0,69 (39)	0,02 (35)
C(6)	3,58 (51)	4,28 (54)	4,10 (52)	0,06 (45)	-0,21 (45)	-1,43 (42)
C(7)	3,89 (52)	2,63 (45)	3,48 (47)	-0,94 (41)	-0,64 (39)	-1,70 (39)
C(8)	2,84 (46)	3,37 (47)	3,86 (48)	-0,29 (40)	0,21 (38)	-1,09 (38)
C(9)	1,56 (40)	3,74 (47)	3,44 (46)	-0,77 (37)	0,43 (34)	0,14 (39)
C(10)	3,17 (49)	2,67 (46)	4,58 (51)	-0,49 (39)	0,14 (42)	-0,48 (39)
C(11)	3,48 (51)	4,35 (55)	3,88 (51)	-1,38 (49)	-0,49 (45)	0,43 (44)
C(12)	3,00 (52)	4,53 (55)	6,04 (63)	0,72 (51)	1,21 (49)	1,66 (52)
C(13)	4,20 (59)	3,09 (51)	5,53 (61)	-0,44 (46)	0,64 (49)	0,15 (43)
C(14)	4,10 (59)	3,11 (51)	4,96 (59)	0,66 (47)	-0,63 (47)	-0,45 (43)
C(15)	8,13 (83)	5,40 (65)	7,78 (79)	5,42 (64)	1,17 (66)	1,14 (63)
C(16)	15,89 (130)	8,63 (86)	10,77 (105)	6,54 (95)	9,17 (99)	4,54 (83)
C(17)	20,07 (190)	10,56 (129)	17,76 (164)	12,14 (128)	12,85 (139)	8,36 (122)
C(18)	3,94 (55)	7,22 (70)	5,29 (56)	1,08 (54)	1,70 (46)	-0,54 (52)
C(19)	6,98 (85)	12,24 (110)	3,83 (60)	3,13 (84)	-0,45 (62)	0,14 (75)
C(20)	4,27 (65)	8,13 (69)	1,97 (44)	0,78 (57)	0,37 (41)	0,04 (50)
O(6)	3,95 (39)	7,85 (52)	11,04 (62)	-1,38 (38)	2,48 (40)	-2,02 (48)
O(11)	3,90 (37)	6,09 (43)	6,08 (41)	-0,97 (32)	-0,80 (31)	-0,98 (34)
O(12)	2,24 (35)	10,07 (55)	10,98 (56)	0,53 (38)	-1,43 (36)	-1,46 (48)
O(14)	5,54 (42)	4,60 (39)	7,70 (47)	0,28 (35)	0,36 (38)	-2,32 (35)
C(1')	6,20 (65)	5,98 (61)	3,00 (46)	-2,02 (55)	-0,05 (46)	-0,60 (44)
C(2')	17,99 (148)	10,48 (101)	4,37 (59)	-7,59 (109)	1,98 (85)	-0,77 (72)
C(3')	10,66 (99)	12,14 (109)	4,52 (65)	-6,26 (94)	-1,56 (67)	3,04 (76)
C(4')	5,41 (65)	7,88 (75)	2,95 (50)	-1,45 (60)	-0,49 (48)	1,15 (50)
C(5')	3,12 (47)	3,63 (47)	3,62 (48)	-0,02 (41)	0,41 (40)	0,55 (41)
C(6')	3,30 (49)	2,75 (46)	5,08 (56)	-0,83 (43)	0,76 (43)	0,29 (44)
C(7')	3,14 (49)	5,05 (55)	3,00 (46)	-0,11 (44)	0,03 (42)	-0,95 (43)
C(8')	2,88 (42)	2,19 (39)	2,57 (39)	-0,18 (36)	-0,49 (36)	-0,34 (34)
C(9')	2,64 (46)	3,37 (47)	3,59 (49)	0,16 (40)	0,00 (38)	0,49 (39)
C(10')	2,97 (48)	4,23 (49)	3,20 (48)	-0,07 (41)	-0,69 (41)	0,32 (40)
C(11')	2,78 (46)	3,84 (48)	2,62 (45)	-0,22 (41)	-0,59 (38)	0,15 (40)
C(12')	3,59 (48)	3,29 (45)	2,90 (46)	-0,25 (40)	-0,23 (39)	-0,22 (40)
C(13')	2,94 (46)	3,79 (49)	2,99 (45)	0,43 (42)	0,16 (39)	-0,61 (40)
C(14')	2,32 (44)	4,31 (51)	2,94 (44)	0,06 (42)	-0,17 (38)	0,00 (41)
C(15')	7,04 (69)	5,03 (59)	3,89 (53)	-0,45 (60)	-0,27 (51)	1,48 (46)
C(16')	5,64 (82)	6,40 (96)	9,06 (97)	0,35 (79)	3,78 (67)	2,13 (79)
C(17')	8,66 (89)	7,98 (84)	8,64 (87)	3,71 (71)	1,57 (70)	5,70 (71)
C(18')	12,55 (106)	3,68 (58)	11,70 (105)	3,17 (71)	2,48 (86)	3,44 (64)
C(19')	3,86 (61)	9,74 (82)	7,66 (69)	-2,13 (60)	2,10 (57)	1,02 (65)
C(20')	3,65 (58)	5,65 (69)	10,05 (91)	-1,04 (51)	-2,85 (63)	4,51 (65)
O(6')	6,35 (43)	4,48 (35)	5,63 (38)	-2,39 (35)	0,19 (34)	0,32 (30)
O(7')	5,59 (40)	5,51 (39)	3,60 (33)	-2,17 (33)	-0,84 (30)	-0,49 (30)
O(11')	4,41 (35)	3,55 (31)	3,51 (31)	-1,30 (28)	-1,10 (28)	-0,09 (27)
O(12')	4,56 (33)	3,34 (29)	3,65 (30)	-0,90 (28)	-0,28 (28)	0,29 (26)
O(14')	4,69 (35)	4,62 (32)	3,05 (30)	-0,57 (31)	-1,19 (27)	-0,45 (27)

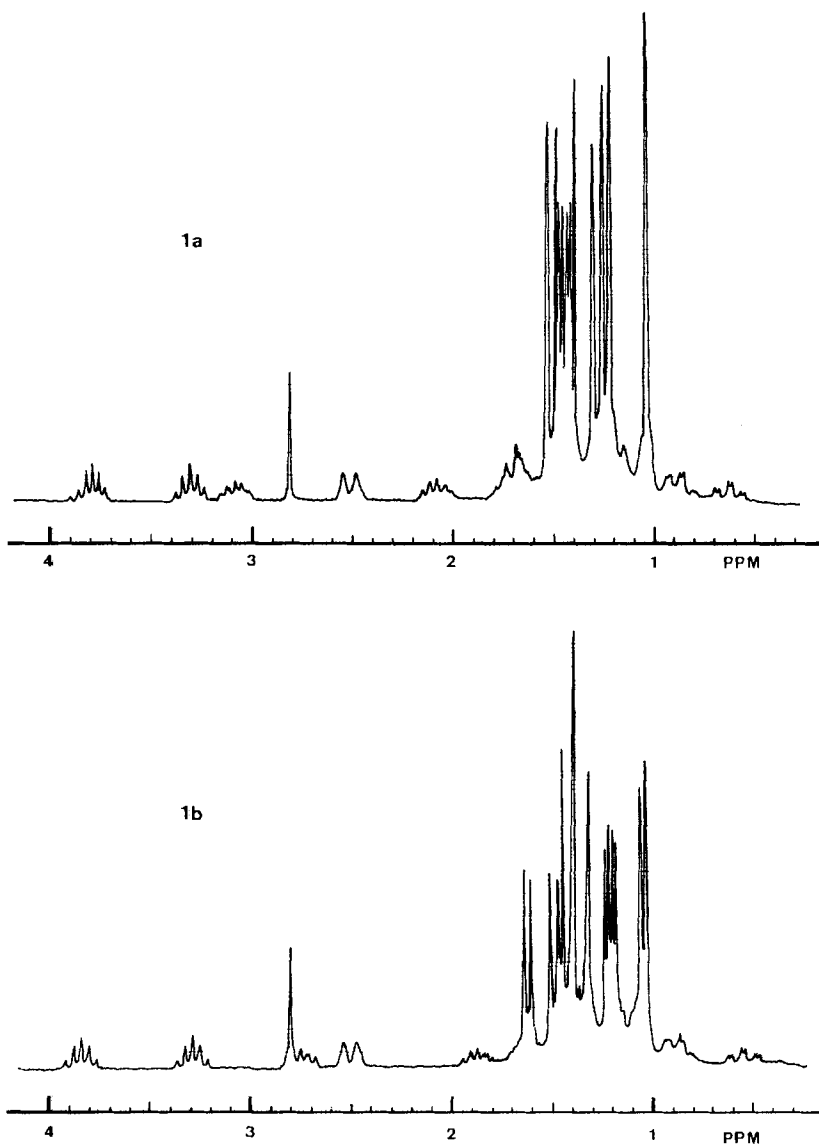


Fig. 5. Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren (200 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>) von Grandidon A (**1a**) und 7-Epigrandidon A (**1b**)

Dies wird durch die IR.-Bande (KBr) bei 1727 cm<sup>-1</sup> (vgl. [2] [5]) und die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) bestätigt (*s.* bei 1,06 ppm, 3 H, H<sub>3</sub>C(18′); je *s* bei 2,95 und 2,99 ppm, je 1 H, H-C(5) und H-C(5′)). Die beiden C<sub>20</sub>-Einheiten sind wie in **1a** und **1b** über eine Acetalgruppierung miteinander verknüpft (IR. (KBr): 1754 cm<sup>-1</sup>). Der Strukturbeweis erfolgte durch säurekatalysierte Überführung [5] von **2a** in das kristalline Grandidon A (**1a**) (*s.* Fig. 7 und exper. Teil).

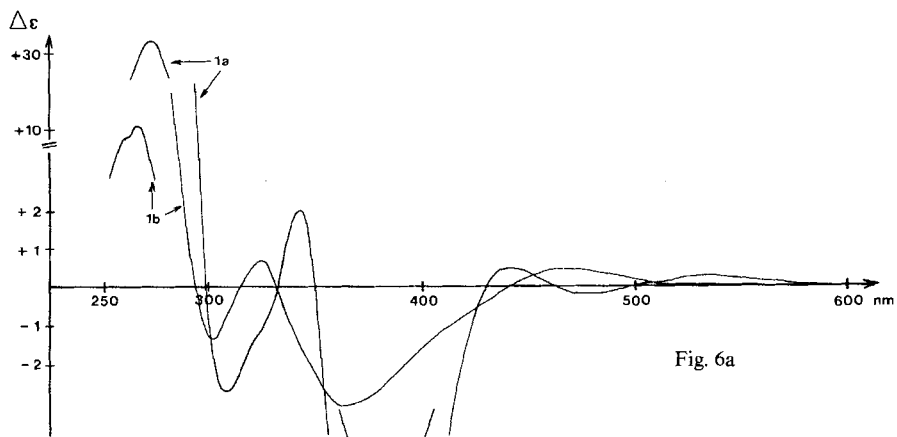


Fig. 6a

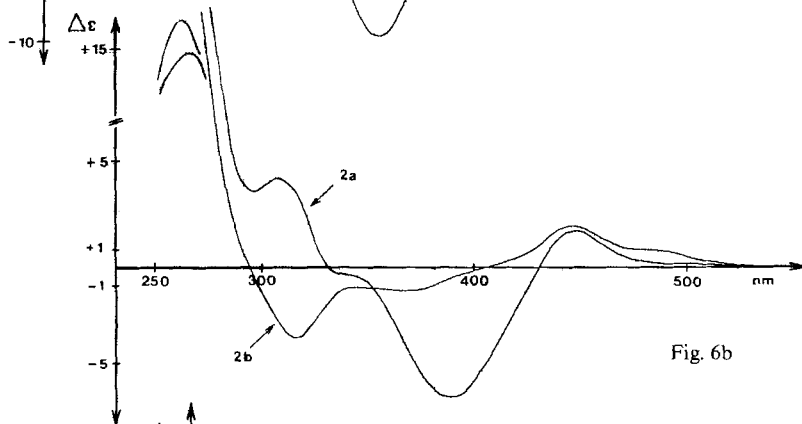


Fig. 6b

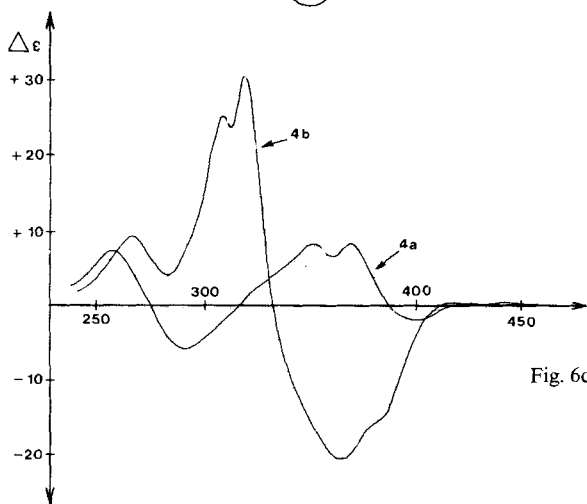


Fig. 6c

Fig. 6. Vergleich der CD-Spektren der epimeren Grandidone A (Fig. 6a), B (Fig. 6b) und D (Fig. 6c) in Dioxan)

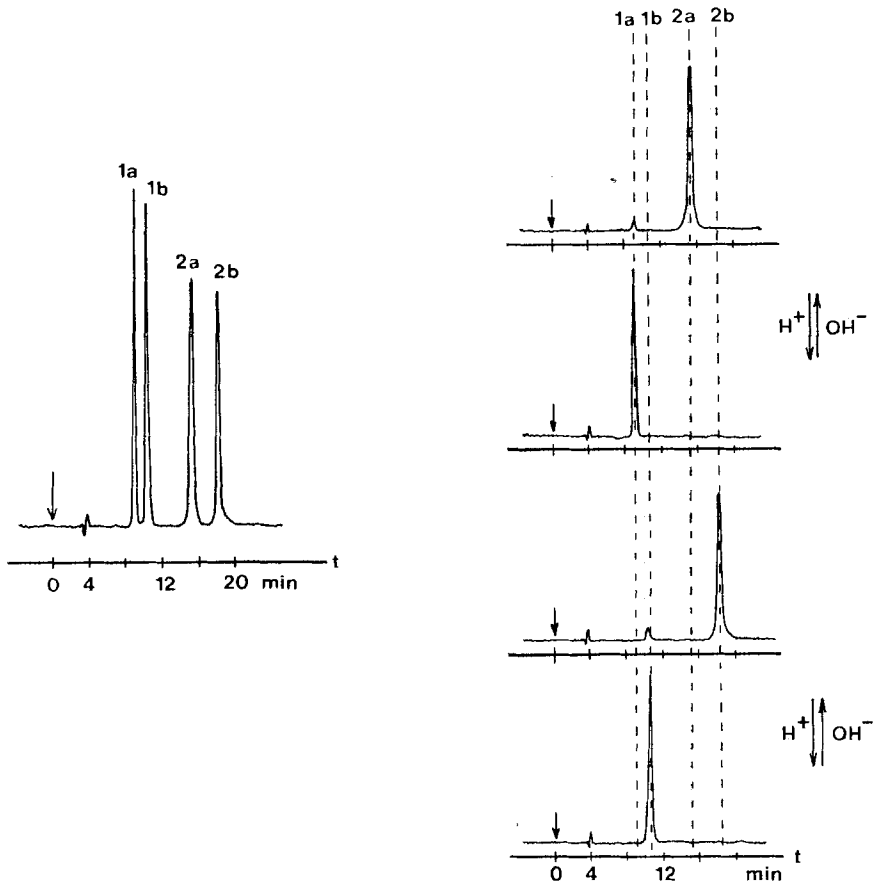


Fig. 7. Hochleistungsflüssigchromatogramme der Epimerengemische **1a/1b** und **2a/2b** und Interkonversionen (LiChrosorb SI 60, 7  $\mu$ , Säule 250  $\times$  4,6 mm, Isooctan/Methylenchlorid/Methanol 95:7:7,  $\lambda$  = 267 nm, 1 ml/min)

**5. 7-Epigrandidon B (2b).** – Orange Plättchen aus Äther/Hexan, C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>O<sub>9</sub> ( $M^+$  672), Smp. 248–249,5° (Zers.). Farbe und Farbreaktionen der Verbindung sind völlig, die UV./VIS.-, IR.- und Massenspektren nahezu identisch mit denjenigen von **2a**. Signifikante Abweichungen treten nur in der Methylregion der <sup>1</sup>H-NMR.- sowie in CD.-Spektren (s. Fig. 6b) auf. Im HPLC. (s. Fig. 7) verhält sich **2b** wenig polarer als **2a**. Die naheliegende Epimerie an C(7) wurde durch säurekatalysierte Umwandlung [5] von **2b** zu 7-Epigrandidon A (**1b**) bewiesen (s. Fig. 7 und exper. Teil).

**6. Grandidon C (3).** – Roter Lack, C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub> ( $M^+$  658). Die Verbindung zeigt ein für Hydroxy-1,4-chinone typisches Farbverhalten auf DC. (SiO<sub>2</sub>), wird mit NH<sub>3</sub>-Dampf intensiv violett und entfärbt sich mit milden Reduktionsmitteln (Dithionit).

Die Verbindung **3** ist sehr thermolabil: Bereits nach gelindem Erwärmen (*ca.* 40–50°) entsteht ein auf DC. (SiO<sub>2</sub>) etwas rascher laufender grünlicher Fleck (Grandidon D<sup>8</sup>). Die UV./VIS- ( $\lambda_{\text{max}}$ , (Äther) bei 271 (4,23) und *ca.* 415 (3,02) nm) und IR.-Spektren (1732 cm<sup>-1</sup>; in KBr) deuten auf ein 6-Oxoroleanon (vgl. [1a]) hin. Die dimere Natur folgt nur aus den Massenspektren (*m/z* bei 658 (45%, M<sup>+</sup>) und 330 (100%), während die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren (nur 20 C-Atome sichtbar!) eine symmetrische, nach CD.-Spektren (s. exper. Teil) dissymmetrische Struktur aufzeigen. Die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) weisen eine grosse Ähnlichkeit mit 14-Hydroxytaxodion (**5**) auf [1a], nur ist das Vinylproton an C(7) (*s* bei 6,75 ppm in **5**) durch ein Methin-H (sp<sup>3</sup>) ersetzt (*s* bei 3,89 ppm) und H–C(5) gegenüber **5** paramagnetisch verschoben (*s* bei 3,44 ppm). Somit müssen zwei 6-Oxoroleanone über eine C(7), C(7')-Bindung miteinander verknüpft sein. Modelle zeigen, dass nur dann eine stabile Konformation mit C<sub>2</sub>-Symmetrie vorliegen kann, wenn die Verknüpfung  $\alpha,\alpha'$  (diäquatorial) erfolgt. Dies und die anschliessend ausgeführte Umwandlung in die Grandidone D(**4a**) und 7-Epi-D(**4b**)<sup>8</sup> beweisen Struktur **3** für Grandidon C.

**7. Grandidon D (4a).** – Roter Lack, C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub> (M<sup>+</sup> 656). Die Lösungen sind grünlich gefärbt, und der auf DC. (SiO<sub>2</sub>) grüne unpolare Fleck (Rf *ca.* wie von **1a/1b**) wird mit NH<sub>3</sub>-Dampf braunviolett. Nach UV./VIS.-Spektren liegt ein aus einem Royleanon und einem vinylogenen Chinon zusammengesetztes chromophores System vor (s. Fig. 1c). Gegenüber **5** sind die langwelligen Hauptmaxima um *ca.* 40 nm bathochrom verschoben, was auf eine zusätzliche C- oder O-Substitution im vinylogenen Chinon schliessen lässt. Die gegenüber **5** nach höheren Frequenzen verschobene IR.-Bande (KBr) bei 1741 cm<sup>-1</sup> legt ein in  $\alpha$ -Stellung O-substituiertes 6-Oxoroleanon nahe (vgl. die Grandidone A und B). Die Verbindung **4a** ist nach NMR.-Spektren nicht symmetrisch und bildet mit Acetanhydrid/Pyridin eine Di-O-acetylverbindung **4c**, orangefarbene Prismen, C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub> (740, M<sup>+</sup>), Smp. 264–265,5° (Zers.). Da die beiden <sup>1</sup>H-NMR.-Signale (CDCl<sub>3</sub>) bei 2,60 und 2,98 ppm (je *s*, je 1 H) in **4a** H–C(5') (vgl. [1a]) und H–C(5) (vgl. [2]) zugeordnet werden müssen, sind C(7) und C(7') vollsubstituiert. Aus dem bekannten Tautomerieverhalten von 6-Oxoroleanon [1a] nehmen wir an, dass aus Grandidon C (**3**) thermisch leicht das nicht fassbare dimere 14-Hydroxytaxodion mit C(7),C(7')-Verknüpfung entsteht, welches anschliessend durch intramolekularen nucleophilen Angriff von HO–C(14) oder HO–C(14') an C(7') bzw. C(7) die an C(7) epimeren Spiro-dihydrofurane **4a** und **4b** bildet. Die (7S)-Konfiguration für Grandidon D (**4a**) ergibt sich durch die nachstehend beschriebene Röntgen-Strukturanalyse der Diacetylverbindung **4c** (s. Fig. 8–10 und Tab. 3 und 4) sowie durch die Partialsynthese aus 14-Hydroxytaxodion (**5**)<sup>8</sup>.

*Kristallographische Daten*<sup>10</sup>). Das 11',12-Di-O-acetylgrandidon D (**4c**), C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub>, Mol.-Gew. 740,85, kristallisiert aus Äther/Methanol 3:1 in orangefarbenen Prismen mit orthorhombischer Symmetrie, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Zelldimensionen: *a* = 30,708 (0,034), *b* = 11,008 (0,011), *c* = 12,142 (0,009) Å, *V* = 4104,4 (68) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, Dichte (berechnet) = 1,20 g/cm<sup>3</sup>.

<sup>10</sup>) Ausgeführt im Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie (Dr. J. P. Declercq & Dr. G. Germain), Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgien.

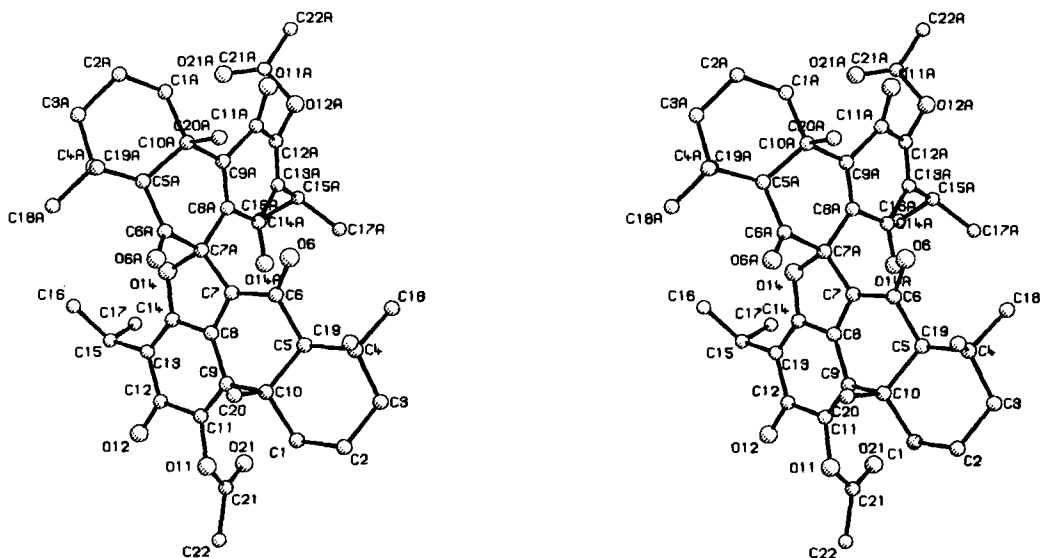


Fig. 8. Stereoprojektion von 11',12-Di-O-acetylgrandidon D (4a)

Tabelle 3. Koordinaten der Atome von 4c (Standardabweichungen  $\times 10000$ )

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C(1)	0,5050 (3)	-0,1332 (11)	0,2330 (8)	C(1')	0,7459 (2)	-0,0209 (7)	0,7668 (6)
C(2)	0,5177 (4)	-0,1527 (13)	0,1118 (9)	C(2')	0,7581 (3)	-0,1401 (8)	0,8202 (7)
C(3)	0,5499 (4)	-0,0559 (13)	0,0760 (9)	C(3')	0,7180 (3)	-0,2105 (8)	0,8522 (7)
C(4)	0,5917 (4)	-0,0537 (11)	0,1421 (9)	C(4')	0,6884 (2)	-0,2401 (7)	0,7541 (6)
C(5)	0,5786 (3)	-0,0447 (9)	0,2655 (7)	C(5')	0,6778 (2)	-0,1212 (6)	0,6927 (5)
C(6)	0,6151 (3)	-0,0408 (8)	0,3455 (8)	C(6')	0,6471 (2)	-0,1333 (7)	0,5961 (6)
C(7)	0,6024 (3)	0,0104 (8)	0,4616 (7)	C(7')	0,6369 (2)	-0,0186 (6)	0,5433 (5)
C(8)	0,5558 (3)	-0,0197 (8)	0,4899 (7)	C(8')	0,6611 (2)	-0,0782 (6)	0,5577 (5)
C(9)	0,5308 (2)	-0,0897 (6)	0,4245 (6)	C(9')	0,7001 (2)	0,0871 (6)	0,6241 (5)
C(10)	0,5439 (2)	-0,1347 (6)	0,3115 (5)	C(10')	0,7183 (2)	-0,0357 (7)	0,6637 (6)
C(11)	0,4877 (2)	-0,1253 (7)	0,4714 (6)	C(11')	0,7171 (2)	0,1984 (6)	0,6289 (6)
C(12)	0,4694 (2)	-0,0498 (6)	0,5627 (6)	C(12')	0,6985 (2)	0,3051 (7)	0,5689 (7)
C(13)	0,4930 (2)	0,0238 (7)	0,6241 (6)	C(13')	0,6588 (2)	0,2926 (6)	0,5042 (6)
C(14)	0,5403 (2)	0,0299 (7)	0,5969 (6)	C(14')	0,6421 (2)	0,1797 (6)	0,5011 (6)
C(15)	0,4746 (3)	0,0963 (7)	0,7179 (6)	C(15')	0,6402 (4)	0,4042 (10)	0,4498 (11)
C(16)	0,4800 (3)	0,2324 (8)	0,6962 (8)	C(16')	0,6286 (6)	0,3831 (15)	0,3317 (12)
C(17)	0,4942 (3)	0,0641 (9)	0,8284 (6)	C(17')	0,6013 (4)	0,4494 (13)	0,5203 (15)
C(18)	0,6176 (3)	0,0626 (8)	0,1139 (7)	C(18')	0,6462 (4)	-0,2914 (12)	0,7993 (10)
C(19)	0,6202 (3)	-0,1647 (8)	0,1130 (7)	C(19')	0,7094 (4)	-0,3389 (12)	0,6841 (11)
C(20)	0,5614 (3)	-0,2668 (7)	0,3274 (7)	C(20')	0,7457 (3)	-0,0851 (11)	0,5665 (8)
C(21)	0,3978 (3)	-0,0471 (11)	0,4972 (10)	C(21')	0,7535 (4)	0,2954 (11)	0,7712 (11)
C(22)	0,3544 (2)	-0,0986 (11)	0,5196 (10)	C(22')	0,7956 (4)	0,3456 (14)	0,8036 (14)
O(6)	0,6520 (2)	-0,0683 (7)	0,3290 (6)	O(6')	0,6298 (2)	-0,2277 (5)	0,5658 (5)
O(11)	0,4682 (2)	-0,2142 (5)	0,4400 (5)	O(11')	0,7560 (1)	0,2242 (4)	0,6804 (4)
O(12)	0,4259 (2)	-0,0721 (5)	0,5831 (5)	O(12')	0,7186 (2)	0,4010 (4)	0,5741 (6)
O(14)	0,5655 (2)	0,0807 (6)	0,6571 (5)	O(14')	0,6062 (1)	0,1422 (4)	0,4465 (4)
O(21)	0,4096 (2)	0,0100 (8)	0,4212 (7)	O(21')	0,7189 (4)	0,3131 (10)	0,8148 (8)

Tabelle 4. *Anisotrope Temperaturfaktoren von 4c* (Werte und Standardabweichungen  $\times 10000$ )

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(1)	492 (57)	897 (78)	542 (62)	- 3 (59)	-256 (51)	-225 (62)
C(2)	594 (69)	1184 (98)	576 (73)	42 (73)	-292 (62)	-234 (76)
C(3)	795 (74)	1080 (103)	484 (68)	169 (80)	-138 (63)	55 (75)
C(4)	546 (69)	804 (92)	453 (64)	88 (65)	- 60 (55)	- 15 (68)
C(5)	476 (51)	457 (59)	343 (49)	19 (45)	-117 (44)	8 (46)
C(6)	340 (53)	455 (57)	434 (54)	- 17 (44)	- 75 (47)	42 (49)
C(7)	342 (54)	342 (55)	452 (55)	- 36 (42)	- 77 (46)	- 2 (45)
C(8)	413 (47)	409 (54)	283 (45)	- 6 (42)	- 47 (40)	- 50 (45)
C(9)	339 (37)	373 (37)	509 (46)	- 7 (32)	- 56 (36)	41 (37)
C(10)	452 (40)	487 (41)	405 (42)	18 (36)	- 58 (35)	-115 (36)
C(11)	425 (40)	550 (52)	613 (55)	-134 (41)	- 24 (39)	- 69 (47)
C(12)	418 (41)	531 (47)	572 (47)	-140 (37)	106 (38)	25 (43)
C(13)	435 (44)	482 (51)	450 (45)	- 50 (40)	- 56 (38)	1 (44)
C(14)	430 (43)	555 (51)	528 (47)	- 42 (39)	- 18 (39)	- 38 (43)
C(15)	641 (51)	566 (51)	493 (51)	59 (43)	146 (43)	- 72 (43)
C(16)	1321 (80)	652 (64)	806 (65)	225 (62)	214 (63)	7 (56)
C(17)	1113 (76)	957 (76)	460 (49)	83 (66)	156 (55)	51 (53)
C(18)	823 (60)	1050 (73)	569 (56)	-116 (57)	93 (49)	242 (55)
C(19)	691 (56)	1025 (67)	549 (54)	177 (51)	40 (46)	-128 (50)
C(20)	630 (50)	377 (47)	673 (53)	34 (42)	28 (48)	- 81 (43)
C(21)	500 (58)	1096 (84)	997 (80)	-136 (57)	52 (65)	-332 (73)
C(22)	492 (46)	1577 (99)	2003 (115)	-252 (60)	126 (64)	-816 (98)
O(6)	365 (36)	898 (58)	508 (43)	41 (37)	9 (35)	- 87 (42)
O(11)	661 (33)	717 (38)	1075 (44)	-349 (31)	102 (34)	-319 (36)
O(12)	517 (35)	957 (44)	862 (43)	-236 (33)	226 (35)	-219 (38)
O(14)	528 (31)	1349 (53)	681 (40)	-124 (36)	- 41 (33)	-478 (41)
O(21)	786 (52)	1381 (80)	1131 (58)	- 37 (52)	-231 (47)	- 68 (56)
C(1')	514 (42)	553 (49)	600 (47)	- 67 (39)	-224 (41)	35 (42)
C(2')	649 (51)	682 (60)	723 (56)	55 (50)	-278 (47)	97 (51)
C(3')	791 (55)	699 (62)	545 (53)	11 (50)	-215 (50)	202 (48)
C(4')	661 (47)	518 (47)	511 (47)	- 23 (41)	-105 (42)	120 (43)
C(5')	446 (39)	415 (43)	381 (40)	- 32 (34)	- 88 (33)	- 15 (34)
C(6')	456 (41)	399 (45)	506 (48)	- 50 (38)	- 47 (38)	11 (41)
C(7')	339 (37)	403 (42)	357 (40)	- 29 (33)	- 59 (32)	21 (34)
C(8')	331 (35)	374 (39)	340 (38)	- 12 (33)	- 62 (33)	- 58 (35)
C(9')	345 (36)	424 (43)	371 (39)	- 12 (35)	5 (32)	- 67 (36)
C(10')	364 (36)	501 (47)	482 (46)	- 6 (34)	- 68 (38)	- 37 (41)
C(11')	335 (38)	421 (46)	518 (45)	13 (34)	- 87 (36)	-136 (37)
C(12')	425 (42)	424 (47)	715 (56)	- 44 (38)	15 (44)	-106 (44)
C(13')	419 (41)	358 (44)	541 (45)	- 25 (34)	- 28 (39)	- 46 (38)
C(14')	287 (35)	414 (45)	398 (39)	- 27 (33)	- 34 (34)	- 27 (36)
C(15')	539 (71)	501 (64)	804 (95)	- 76 (59)	- 70 (72)	152 (69)
C(16')	1287 (162)	929 (111)	1109 (111)	-124 (113)	-269 (116)	439 (92)
C(17')	817 (92)	712 (101)	1772 (149)	232 (81)	4 (105)	- 8 (108)
C(18')	972 (87)	652 (89)	734 (80)	-274 (74)	-149 (72)	228 (70)
C(19')	947 (93)	496 (83)	844 (81)	16 (73)	-210 (76)	90 (72)
C(20')	509 (55)	687 (74)	530 (58)	168 (57)	69 (51)	- 51 (59)
C(21')	731 (83)	605 (76)	718 (88)	-113 (67)	-258 (81)	-188 (71)
C(22')	857 (79)	733 (96)	1392 (140)	- 33 (73)	-475 (89)	-518 (103)
O(6')	946 (41)	408 (33)	859 (42)	-138 (31)	-405 (36)	72 (32)
O(11')	398 (26)	505 (31)	703 (35)	- 62 (24)	-140 (27)	-159 (28)
O(12')	672 (34)	415 (33)	1302 (52)	-111 (30)	-260 (39)	- 56 (36)
O(14')	390 (25)	396 (27)	540 (28)	27 (22)	- 98 (24)	- 21 (26)
O(21')	826 (69)	1596 (104)	961 (74)	- 54 (68)	19 (64)	-718 (71)

*Diffraktometerdaten, Strukturanalyse und Verfeinerung*<sup>10</sup>). Mit einem *Syntex-P2<sub>1</sub>*-Vierkreisautodiffraktometer wurden 3441 symmetrieunabhängige Reflexe im 'ω-scan'-Modus bei ca. 18°C gemessen (2 θ<sub>max</sub> 47°, Strahlung MoK<sub>α</sub>). Die Intensitäten wurden den üblichen Korrekturen unterzogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Anzahl der als beobachtet angenommenen Reflexe 2235 (64,95%). Ein Reflex wurde als beobachtet angenommen, wenn seine Nettointensität grösser war als das 2,5fache der Standardabweichung. Die Phasenbestimmung wurde mit Hilfe direkter Methoden und Tangensformelverfeinerung durchgeführt, unter Verwendung der Computer-Programme MULTAN 78 [6] und SHELX 76 [7]. Alle Atomparameter, mit Ausnahme derjenigen der H-Atome, wurden anisotrop verfeinert. Die berechneten Parameter der H-Atome wurden in den letzten Cyclen der «Kleinste-Quadrate-Verfeinerung» bis zu R=0,052 als feste Grössen mitgeführt. Die den Strukturdaten zugrundegelegte Konfiguration war willkürlich.

**8. 7-Epigrandidon D (4b).** – Roter Lack, C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub> (656, M<sup>+</sup>). Die Farbe der Lösungen und das Farbverhalten auf DC. (SiO<sub>2</sub>) sind identisch mit **4a**. Chromatographisch verhält sich **4b** wenig unpolarer als **4a** und besitzt trotz teilweise deutlichen Unterschieden (s. *Fig. 1c* und *6c* sowie exper. Teil) generell ähnliche Spektraldaten wie **4a**. Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin gibt die 11',12-Di-O-acetylverbindung **4d**, gelboranges Pulver, C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub> (740, M<sup>+</sup>), Smp. 152–153° (Zers.). Die naheliegende Epimerie an C(7) wurde durch die thermische Überführung von **4b** in **4a** bewiesen<sup>8</sup>).

**9. Interkonversionen.** Die Grandidone A (**1a**) und B (**2a**) sowie die 7-Epigrandidone A (**1b**) und B (**2b**) sind Diosphenol- bzw. 6,7-Dioxo-Tautomerenpaare vom Abietantyp, welche sich nach der in [5] angegebenen Weise unter Erhaltung der Konfiguration an C(7) ineinander überführen liessen. Insbesondere bildete sich aus der nicht kristallinen Verbindung **1b** durch basenkatalysierte Ketonisierung das kristalline 7-Epigrandidon B (**2b**; Smp. 248–249,5° (Zers.)). In Kenntnis der Röntgen-Strukturanalyse von Grandidon A (**1a**) sind damit die Strukturen der übrigen 3 Verbindungen **1b**, **2a** und **2b** völlig gesichert; **1a** und **2a** besitzen (7*S*)-Konfiguration und **1b** und **2b** (7*R*)-Konfiguration.

Grandidon C (**3**) ist die tautomere 6-Oxoroyleanon-Form des nicht fassbaren dimeren 14-Hydroxytaxodions, welches auch *in vitro* in Grandidon D (**4a**) und 7-Epigrandidon D (**4b**) übergeht<sup>8</sup>). Thermisch lassen sich **4a** und **4b** ihrerseits unter jeweiliger Umkehr der Konfiguration an C(7) ineinander überführen<sup>8</sup>). Mit der durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmten Struktur von **4c** ((7*S*)-Konfiguration) sind somit auch die Strukturen von Grandidon C (**3**) und 7-Epigrandidon D (**4b**) gesichert.

Wir danken Herrn Prof. J. P. Brennan, Royal Botanical Gardens, Kew, U. K., für die Überlassung von Strecklingen von *P. grandidentatus*; dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung sowie den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Verbrennungsanalysen, IR-, NMR- und Massenspektren.

### Experimenteller Teil

*Vorbemerkungen.* Arbeitstechniken etc. s. [1a]. Säulenchromatographie, wenn nichts anderes vermerkt an Kieselgel *Mallinckrodt* (nach *Ramsay & Patterson*, 100 mesh). Halbpräparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC; ca. 5 mg Substanz/Platte) an DC.-Alufolien, Kieselgel 60 F<sub>254</sub> 20 × 20 cm (*Merck*, Art. Nr. 5554). Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) an *LiChrosorb SI 60*, 7μ, 250 × 4,6 mm (analytisch) und 25 × 2,1 cm (*DuPont 830*, präparativ), UV.-Detektion.



1. *Isolierung der Diterpene aus P. grandidentatus*. Lufttrockene Blätter (200 g) von *P. grandidentatus* wurden 3mal je 1 Std. mit Äther (je 2 l) extrahiert. Der Extrakt wurde i. V. schonend eingedampft und der Rückstand (8,56 g) zwischen Hexan/Benzol 1:1 und 80proz. Methanol verteilt. Nach Trocknung i. V. wurden 1,40 g epiphatische (unpolare; grün, wachsartig) und 7,12 g hypophatische (polare; orange) Anteile erhalten. Spontane Kristallisation der Hypophase aus Aceton und Umkristallisation aus Essigester ergab direkt 913 mg 14-Hydroxytaxodion (**5**), in jeder Hinsicht identisch mit partialsynthetisch erhaltenem **5** [1a]. Chromatographie der Mutterlaugen (6,22 g) an *Sephadex LH-20* (30 g) mit Hexan/Methylenchlorid 1:2 gab 3 farbstoffhaltige Fraktionen: A (2,30 g), teilweise kristallin, B (830 mg) und C (268 mg). Umkristallisation von A aus Essigester gab nochmals 220 mg **5**, und Chromatographie der Mutterlauge (2,08 g) an SiO<sub>2</sub> (20 g) mit Hexan/Aceton 3:1 lieferte 2 Hauptzonen: A<sub>1</sub> (1081 mg) und A<sub>2</sub> (743 mg).

Rechromatographie von A<sub>1</sub> mit Hexan/Methylenchlorid 2:1 trennte wiederum 2 Fraktionen ab: A<sub>11</sub> (175 mg) und A<sub>12</sub> (232 mg). Nachreinigung von A<sub>11</sub> mit Hexan/Methylenchlorid 7:3 → Benzol eluierte **1a/1b**, und Kristallisation aus Äther/Hexan gab 121 mg reines *Grandidon A* **1a**, in jeder Hinsicht identisch mit der aus *P. myrianthus* isolierten kristallinen Verbindung [2]. Auftrennung der Mutterlauge (54 mg) mittels präp. DC. mit Hexan/Methylenchlorid/Methanol 95:3:5 (3 oder mehrfach steigend) und optimierte Differenzierung der Zonen gaben nach Kristallisation aus Äther/Hexan 10,8 mg **1a** (Rf ca. 0,54) und 11,9 mg HPLC. und spektroskopisch reines 7-Epigrandidon **A** (**1b**; Rf ca. 0,50) als roten Lack.

Rechromatographie der Fraktion A<sub>2</sub> mit Hexan/Methylenchlorid 7:3 → Benzol gefolgt von präp. DC. mit Hexan(oder Methylcyclohexan)/Aceton 9:1 (3mal steigend) gab aus der optimiert geschnittenen Zone mit Rf 0,30 9,2 mg *Grandidon D* (**4a**) und aus derjenigen mit Rf 0,35 9,3 mg 7-Epigrandidon **D** (**4b**), beide als rote Lacke. Die Trennung gelang auch mit Hexan/Methylenchlorid/Methanol 95:3:5 (3mal steigend): Rf 0,53 (**4a**), Rf 0,57 (**4b**).

Rechromatographie der Fraktion A<sub>2</sub> mit Hexan → Hexan/Benzol 3:2 gab nur eine Farbstoffzone (33 mg), welche nach Reinigung mit präp. DC. mit Hexan/Methylenchlorid 4:1 13 mg reines *Grandidon C* (**3**) lieferte.

Hauptfraktion B gab nach Reinigung an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/Aceton 4:1 → Hexan/Methylenchlorid 2:1 → Benzol/Äther 49:1 und Kristallisation aus Äther/Hexan 330 mg *Coleon U* (**6**), in jeder Hinsicht identisch mit den authentischen Proben [2] [3].

Hauptfraktion C gab nach Chromatographie mit Hexan/Aceton 17:3 und Kristallisation aus Äther 48 mg *Coleon V* (**7**), in jeder Hinsicht identisch mit authentischen Proben [2] [3].

Die Epiphase von *P. grandidentatus* enthielt ebenfalls **1a/1b**. Nach HPLC. betrug das Epimerenverhältnis<sup>11)</sup> ca. 9:1. Wegen der hohen Anteile an wachsartigen Stoffen, welche die Auftrennungen sehr erschweren, wurde auf eine präparative Isolierung verzichtet.

Bei einer weiteren Aufarbeitung (200 g Blätter) von *P. grandidentatus* wurden nach einer etwas modifizierten Auftrennung auch **2a/2b** erhalten: Die durch Kristallisation von 14-Hydroxytaxodion (**5**) befreite Hypophase gab nach Chromatographie an *Sephadex LH-20* mit Hexan/Methylenchlorid 1:2 eine die Grandidone enthaltende unpolare Zone (290 mg). Sie wurde an SiO<sub>2</sub> HR, 10–40 μ (Merck, Art. Nr. 7744) mit Hexan → Hexan/Chloroform 9:1 aufgetrennt. Dabei durchwanderte **1a**, **1b**, **3**, **4a** und **4b** die Säule rasch. Die unmittelbar vor restlichem **5** eluierte Fraktion (19 mg) lieferte nach präp. DC. mit Hexan/Chloroform 2:1 neben 2 mg **1a/1b** (aus Tautomerie!) 6 mg des ca. (2:1)-Epimerengemisches<sup>12)</sup> **2a/2b**, qualitativ identisch mit der aus *C. carnosus* isolierten Verbindung «PC-N» [3]. Epimerentrennung von 12 mg **2a/2b** mit präp. HPLC. mit Isooctan/Methylenchlorid/Methanol 95:3:4 gab aus der Fraktion mit k' = 4,30 und Kristallisation aus Äther/Hexan 5,8 mg *Grandidon B* (**2a**) und aus derjenigen mit k' = 6,15 nach Kristallisation aus Äther/Hexan 2,7 mg 7-Epigrandidon **B** (**2b**).

Dieselbe Trennung wurde auch im präp. DC. mit Hexan/Diisopropyläther/Methanol 95:5:10 (3mal steigend) und optimierter Differenzierung der Zonen erreicht: Aus 20,5 mg **2a/2b** (ca. 1:1<sup>12)</sup>) aus *C. carnosus* wurden nach Kristallisation 4,1 mg **2a** (Rf 0,33) und 5,2 mg **2b** (Rf 0,29) erhalten.

11) Bestimmt durch rasche DC. an einer SiO<sub>2</sub>-Folie mit Hexan/Methylenchlorid 2:1, Abkratzen der grünlichen Zone von **1a/1b**, Elution mit Äther, Trocknen und Injektion. Bedingungen: *SI 60*, 7 μ, Isooctan/Methylenchlorid/Methanol 95:7:7, λ = 267 nm, Pikhöhenmessung (vgl. Fig. 7).

12) Verhältnisbestimmung im HPLC. analog zu Fussnote 11; Vorreinigung im DC. mit Hexan/Methylenchlorid 3:1 und Aufarbeitung der orangen Zone von **2a/2b**.

2. *Isolierung von Grandidone A (1a) und 7-Epigrandidon A (1b) aus P. myrianthus.* Die in [2] angegebene Trennung wurde mit den hypophasischen Anteilen genau reproduziert (41 mg reines **1a** aus 500 g Blättern). Die Epiphase (4,66 g) enthielt dabei ebenfalls noch **1a/1b** (HPLC-Verhältnis *ca.* 6:1). Zusammen mit den vereinigten Epiphasen aus den früheren [2] Aufarbeitungen (11,02 g) wurden nach dem für die Auftrennung der Hypophase angegebenen Verfahren insgesamt 102 mg **1a/1b** (*ca.* 6:1) erhalten. Abtrennung von **1a** durch Kristallisation etc.

3. *Grandidon A (= (7S)-12-Hydroxy-7,7-[6',14'-dihydroxy-7'-oxo-5',8',11',13'-abietatetraen-11',12'-ylen]dioxo-8,12-abietadien-6,11,14-trion; 1a).* Tiefrote, massive Prismen aus Äther/Hexan, Toluol, Äther oder Diisopropyläther; Lösung gelbgrün, Smp. 281,5–283° (Zers.), Rf 0,54 (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Methylenchlorid/Methanol 95:3:5, 3mal steigend). – UV./VIS. (Äther): 265 (4,39), 289 (3,98), 321 (3,68), 393 (4,00). – CD. (Dioxan, *c* = 0,130 mg/ml, *d* = 5 und 10 mm, RT.): 268, (+31,92), 299 (0), 308 (–2,52), 326 S (–0,88), 332 (0), 348 (+1,80), 350 (0), 381 (–10,81), 431 (0), 442 (+0,36), 455 (0), 478 (–0,33) 506 (0), *ca.* 538 br. (+0,15), 580 (0). – IR. (KBr): 3435, 3405, 2960, 2930, 2870, 1753, 1656 S, 1650 S, 1644, 1603, 1586, 1441, 1420, 1411, 1382, 1340, 1288, 1260, 1210, 1168, 1133, 1037, 1002, 982, 814, 752. IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3400, 2970, 2940, 2880, 1758, 1655, 1607, 1590, 1447, 1343, 1288, 1264, 1169, 988. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,97 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,16 und 1,18 (je *d.*, <sup>3</sup>*J* = 7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(17)); 1,23 und 1,24 (je *d.*, <sup>3</sup>*J* = 7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17')); 1,37 (*s*, 3 H); 1,41 (*s*, 9 H); 1,46 (*s*, 3 H); 2,84 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 28, 2 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1')); 2,99 (*s*, 1 H, H-C(5)); 3,12 (*qi.*, <sup>3</sup>*J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,40 (*qi.*, <sup>3</sup>*J* = 7, 1 H, H-C(15')); 6,95 (*s*, 1 H, HO-C(6')); 7,05 (*s*, 1 H, HO-C(12)); 13,35 (*s*, 1 H, HO-C(14')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-*d*<sub>6</sub>): 0,99 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,14 und 1,15 (je *d.*, <sup>3</sup>*J* = 7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(17)); 1,22 und 1,24 (je *d.*, <sup>3</sup>*J* = 7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17')); 1,38, 1,40, 1,43, 1,47 und 1,50 (je *s.*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18'), H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 2,84 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 18, 2 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1')); 3,12 (*qi.*, <sup>3</sup>*J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,19 (*s*, 1 H, H-C(5)); 3,39 (*qi.*, <sup>3</sup>*J* = 7, 1 H, H-C(15')); 3,75 (br. *s.*, 1 H, HO-C(6')); 7,53 (*s*, 1 H, HO-C(12)); 13,16 (*s*, 1 H, HO-C(14')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 1,04 (*s*, 6 H); 1,25 (*d.*, <sup>3</sup>*J* = 7, 6 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(17)); 1,31 und 1,41 (je *s.*, je 3 H); 1,44 und 1,45 (je *d.*, <sup>3</sup>*J* = 7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17')); 1,48 und 1,53 (je *s.*, je 3 H); 2,07 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 30, 1 H); 2,50 (br. *d.*, <sup>2</sup>*J* = 13, *w*<sub>1/2</sub> = 20, 1 H, H<sub>β</sub>-C(1)); 2,81 (*s*, 1 H, H-C(5)); 3,06 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 30, 1 H); 3,29 (*qi.*, <sup>3</sup>*J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,77 (*qi.*, <sup>3</sup>*J* = 7, 1 H, H-C(15')); 6,70 (br. *s.*, 1 H, HO-C(6')); 13,60 (*s*, 1 H, HO-C(14')). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, unentkoppelt)<sup>13</sup>: 17,3 und 18,5 (je *t* × *m*, C(2), C(2')); 19,7, 19,8, 20,7 (2 C), 21,0 und 21,8 (je *qa* × *m*); 24,1 und 24,4 (je *d* × *m*, C(15), C(15')); 27,5, 28,0 und 28,6 (je *qa* × *m*); 29,9 (*t* × *m*, C(1')); 32,0 (*qa* × *m*); 32,4 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, C(10')); 36,1 (*t* × *m*, C(3')); 36,2 *m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, C(4)); 36,9 (*t* × *m*, C(1)); 40,0 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, C(10)); 41,4 (*t* × *m*, C(3)); 44,4 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, C(4')); 60,1 (*d* × *m*, C(5)); 106,0 (*d.*, <sup>3</sup>*J* = C(8'), HO-C(14) = 4, C(8')); 106,4 (*s*, C(7)); 116,4 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 17, C(13')); 126,2 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 17, C(13)); 130,6 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 12, C(9')); 133,9 (*s*, C(11')); 137,4 (*s*, C(8)); 142,1 (*d.*, <sup>2</sup>*J*<sub>C(6'), HO-C(6')</sub> = 3, C(6')); 142,3 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 16, C(5')); 150,9 (*d.*, <sup>3</sup>*J*<sub>C(12'), H-C(15)</sub> ≈ <sup>3</sup>*J*<sub>C(12'), H-C(15')</sub> ≈ 5, C(12), C(12')); 151,8 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 13, C(9)); 158,4 (*t.*, <sup>2</sup>*J*<sub>C(14'), HO-C(14')</sub> ≈ <sup>3</sup>*J*<sub>C(14'), C(15')</sub> ≈ 4, C(14')); 182,7 (*d.*, <sup>3</sup>*J*<sub>C(17'), HO-C(6')</sub> = 2,5, C(7')); 183,2 (*s*, C(11)); 183,4 (*d.*, <sup>3</sup>*J*<sub>C(14'), H-C(15)</sub> = 5, C(14)); 196,6 (*d.*, <sup>2</sup>*J*<sub>C(6), H-C(5)</sub> = 5, C(6)). – MS: 672 (35, M<sup>+</sup>), 659 (15, M<sup>+</sup> + 2-CH<sub>3</sub>), 657 (100, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 629 (2, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - CO oder M<sup>+</sup> - Isopropyl), 604 (3), 602 (14), 589 (5, 604-CH<sub>3</sub>), 329 (11), 328 (10), 327 (13), 315 (7), 313 (10), 287 (11), 285 (17), 273 (11), 271 (11), 259 (12), 255 (9), 243 (11), 217 (13), 115 (14), 111 (20), 109 (14), 91 (18), 83 (40), 72 (13), 69 (43), 67 (15), 57 (25), 56 (11), 55 (53).

C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>O<sub>9</sub> (672,44) Ber. C 71,41 H 7,19% Gef. C 71,13 H 7,22%

4. *7-Epigrandidon A (= (7R)-12-Hydroxy-7,7-[6',14'-dihydroxy-7'-oxo-5',8',11',13'-abietatetraen-11',12'-ylen]dioxo-8,12-abietadien-6,11,14-trion; 1b).* Roter Lack, sehr leicht löslich in Pentan; Lösung gelbgrün; Rf 0,50 (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Methylenchlorid/Methanol 95:3:5, 3mal steigend). – UV./VIS. (Äther): 266,5 (4,40), 286 S (3,99), 322 (3,72), 391 (3,99). – CD. (Dioxan, *c* = 0,130 mg/ml, *d* = 10 und 5 mm, RT.): 258 S (+10,86), 264 (+11,58), 292 (0), 300 (–1,96), 314 (0), 323 (+1,24), 330 (0), 362 (–5,58), 440 (0), 470 br. (+0,62), 506 (0). – IR. (KBr): 3390, 2955, 2928, 2871, 1756, 1660 S, 1650, 1605, 1588, 1446, 1420, 1340, 1286, 1263, 1250, 1169, 1147, 986, 878, 812. IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3400, 2954, 2929, 2870, 1752, 1646, 1603, 1586, 1443, 1415, 1336, 1285, 1261, 1168, 987, 909, 857. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,98 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,16, 1,19, 1,22 und 1,36 (je *d.*, <sup>3</sup>*J* = 7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17')); 1,38, 1,39 und 1,46 (je *s.*, je 3 H); 1,41 (*s*, 6 H); 2,49 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 20, 1 H) und 2,89 (br. *d.*, <sup>2</sup>*J* = 13, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, 1 H, (H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1'))); 2,97 (*s.*, 1 H, H-C(5)); 3,12 und 3,46 (je *qi.*, <sup>3</sup>*J* = 7, je 1 H, H-C(15), H-C(15')); 6,97 (*s.*, 1 H, HO-C(12)); 13,04

<sup>13</sup>) Zuordnungen der mehrfach gekoppelten C-Atome (*m*) in Analogie zu bekannten Verbindungen; z. B. Coleon U (6) [2].

(s, 1 H, HO-C(14')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-*d*<sub>6</sub>): 1,01 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,14, 1,16, 1,22 und 1,35 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17')); 1,38, 1,40, 1,42, 1,46 und 1,53 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18'), H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 2,61 (br. *t*, <sup>2</sup>*J*=9, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 18, 1 H) und 2,84 (br. *d*, <sup>2</sup>*J*=13, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 18, 1 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1')); 3,13 und 3,42 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15')); 3,20 (s, 1 H, H-C(5)); 3,79 (br. *s*, 1 H, HO-C(6')); 7,56 (s, 1 H, HO-C(12)); 13,22 (s, 1 H, HO-C(14')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 1,05 und 1,08 (je *s*, je 3 H); 1,22 und 1,23 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(17)); 1,34, 1,41, 1,42 und 1,46 (je *s*, je 3 H); 1,50 und 1,63 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17')); 2,51 (br. *d*, <sup>2</sup>*J*=14, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, 1 H) und 2,75 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 30, 1 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1')); 2,81 (s, 1 H, H-C(5)); 3,29 und 3,84 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15')); 13,57 (s, 1 H, HO-C(14')). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 'off-resonance'-entkoppelt)<sup>14</sup>): 17,4 und 18,5 (je *t*, C(2), C(2')); 19,7, 19,8, 20,5 (2 C), 21,1 und 21,7 (je *qa*); 24,1 und 24,3 (je *d*, C(15), C(15')); 27,3, 27,9 und 29,9 (je *qa*); 30,7 (*t*, C(1')); 32,3 (*qa*); 32,5 (s, C(10')); 36,0 (*t*, C(3')); 36,1 (s, C(4)); 36,9 (*t*, C(1)); 39,7 (s, C(10)); 41,4 (*t*, C(3)); 44,2 (s, C(4')); 60,1 (*d*, C(5)); 105,5 (s, C(8')); 106,0 (s, C(7)); 116,4 (s, C(13')); 126,2 (s, C(13)); 130,7 (s, C(9')); 133,8 und 135,3 (je *s*, C(8), C(11')); 141,3 (s, C(6')); 142,3 (s, C(5')); 150,8 (s, 2 C, C(12), C(12')); 151,7 (s, C(9)); 158,9 (s, C(14')); 182,5 (s, C(7')); 183,3 (s, C(11)); 183,4 (s, C(14)); 196,2 (s, C(6)). – MS.: 672 (16, M<sup>+</sup>) 659 (19, M<sup>+</sup>+2-CH<sub>3</sub>), 658 (45), 657 (100, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 629 (2, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-CO oder M<sup>+</sup>-Isopropyl), 604 (1), 602 (8), 589 (7, 604-CH<sub>3</sub>), 329 (12), 328 (8), 327 (7), 315 (13), 313 (9), 299 (5), 287 (9), 285 (10), 276 (5), 273 (6), 271 (7), 261 (7), 259 (6), 247 (6), 245 (6), 243 (5), 233 (7), 231 (6), 217 (7), 111 (9), 109 (6), 95 (6), 91 (6), 83 (13), 69 (14), 67 (6), 57 (9), 55 (16).

5. *Grandidon B* (=7*S*)-12-Hydroxy-7,7-[14'-hydroxy-6',7'-dioxo-8',11',13'-abietatrien-11',12'-ylen]dioxo-8,12-abietadien-6,11,14-trion; **2a**). Hellorange feine Nadeln aus Äther/Hexan, Smp. 292–293° (Zers.); Rf 0,323 (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Diisopropyläther/Methanol 95:5:10, 3mal steigend). – UV./VIS. (Äther): 264 (4,13), 321,5 (3,84), 397–403 (3,76). – CD. (Dioxan, *c*=0,130 mg/ml *d*=5 und 10 mm, RT.): 264 (+18,0), 298 (+3,10), 306 (+3,83), 328 (0), 344 *S* (-1,03), 390 (-6,62), 434 (0), 448 (+1,60), 478 (0). – IR. (KBr): 3410, 3300, 2950, 2928, 2867, 1754, 1727, 1665, 1656 *S*, 1650 *S*, 1641, 1612, 1606, 1422, 1389, 1364, 1337, 1262, 1251, 1213, 1169, 1131, 1114, 1045, 993, 981, 957, 878. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,99 und 1,06 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18')); 1,16, 1,17, 1,22 und 1,23 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17')); 1,27, 1,35, 1,39 und 1,41 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 2,70 und 2,87 (je br. *d*, <sup>2</sup>*J*=13, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, je 1 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1')); 2,95 und 2,97 (je *s*, je 1 H, H-C(5), H-C(5')); 3,10 und 3,39 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15')); 7,00 (br. *s*, 1 H, HO-C(12)); 13,65 (s, 1 H, HO-C(14')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-*d*<sub>6</sub>): 1,02 und 1,09 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18')); 1,13 und 1,14, 1,21 und 1,24 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17')); 1,27, 1,36, 1,40 und 1,41 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 3,11 und 3,39 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15')); 3,22 und 3,24 (je *s*, je 1 H, H-C(5), H-C(5')); 13,76 (s, 1 H, HO-C(14')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 0,99 und 1,03 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18')); 1,05, 1,21, 1,30 und 1,33 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 1,22 (*d*, <sup>3</sup>*J*=7, 6 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(17) oder H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17')); 1,425 und 1,431 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17') oder H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(17)); 2,00 (2 br. *t*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 32, 2 H); 2,49 und 2,85 (je br. *d*, <sup>2</sup>*J*=14, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, je 1 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1')); 2,38 und 2,76 (je *s*, je 1 H, H-C(5), H-C(5')); 3,26 und 3,72 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15')). – MS.: 672 (100, M<sup>+</sup>), 658 (34), 657 (77, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 644 (6, M<sup>+</sup>-CO), 630 (5), 629 (12, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-CO oder M<sup>+</sup>-Isopropyl), 603 (4), 602 (7), 590 (4), 589 (6), 561 (4), 383 (2), 346 (3), 331 (5), 330 (8), 329 (6), 328 (5), 327 (5), 315 (5), 313 (5), 301 (4), 299 (5), 287 (6), 285 (7), 273 (5), 271 (4), 259 (5), 255 (7), 245 (5), 233 (5), 231 (5), 219 (5), 217 (5), 203 (4), 151 (23), 123 (5), 111 (5), 109 (4), 91 (4), 83 (9), 69 (10), 57 (7), 56 (7), 55 (11).

6. *7-Epigrandidon B* (=7*R*)-12-Hydroxy-7,7-[14'-hydroxy-6',7'-dioxo-8',11',13'-abietatrien-11',12'-ylen]dioxo-8,12-abietadien-6,11,14-trion; **2b**). Orange Plättchen aus Äther/Hexan, Smp. 248–249,5° (Zers.), Rf 0,29 (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Diisopropyläther/Methanol 95:5:10, 3mal steigend). – UV./VIS. (Äther): 267 (4,23), 319,5 (3,89), 394–397 (3,80). – CD. (Dioxan, *c*=0,131 mg/ml, *d*=5 und 10 mm, RT.): 268 (+14,74), 294 (0), 316 (-3,22), 343 (-0,82), 366 (-1,13), 408 (0), 447 (+2,20), *ca.* 485 br. (+0,56), 550 (0). – IR. (KBr): 3390, 2958, 2928, 2867, 1753, 1727, 1666, 1650 *S*, 1641, 1605, 1421, 1380, 1364, 1296, 1260, 1251, 1211, 1166, 1114, 1067, 1043, 1016, 994, 984, 959, 876. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,97 und 1,06 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18')); 1,22, 1,36 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H) und 1,23 (*d*, <sup>3</sup>*J*=7, 6 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17')); 1,24, 1,35, 1,37 und 1,41 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 2,53 (*d*-artiges *m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 14, 1 H) und *ca.* 2,90 (br. *d*, <sup>2</sup>*J*=14, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, 1 H H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1')); 2,93 und 2,97 (je *s*, je 1 H-C(5), H-C(5')); 3,15 und 3,43 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15')); 7,05 (br. *s*, 1 H, HO-C(12)); 13,64 (s, 1 H, HO-C(14')). <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-*d*<sub>6</sub>): 1,00 und 1,08 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18'));

<sup>14</sup>) Zuordnung in Analogie zu **1a**.



H, H-C(15), H-C(15')); 3,49 (s, 2 H, H-C(5), H-C(5')); 3,78 (br. s, 2 H, HO-C(12), HO-C(12')); 4,08 (s, 2 H, H-C(7), H-C(7')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 1,14 und 1,19 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 6 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17')); 1,15, 1,35 und 1,47 (je *s*, je 6 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18'), H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 1,88 (*t* × *d*, <sup>2</sup>*J*=13, <sup>3</sup>*J*=4, 2 H, H<sub>α</sub>-C(1) H<sub>α</sub>-C(1')); 2,93 (*t* × *d*, <sup>2</sup>*J*=13, <sup>3</sup>*J*=4, 2 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1')); 3,12 (*qi*, <sup>3</sup>*J*=7, 2 H, H-C(15), H-C(15')); 3,74 (s, 2 H, H-C(5), H-C(5')); 4,08 (s, 2 H, H-C(7), H-C(7')); 9,96 (br. s, 2 HO-C(12), HO-C(12')). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 0–50 ppm 'off-resonance'-entkoppelt, oberhalb 50 ppm unentkoppelt)<sup>13) 15)</sup>: 18,8 (*t*, C(2), C(2')); 19,2 (*qa*, C(19), C(19')); 20,3 und 20,7 (je *qa*, C(16), C(16'), C(17), C(17')); 22,1 (*qa*, C(20), C(20')); 24,6 (*d*, C(15), C(15')); 32,4 (s, C(4), C(4')); 32,5 (*qa*, C(18), C(18')); 35,5 (br. *t*, C(1), C(1')); 41,6 (*t*, C(3), C(3')); 46,2 (s, C(10), C(10')); 52,1 (*d* × *d*, <sup>1</sup>*J*=137, <sup>3</sup>*J*<sub>C(7),H-C(5)</sub>=6, C(7), C(7')); 57,6 (*d* × *m*, <sup>1</sup>*J*=129, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 20, C(5), C(5')); 123,5 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 15, C(13), C(13')); 142,2 (*d* × *d*, <sup>2</sup>*J*<sub>C(8),H-C(7)</sub>=3,6, <sup>3</sup>*J*<sub>C(8),H-C(7')</sub>=7, C(8), C(8')); 146,4 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 13, C(9), C(9')); 150,8 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>C(12),H-C(15)</sub>=5,2, C(12), C(12')); 181,9 (s, C(11), C(11')); 186,0 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>C(14),H-C(15)</sub>=6,1, <sup>3</sup>*J*<sub>C(14),H-C(7)</sub> ≈ 0, C(14), C(14')); 205,9 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>C(6),H-C(7)</sub>=6,1, <sup>2</sup>*J*<sub>C(6),H-C(5)</sub>M† <sup>2</sup>*J*<sub>C(6),H-C(7)</sub> ≈ 0, C(6), C(6')). – MS.: 658 (45, M<sup>+</sup>), 656 (73, M<sup>+</sup>-2), 333 (11), 332 (38), 331 (30), 330 (100, Monomer), 315 (13), 330-CH<sub>3</sub>, 205 (16), 149 (13), 137 (14), 123 (12), 111 (17), 109 (15), 97 (22), 96 (11), 95 (25), 91 (17), 85 (22), 84 (10), 83 (36), 81 (21), 71 (38), 70 (15), 69 (69), 67 (17), 57 (78), 56 (17), 55 (58), 53 (15), 43 (83), 41 (82).

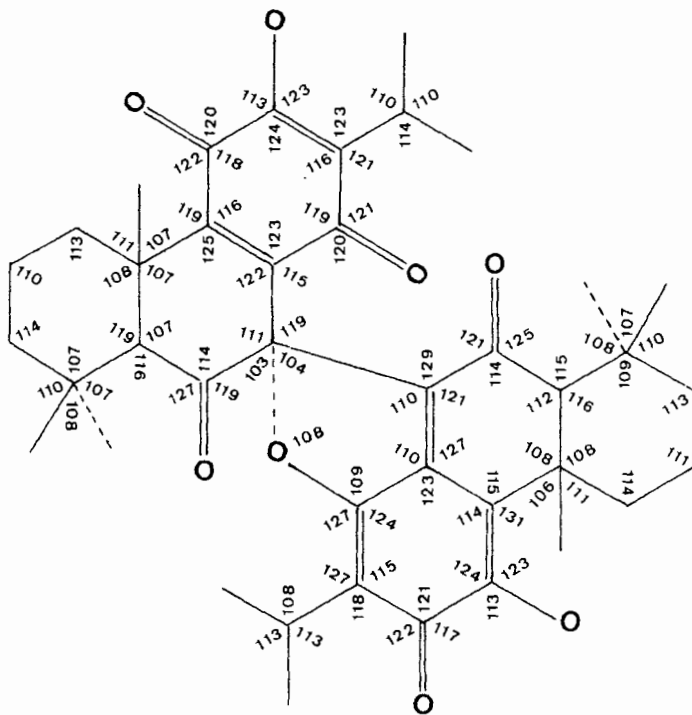


Fig. 10. Wichtigste Bindungswinkel (Grad) von **4c**

8. *Grandidon D* (= (7*S*)-11',12-Dihydroxyspiro[8,12-abietadien-7,5''-5''H-7',9'(11'),13'-abietatrien-10',8',7'-bc]furan]-6,6',11,12',14-penta-on; **4a**). Roter, sehr leicht löslicher Lack; Lösung gelbgrün; Rf 0,30 (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Aceton 9:1, 3 mal steigend). – UV./VIS. (Äther): 262 (4,05), 350,5 (4,31), 365 (4,36). – CD. (Dioxan, *c*=0,039 mg/ml, *d*=5 mm, RT.): 256 (+7,06), 274 (0), 290 (-6,39), 318 (0), 352 (+9,42), 360 (+7,74), 370 (+8,75), 386 (0), ca. 398 br. (-1,68), 412 (0). – IR. (KBr): 3290, 2958, 2930, 2870, 1741, 1675, 1620, 1588, 1463, 1378, 1356, 1292, 1261, 1218, 1168, 1153, 1134, 1108, 1049, 970, 958, 846, 817, 803, 786, 754, 732, 717, 701. – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3394, 3300, 2958, 2930, 2872, 1739, 1674, 1652, 1638, 1620, 1587, 1461, 1379, 1359, 1291, 1260, 1167, 1153, 1132, 1105, 971, 956, 854. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,96 (s, 6 H,

<sup>15)</sup> An partialsynthetisch hergestelltem **3** gemessen, s. nachfolgende Mitteilung [1b].

H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18'')); 1,08, 1,16, 1,17 und 1,20 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17'')); 1,20, 1,34, 1,42 und 1,52 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20'')); 2,60 (*s*, 1 H, H-C(5'')); 2,70 und 2,90 (je *br*, *d*, <sup>2</sup>*J*=12, *w*<sub>1/2</sub>≈je 20, je 1 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1'')); 2,98 (*s*, 1 H, H-C(5)); 3,04 und 3,15 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15'')); 7,08 (*s*, 1 H, HO-C(12)); 7,76 (*s*, 1 H, HO-C(11')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 1,02 und 1,16 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18'')); 1,18, 1,21 und 1,337 und 1,344 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17'')); 1,23, 1,29, 1,38 und 1,46 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20'')); *ca.* 2,65 (*br*, *d*, <sup>2</sup>*J*=14, *w*<sub>1/2</sub>≈20, 2 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1'')); 2,68 (*s*, 1 H, H-C(5'')); 2,86 (*s*, 1 H, H-C(5)); 3,24 und 3,48 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15')). – MS.: 656 (100, *M*<sup>+</sup>), 641 (3, *M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 572 (4), 533 (5), 532 (6), 221 (12), 157 (8), 151 (9), 144 (14), 124 (9), 123 (13), 122 (10), 111 (9), 109 (9), 107 (11), 95 (10), 92 (15), 83 (24), 81 (12), 77 (13), 69 (23), 67 (15), 65 (14), 58 (14), 57 (21), 56 (9), 55 (38), 51 (11), 50 (15), 44 (20), 43 (61), 42 (11), 41 (45).

9. 7-Epigrandidon D (= (7*R*)-11',12-Dihydroxy Spiro[8,12-abietadien-7,5"-5"-H-7',9'(11'),13'-abietatrieno[14',8',7'-bc]furan]-6,6',11,12',14-penta-on; **4b**). Roter, sehr leicht löslicher Lack; Lösung gelbgrün; Rf 0,35 (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Aceton 9:1, 3mal steigend). – UV./VIS. (Äther): 261 (4,05), 305 (3,74), 317,5 (3,85), 365 (4,31), 377 (4,32). – CD. (Dioxan, *c*=0,042 mg/ml, *d*=5 mm, RT.): 263 (+9,12), 282 (+5,03), 307 (+26,43), 311 (+26,11), 318 (+32,41), 332 (0), 364 (-22,02), 382 *S* (-17,30), 420 (0). – IR. (KBr): 3309, 2657, 2922, 2870, 1745, 1672, 1613, 1568, 1461, 1378, 1364, 1292, 1264, 1218, 1154, 1108, 1049, 1019, 968, 953, 850, 732. – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3397, 3285, 2965, 2933, 2875, 1744, 1672, 1649, 1612, 1584, 1460, 1380, 1360, 1292, 1265, 1156, 1109, 1031, 969, 952, 921, 887, 867, 850. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,78 und 1,06 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18'')); 1,11, 1,15, 1,16 und 1,27 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17'')); 1,22, 1,31, 1,35 und 1,40 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20'')); 2,56 (*s*, 1 H, H-C(5'')); 2,77 und 2,89 (je *br*, *d*, <sup>2</sup>*J*=12, *w*<sub>1/2</sub>≈je 20, je 1 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1'')); 3,03 und 3,17 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15'')); 3,29 (*s*, 1 H, H-C(5)); 7,11 (*br*, *s*, 1 H, HO-C(12)); 7,90 (*br*, *s*, 1 H, HO-C(11')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Aceton-*d*<sub>6</sub>): 0,80 und 1,11 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18'')); 1,10, 1,125, 1,132 und 1,23 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17'')); 1,25, 1,31, 1,35 und 1,40 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20'')); 2,75 (*s*, 1 H, H-C(5'')); *ca.* 2,9 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>≈35, 2 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1'')); 3,07 und 3,14 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15'')); 3,35 (*s*, 1 H, H-C(5)); 3,76 (*s*, 2 H, HO-C(12), HO-C(11')). – <sup>1</sup>H-NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 0,97 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 1,09, 1,10, 1,35 und 1,50 (je *d*, <sup>3</sup>*J*=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17'')); 1,18, 1,20, 1,26, 1,33 und 1,37 (je *s*, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18'), H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20'')); 2,34 (*s*, 1 H, H-C(5'')); 2,68 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>≈22, 2 H, H<sub>β</sub>-C(1), H<sub>β</sub>-C(1'')); 3,15 und 3,53 (je *qi*, <sup>3</sup>*J*=7, je 1 H, H-C(15), H-C(15'')); 3,50 (*s*, 1 H, H-C(5)); 6,73 (*br*, *s*, 1 H, HO-C(12)); 8,13 (*br*, *s*, 1 H, HO-C(11')). – MS.: 656 (100, *M*<sup>+</sup>), 641 (17, *M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 639 (12), 572 (11), 533 (14), 532 (23), 220 (13), 206 (10), 205 (52), 177 (9), 151 (9), 149 (11), 145 (11), 123 (16), 111 (12), 109 (13), 105 (12), 97 (13), 95 (16), 91 (16), 85 (15), 83 (27), 81 (23), 79 (10), 71 (19), 69 (4), 67 (18), 57 (44), 55 (41), 43 (52), 41 (37).

10. Herstellung von 12-O-Methylgrandidon A (= (7*S*)-7,7-[6',14'-Dihydroxy-7'-oxo-5',8',11',13'-abietatetraen-11',12'-ylen]dioxo-12-methoxy-8,12-abietadien-6,11,14-trion; **1c**) [8]. Verätherung von 10 mg Mutterlauge von **1a**<sup>16</sup>) mit ätherischer CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung (RT., 5 Min.), Eindampfen und präp. DC. an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/Aceton 7:2 gab aus der einzigen gelben Zone mit Rf 0,49 9,5 mg **1c** als gelben Lack. Die Verbindung ist mit *ca.* 30% 12-O-Methyl-7-*epi*-grandidon A (**1g**) verunreinigt. – UV./VIS. (Äthanol, qual.): 264, 288, 320 *S*, 392. – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3425, 2940, 1757, 1670, 1660 *S*, 1607, 1450. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,92 und 3,93 (je *s*, H<sub>3</sub>CO-C(12)); 6,95 und 7,01 (je *s*, HO-C(6'')); 13,02 und 13,03 (je *s*, HO-C(14')). – MS.: 688 (24, *M*<sup>+</sup>+2), 686 (23, *M*<sup>+</sup>), 671 (100, *M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>). – Die Stellung der Methoxygruppe folgt aus der im <sup>1</sup>H-NMR. vorhandenen 5Ring-chelierten HO-C(6'), der normalen Lage (1670 cm<sup>-1</sup>) der IR-Absorption der Chinon-Carbonylgruppe sowie durch das Ausbleiben der Violettfärbung mit NH<sub>3</sub>-Dampf auf DC.

11. Herstellung von 6'-O-Acetylgrandidon A (= (7*S*)-7,7-[6'-Acetoxy-14'-hydroxy-7'-oxo-5',8',11',13'-abietatetraen-11',12'-ylen]dioxo-12-hydroxy-8,12-abietadien-6,11,14-trion; **1e**) [8]. Acetylierung von 21 mg Mutterlauge von **1a**<sup>17</sup>) mit 3ml Acetanhydrid/Pyridin 1:2 bei RT. während 24 Std., Aufarbeitung und präp. DC. an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/Aceton 7:3 gab aus der Hauptzone mit Rf 0,33 nach Kristallisation aus Äther/Hexan 12,7 mg **1e** als rote Prismen, Smp. 201–202,5° (Zers.). Die Verbindung besteht zur Hälfte aus 6-O-Acetyl-7-*epi*-grandidon A (**1h**). – UV./VIS. (Äther): 262 (4,35), 306 (3,70), 382 (3,78). – IR. (KBr): 3390, 2935, 1768, 1755, 1645, 1600, 1421, 1393. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,30 und 2,31 (je *s*, AcO-C(6')). –

<sup>16</sup>) Später als *ca.* (2:1)-Gemisch von **1a**/**1b** erkannt.

<sup>17</sup>) Später als *ca.* (1:1)-Gemisch von **1a**/**1b** erkannt.

MS.: 714 (28,  $M^+$ ), 672 (3,  $M^+$ -Keten), 657 (35,  $M^+$ -Keten- $\text{CH}_3$ ). – Die Stellung der Acetoxygruppe folgt aus der Abwesenheit von  $\text{HO}-\text{C}(6')$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, aus der langwelligen ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H-Brücke}$ ) IR-Absorption der Chinon-Carbonylgruppe sowie der sofortigen Violettfärbung mit  $\text{NH}_3$ -Dampf auf DC.

Aus der unpolaren Zone mit  $R_f$  0,43 wurden **1f** und das C(7)-Epimere **1i** erhalten (s. Kap. 13).

12. *Herstellung von 12-O-Acetylgrandidon A (= (7S)-12-Acetoxy-7,7-[6',14'-dihydroxy-7'-oxo-5',8',11',13'-abietetraen-11',12'-ylen]dioxy-8,12-abietadien-6,11,14-trion; 1d)*. Acetylierung von **1a** (10 mg) mit Acetanhydrid/Natriumacetat (2 ml/40 mg) während 16 Std. bei RT., Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan gaben 8,6 mg **1d** als rote Nadeln, Smp.  $242\text{--}244^\circ$  (Zers.). – UV./VIS. (Äther): 260 S (4,32), 265 (4,35), 291 (3,90), 309–317 (3,66), 395 (3,89). – IR. (KBr): 3384, 2953, 2930, 2870, 1779, 1753, 1671, 1660, 1642, 1602, 1590 S, 1448, 1438, 1415, 1339, 1278, 1258, 1180, 1149, 1135 S, 1110, 984, 820. –  $^1\text{H-NMR}$ . (Aceton- $d_6$ ): 1,01 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,13 (d,  $^3J=7$ , 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(16)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,20 und 1,24 (je d,  $^3J=7$ , je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(16')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17')$ ); 1,38, 1,42, 1,43, 1,47 und 1,51 (je s, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 2,38 (s, 3 H,  $\text{AcO}-\text{C}(12)$ ); 2,66 (br, d,  $^2J=14$ ,  $w_{1/2} \approx 20$ , 1 H) und 2,87 (m,  $w_{1/2} \approx 25$ , 1 H,  $\text{H}_\beta-\text{C}(1)$ ,  $\text{H}_\beta-\text{C}(1')$ ); 3,09 und 3,40 (je qi,  $^3J=7$ , je 1 H,  $\text{H}-\text{C}(15)$ ,  $\text{H}-\text{C}(15')$ ); 3,27 (s, 1 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ); 7,57 (s, 1 H,  $\text{HO}-\text{C}(6')$ ); 13,24 (s, 1 H,  $\text{HO}-\text{C}(14')$ ). – MS.: 714 (23,  $M^+$ ), 699 (70,  $M^+-\text{CH}_3$ ), 672 (2,  $M^+$ -Keten), 657 (6,  $672-\text{CH}_3$ ), 644 (9,  $672-\text{CO}$ ), 631 (3), 613 (3,  $631-\text{H}_2\text{O}$ ), 329 (6), 328 (7), 327 (10), 285 (6), 233 (5), 111 (10), 91 (5), 83 (16), 69 (16), 55 (13), 43 (100), 41 (13).

13. *Herstellung von 6',12-Di-O-acetylgrandidon A (= (7S)-12-Acetoxy-7,7-[6'-acetoxy-14'-hydroxy-7'-oxo-5',8',11',13'-abietetraen-11',12'-ylen]dioxy-8,12-abietadien-6,11,14-trion; 1f)*. Umsatz von **1a** (10 mg) mit 3 ml Acetanhydrid/Pyridin 1:2 während 6 Std. bei  $0^\circ$ , Aufarbeitung und präp. DC. an  $\text{SiO}_2$  mit Hexan/Aceton 7:3 gaben aus der Hauptzone mit  $R_f$  0,43 7,2 mg **1f** als roten Lack. – UV./VIS. (Äther): 257 (4,27), 306 (3,63), 379 (3,65). – IR. (KBr): 3420, 2960, 2935, 2875, 1776, 1756, 1672, 1666, 1600, 1420, 1397, 1380, 1364, 1340, 1278, 1263, 1242, 1200, 1143, 1118, 1108, 987. –  $^1\text{H-NMR}$ . (Aceton- $d_6$ ): 1,01 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,13 (d,  $^3J=7$ ,  $\text{H}_3\text{C}(16)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,20 und 1,23 (je d,  $^3J=7$ , je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(16')$ ,  $\text{H}-\text{C}(17')$ ); 1,38 und 1,42 (je s, je 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(18')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ); 1,57 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 2,31 (s, 3 H,  $\text{AcO}-\text{C}(6')$ ); 2,38 (s, 3 H,  $\text{AcO}-\text{C}(12)$ ); 2,66 (br, d,  $^2J=12$ ,  $w_{1/2} \approx 22$ , 2 H,  $\text{H}_\beta-\text{C}(1)$ ,  $\text{H}_\beta-\text{C}(1')$ ); 3,09 und 3,39 (je qi,  $^3J=7$ , je 1 H,  $\text{H}-\text{C}(15)$ ,  $\text{H}-\text{C}(15')$ ); 3,29 (s, 1 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ). – MS.: 756 (11,  $M^+$ ), 714 (1,  $M^+$ -Keten), 699 (13,  $M^+$ -Keten- $\text{CH}_3$ ), 657 (1,  $699$ -Keten), 644 (1), 329 (1), 328 (1), 327 (3), 313 (1), 287 (2), 285 (2), 257 (1), 233 (2), 229 (1), 217 (2), 111 (5), 109 (2), 105 (2), 95 (2), 91 (2), 83 (7), 81 (2), 69 (8), 67 (2), 57 (3), 55 (9), 44 (2), 43 (100), 41 (9).

Das 6'-O-Monoacetylderivat **1e** wurde unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

14. *Herstellung von 11',12-Di-O-acetylgrandidon D (= (7S)-11',12-Diacetoxyspiro[8,12-abietadien-7,5''-5'' H-7',9' (11'),13'-abietatrienol[14',8',7'-bc]furan]-6,6',11,12',14-penta-on; 4c)*. Acetylierung von 6 mg **4a** mit 2 ml Acetanhydrid/Pyridin 1:1 während 4 Std. bei  $60^\circ$  (unter  $\text{N}_2$ ), Aufarbeitung und präp. DC. an  $\text{SiO}_2$  mit Hexan/Methylenchlorid/Methanol 95:5:5 (3mal steigend) gab aus der Hauptzone mit  $R_f$  0,66 nach Kristallisation aus Äther/Methanol 4,6 mg **4c** als orangefarbene Prismen, Smp.  $264\text{--}265,5^\circ$  (Zers.). – UV./VIS. (Äther): 256,5 (4,16), 316 S (4,16), 330,5 (4,28), 344 (4,27), 387–392 (3,61). – CD. (Dioxan,  $c=0,094\text{ mg/ml}$ ,  $d=5\text{ mm}$ , RT.): 257 (+3,15), 268 (0), 291 (–11,02), 314 (0), 332 S (+8,34), 354 (+13,70), ca. 380 br. S (+11,02), 450 (0). – IR. (KBr): 2965, 2935, 2872, 1774, 1739, 1680, 1666 S, 1642, 1622, 1604, 1452, 1387, 1367, 1281, 1251, 1185, 1152, 1109, 1068, 1010, 942. –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,96 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$  und  $\text{H}_3\text{C}(18')$ ); 1,12 (2 $\times$ ), 1,15 und 1,16 (je d,  $^3J=7$ , je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(16)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(16')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17')$ ); 1,21, 1,33, 1,48 und 1,55 (je s, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 2,36 und 2,37 (je s, je 3 H,  $\text{AcO}-\text{C}(12)$ ,  $\text{AcO}-\text{C}(11')$ ); 2,72 und 2,99 (je s, je 1 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ,  $\text{H}-\text{C}(5')$ ); 3,03 und 3,16 (je qi,  $^3J=7$ , je 1 H,  $\text{H}-\text{C}(15)$ ,  $\text{H}-\text{C}(15')$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ . (Benzol- $d_6$ ): 0,94 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,07 und 1,09 (je d,  $^3J=7$ , je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(16)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,09, 1,20, 1,26, 1,48 und 1,64 (je s, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 1,30 (d,  $^3J=7$ , 6 H,  $\text{H}_3\text{C}(16')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(17')$ ); 1,72 und 1,98 (je s, je 3 H,  $\text{AcO}-\text{C}(12)$ ,  $\text{AcO}-\text{C}(11')$ ); 2,29 und 2,69 (je br, d,  $^2J=12$ ,  $w_{1/2} \approx 22$ , je 1 H,  $\text{H}_\beta-\text{C}(1)$ ,  $\text{H}_\beta-\text{C}(1')$ ); 2,77 und 2,86 (je s, je 1 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ,  $\text{H}-\text{C}(5')$ ); 3,08 und 3,53 (je qi,  $^3J=7$ , je 1 H,  $\text{H}-\text{C}(15)$ ,  $\text{H}-\text{C}(15')$ ). – MS.: 740 (10,  $M^+$ ), 702 (12), 701 (29), 700 (15), 698 (31,  $M^+$ -Keten), 659 (26,  $701$ -Keten), 658 (88,  $700$ -Keten), 657 (100), 656 (100,  $M^+-2$  (Keten)), 641 (9,  $M^+-2$  (Keten)- $\text{CH}_3$ ), 533 (11), 532 (15), 151 (27), 123 (28), 111 (17), 109 (16).

$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{O}_{10}$  (740,85) Ber. C 71,33 H 7,08% Gef. C 71,30 H 7,02%

15. *Herstellung von 11',12-Di-O-acetyl-7-epi-grandidon D (= (7R)-11',12-Diacetoxyspiro[8,12-abietadien-7,5''-5'' H-7',9' (11'),13'-abietatrienol[14',8',7'-bc]furan]-6,6',11,12',14-penta-on; 4d)*. Analoger Umsatz und DC.-Reinigung von 8 mg **4b** gab aus der Hauptzone mit  $R_f$  0,63 aus Methanol 7,4 mg **4d** als

gelboranges Pulver. Smp. 152–153° (Zers.). – UV./VIS. (Äther): 254,5 (4,21), 292 S (3,86), 304 S (4,02), 316 (4,16), 354 (4,24), 396–409 (3,67). – IR. (KBr.): 2965, 2934, 2872, 1782, 1748, 1679, 1676, 1634, 1616, 1603, 1467, 1450, 1367, 1285, 1257, 1183, 1150, 1104, 1068, 1008, 922. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,78 und 1,05 (je s, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18), H<sub>3</sub>C(18')); 1,11, 1,12, 1,16 und 1,24 (je d, <sup>3</sup>J=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17')); 1,22, 1,30, 1,40 und 1,41 (je s, je 3 H, H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 2,36 und 2,37 (je s, je 3 H, AcO–C(12), AcO–C(11')); 2,62 (s, 1 H, (s, 1 H, H–C(5'))); 2,72 (br. d, <sup>2</sup>J=12 w<sub>1/2</sub> ≈ 20, 2 H, H<sub>β</sub>–C(1), H<sub>β</sub>–C(1')); 3,01 und 3,16 (je qi, <sup>3</sup>J=7, je 1 H, H–C(15), H–C(15')); 3,18 (s, 1 H, H–C(5)). <sup>1</sup>H-NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 0,92 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 0,96, 1,00, 1,32 und 1,47 (je d, <sup>3</sup>J=7, je 3 H, H<sub>3</sub>C(16), H<sub>3</sub>C(16'), H<sub>3</sub>C(17), H<sub>3</sub>C(17')); 1,08, 1,21, 1,29, 1,37 und 1,48 (je s, je 3 H, H<sub>3</sub>C(18'), H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>3</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 1,71 und 1,99 (je s, je 3 H, AcO–C(12), AcO–C(11')); 2,32 (s, 1 H, H–C(5)); 2,35 und 2,78 (je *d*-artiges *m*, w<sub>1/2</sub> = 16 und ca. 20, 2 H, H<sub>β</sub>–C(1), H<sub>β</sub>–C(1')); 3,01 und 3,56 (je qi, <sup>3</sup>J=7, je 1 H, H–C(15), H–C(15')); 3,39 (s, 1 H, H–C(5)). – MS.: 740 (0,5, M<sup>+</sup>), 702 (1), 701 (2), 700 (6), 698 (3, M<sup>+</sup>–Keten), 659 (7, 701–Keten), 658 (24, 700–Keten), 657 (47), 656 (100, M<sup>+</sup>–2(Keten)), 641 (3, M<sup>+</sup>–2(Keten)–CH<sub>3</sub>), 533 (4), 532 (7), 151 (9), 123 (9), 111 (5), 109 (6), 83 (10), 69 (10), 57 (7), 55 (12).

16. *Interkonversionen; Korrelation der Grandidone A und B und 7-Epigrandidone A und B.* 16.1. *Diketone 2a/2b* → *Diosphenole 1a/1b*. Zur Tautomerisierung, vgl. [5], von reinstem «PC–N» (=angereichertes **2b**; Smp. 233,1–235,2° (Zers.)) aus *C. carnosus* [3]<sup>18</sup>) wurden 12,5 mg in 15 ml abs. Äthanol gelöst, mit 60 Tropfen 50proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung versetzt und 14 Tage bei RT. stehen gelassen. Aufarbeitung und präp. DC. an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/Methylenchlorid 2:1 gaben aus der grünlichen Hauptzone 8,7 mg reines **1b**, in jeder Hinsicht identisch<sup>19</sup>) mit der aus *P. grandidentatus* und *P. myrianthus* isolierten Verbindung **1b**. Aus der polaren orangen Zone wurde unverändertes Ausgangsmaterial (3,5 mg) zurückgewonnen.

Analoger Umsatz von 12 mg reinem «PC–N» (= **2a/2b** 1:1; Smp. 212,9–215° (Zers.)) aus *C. carnosus* [3] ergab 8,5 mg nach <sup>1</sup>H-NMR.- und HPLC.-Analysen ca. (1:1)-Gemisch von **1a/1b**, woraus **1a** nicht kristallisiert werden konnte.

Zur zusätzlichen Absicherung<sup>20</sup>) und Kontrolle der Epimerenverhältnisse an diversen Proben von «PC–N» (je ca. 1 mg) wurden nach der Tautomerisierung mit Säure die rohen Gemische acetyliert (Acetanhydrid/Pyridin, 3 Std. bei 60°) und die 6',12-Di-*O*-acetyl-Derivate **1f/1i** nach Reinigung mit präp. DC. an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/Aceton 5:2 mittels HPLC. überprüft (SI 60, 7μ; Hexan/Chloroform/Isopropylalkohol 100:10:0,1; λ = 270 nm). Dabei eluierte auch hier das (7*S*)-Epimere **1f** vor dem (7*R*)-Diosphenol **1i**.

Parallelversuche zeigten, dass Grandidon A (**1a**) und 7-Epigrandidon A (**1b**) den Tautomerisierungsbedingungen gegenüber inert sind.

16.2. *Diosphenole 1a/1b* → *Diketone 2a/2b*. Reines **1a** (2 mg) wurde in Methanol (2 ml) gelöst und unter N<sub>2</sub> mit 10 Tropfen 2*N* NaOH versetzt. Nach ca. 30. Min. (optimale Reaktionsdauer) wurde aufgearbeitet (Ansäuern etc., vgl. [5]) und mit präp. DC. an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/Chloroform 3:1 vom unpolaren Reaktanten abgetrennt. Das orange Produkt erwies sich nach HPLC.-Analyse (s. Fig. 7) als reines **2a**. Analoge Ansätze mit **1a/1b** oder reinem **1b** führten nach HPLC.-Analyse zu **2a/2b** bzw. zu reinem **2b**. Insbesondere wurden aus 5 mg **1b** (Lack) nach präp. HPLC.-Trennung 2,8 mg kristallines **2b** erhalten. Die Verbindung erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit authentischem **2b**.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2219 (1981); b) P. Rüedi, M. Uchida & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2251 (1981).
- [2] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2770 (1977).
- [3] F. Yoshizaki, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 2754 (1979).
- [4] G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A* **27**, 368 (1971).
- [5] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 1899 (1975).
- [6] P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq & M. M. Woolfson, *MULTAN 78*, 'A System of Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data'; York, England and Louvain-la-Neuve, Belgium 1978.
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELX 1976*, 'Program for Crystal Structure Determination'; University of Cambridge, England 1976.
- [8] P. Rüedi & T. Miyase, unveröffentlichte Versuche, 1977.

<sup>18</sup>) Später aus der in [3] angegebenen Fraktion mit Smp. 212,9–215° (Zers.) (= **2a/2b** 1:1) durch mehrfaches Umkristallisieren erhalten.

<sup>19</sup>) Spektroskopisches (vor allen <sup>1</sup>H-NMR.) und HPLC.-Verhalten

<sup>20</sup>) Neben der direkten HPLC.-Analyse, vgl. Fig. 7.