

211. Diterpenoide Drüsenfarbstoffe aus Labiaten: 22 neue Coleone und Royleanone aus *Plectranthus lanuginosus*

von Jean Martin Schmid¹⁾, Peter Ruedi und Conrad Hans Eugster

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

(16. VI. 82)

Leaf-gland Pigments from *Labiatæ*: 22 Novel Diterpenoids (Coleons and Royleanones) from *Plectranthus lanuginosus*

Summary

We report the isolation and structure elucidation of 22 novel diterpenoids (named lanugones A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, K', L, M, N, O, P, Q, R, S and (15*S*)-coleon C (**28**) and (15*S*)-coleon D (**29**)) from the leaf-glands of the above-mentioned plant (see *Table I*). Structurally they belong to the subgroups of royleanones and coleons with the following structural characteristics: 8-hydroxy-1-methyl-spiro[2,5]oct-5-ene-4,7-diones, *p*-quinomethanes, extended (vinylogous) quinones, disphenols and diketones. Compounds **28** and **29** are (15*S*)-epimers of the already known coleon C and coleon D (with (15*R*)-configuration), respectively. Furthermore, the already known 6,7-didehydroroyleanone (**1**) has been isolated in small amount.

The present investigation has uncovered the broadest range of diverse chromophoric systems and oxydation levels so far found amongst diterpenoids in a single plant species. Most important for an understanding of the metabolic fate of an isopropyl group is the full range found with the following metabolic stages: isopropyl → hydroxyisopropyl → dihydrofuran and spirocyclopropane → allyl- and 2-hydroxypropyl groups.

1. Einleitung. – Die tropischen und subtropischen Genera *Fuerstia*, *Coleus*, *Plectranthus* und *Solenostemon* sind reich an farbigen Blattdrüsen, aus denen wir bis heute gegen hundert Diterpenoide des Abietantypus isoliert und strukturell aufgeklärt haben²⁾. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Isolierung und Strukturermittlung von 22 neuen Abietanderivaten aus getrockneten Blättern von

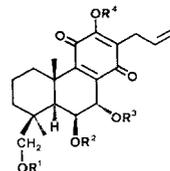
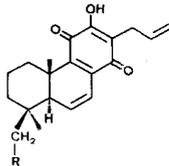
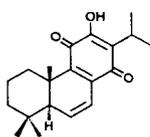
¹⁾ Aus der Dissertation von J. M. S., Universität Zürich 1982.

²⁾ Zusammenfassungen s. [1] und [2], vorangehende Mitt. s. [3].

Plectranthus lanuginosus (BENTH.) AGNEW *comb. nov.*³⁾⁴⁾. Sie gehören zur Gruppe der Coleone und Royleanone⁵⁾. Zwei der neuen Verbindungen sind Epimere der bereits bekannten Coleone C und D [12] [13], für die übrigen 20 Verbindungen schlagen wir die Bezeichnung Lanugon A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, K', L, M, N, O, P, Q, R und S vor. Ferner wurde das schon früher isolierte 6,7-Dehydroroyleanon [14] [15] in geringer Menge aufgefunden.

Milde Extraktion der getrockneten Blätter und Stengel mit Äther und Verteilung der Extrakte zwischen Toluol/Petroläther 1:1 und Methanol/Wasser 4:1 gab die polaren Anteile, deren Auftrennung wegen der Vielzahl der vorhandenen Verbindungen (Royleanone, Chinomethane, vinyloge Chinone, Spirocoleone, Diosphenole, Diketone) bedeutende Schwierigkeiten bot (s. *Schema 8* im *Exper. Teil* und *Tabelle 1*).

Schema 1



1 6,7-Dehydroroyleanon

2 R = H Lanugon A

3 R = OH Lanugon B

4 R = OCHO Lanugon C

5 R¹ = CHO, R² = R³ = R⁴ = H Lanugon D

6 R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = C₂H₅ Lanugon E

7 R¹ = R⁴ = Ac, R² = H, R³ = C₂H₅

8 R¹ = R² = R⁴ = Ac, R³ = C₅H₅

2. Strukturen der Royleanone⁶⁾ (s. *Tabelle 1* und *Schema 1*). – a) 6,7-Dehydroroyleanon (1). Feine rote Nadeln (aus Diisopropyläther), identisch mit der in [15] beschriebenen Verbindung.

b) *Lanugon A*⁷⁾ (2). Feine rote Nadeln (aus Diisopropyläther). – UV./VIS., CD. und IR.: 6,7-Dehydroroyleanon-Typus [15]. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): Im Ver-

3) Früher *Coleus lanuginosus* BENTH. [4], s. [5].

4) Wir erhielten im Oktober 1973 von Frau *Regine Pfister*, Zürich, Stecklinge einer zunächst unbekanntes Labiate, die sie in unmittelbarer Nähe von Nairobi, Kenya, gesammelt hatte. Die Identität wurde im Mai 1974 von Prof. Dr. A. D. Q. Agnew, University of Wales, Department of Botany, Aberystwyth, geklärt. Die Pflanze kommt im Hochland von Kenya an lokal sehr begrenzten Standorten vor. Die Blätter sind an ihrer Unterseite reich an kugeligen, gelben bis hellroten Drüsen. Die Pflanze wird bei uns in Kultur gehalten. Sie ist nach unseren Untersuchungen nicht identisch mit einer Probe von *C. lanuginosus* HOCHST. (?) vom Dschalla-See am Südfuss des Kilimanjaro, die wir von Dr. h. c. P. R. O. Bally, Nairobi, im März 1954 erhalten hatten. Diese enthält hauptsächlich farblose Verbindungen.

5) Als *Coleone* bezeichnen wir abietan-artige Drüseninhaltsstoffe [1]. Sie umfassen funktionell Acylhydrochinone, 8-Hydroxy-1-methylspiro[2,5]oct-5-ene-4,7-dione, Chinomethane und vinyloge Chinone (inkl. *Fuerstion* [6], *Taxodion* und *Taxodon* [7], *Maytenochinon* [8]), *Seco-abietan*-Verbindungen wie *Coleon A* [9] und *Dimere* wie die *Nilgherrone* [10] und *Grandidone* [3]). *Royleanone* sind Diterpenoide des Abietantypus mit *p*-chinoidem Ring C [11]. Gemeinsame Vorkommen von *Royleanonen* und *Coleonen* sind erst in neuerer Zeit gefunden worden.

6) Für eine Zusammenstellung spektroskopischer Argumente zum Strukturbeweis s. [16–18] und dort zit. Lit.

7) Systematischer Name: 13-Allyl-12-hydroxy-13-desisopropyl-abieta-6,8,12-trien-11,14-dion (2). Verbindungen vom Typ 2 können auch aufgrund der formalen *abeo*-Nomenklatur benannt werden, z. B. 12-Hydroxy-16,17-didehydro-17(15→16)abeo-abieta-6,8(9),12-trien-11,14-dion (2); vgl. dazu auch Fussnoten 8 und 9. Der besseren Übersicht wegen werden in den systematischen Namen alle Carbonsäureester-Gruppen als Präfixe (z. B. *Acetoxy*) behandelt.

gleich zu **1** fehlen die Signale der Isopropylgruppe, stattdessen sind vier für eine Allylgruppe⁸⁾ charakteristische Multiplette vorhanden [3,13 (*m*, $^3J_{a,x} = ^3J_{b,x} = 6,3$ Hz, 2 H, H_a-C(15) und H_b-C(15)); 4,97 (*m*, $^3J_{x,z}^{is} \approx 10$ Hz, 1 H, H_z-C(17)); 5,07 (*m*, $^3J_{x,y}^{trans} \approx 17$ Hz, 1 H, H_y-C(17)); 5,82 ppm (*m*, 1 H, H_x-C(16))]. – MS.: 312 (100, M⁺).

Tabelle 1. Übersicht über die isolierten Diterpenoide

Struktur	Name	Summenformel	Smp.	Ausbeute ^{a)} in mg
1	6,7-Dehydroroyleanon	C ₂₀ H ₂₆ O ₃	165,5–166,5°	0,2
2	Lanugon A	C ₂₀ H ₂₄ O ₃	105–108°	16
3	Lanugon B	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	122–123°	116
4	Lanugon C	C ₂₁ H ₂₄ O ₅	67–69°	90
5	Lanugon D	C ₂₁ H ₂₆ O ₇	145,5–146,5°	147
6	Lanugon E	C ₂₂ H ₃₀ O ₆	152–154°	52
10	Lanugon F	C ₂₀ H ₂₈ O ₅	b)	13
11	Lanugon G	C ₂₁ H ₂₈ O ₆	142–143°	ca. 1000 ^{c)}
12	Lanugon H	C ₂₁ H ₂₈ O ₇	140–142° (Zers.)	449
13	Lanugon I	C ₂₁ H ₂₈ O ₇	b)	7
14	Lanugon J	C ₂₂ H ₂₈ O ₈	169–170° (Zers.)	ca. 12000 ^{c)}
16	Lanugon K	C ₂₂ H ₃₀ O ₆	b)	2,3
21	Lanugon L	C ₂₀ H ₂₆ O ₅	184,5–185,5° (Zers.)	33
23	Lanugon M	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	70–71°	9
24	Lanugon N	C ₂₂ H ₃₀ O ₇	b)	33
26	Lanugon O	C ₂₀ H ₂₆ O ₅	203–205°	11
30	Lanugon P	C ₂₁ H ₂₆ O ₇	170–171°	131
31	Lanugon Q	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	203–204°	2
32	Lanugon R	C ₂₁ H ₂₄ O ₇	132–134°	26
33	Lanugon S	C ₂₁ H ₂₆ O ₈	65–69°	21
28	(15 <i>S</i>)-Coleon C	C ₂₀ H ₂₆ O ₆	202–204°	ca. 1130 ^{c)}
29	(15 <i>S</i>)-Coleon D	C ₂₀ H ₂₆ O ₆	190–193°	ca. 6000 ^{c)}

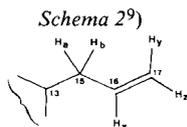
a) Kristalline Reinsubstanzen aus 7,5 kg luftgetrockneten Blättern und Stengeln von *P. lanuginosus*.

b) Der Smp. dieser Verbindung hängt sehr stark von der Temperatur bei Beginn der Messung und der Aufheizgeschwindigkeit ab. Im *Exper. Teil* sind Werte für verschiedene Messbedingungen angegeben.

c) Mengenangaben beruhen auf Schätzung, da diese Verbindungen zu einem grossen Teil als (bereits kristalline) Gemische anfielen. Ihre Auftrennung in Reinkomponenten durch Chromatographie stiess wegen Löslichkeitsproblemen auf Schwierigkeiten. In grösserer Menge war nur durch fraktionierte Kristallisation eine allmähliche Anreicherung zu erzielen.

c) **Lanugon B¹⁰** (**3**). Rubinrote Prismen (aus Äther/Methylcyclohexan). – UV./VIS., CD. und IR.: 6,7-Dehydroroyleanon-Typus [15]. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): Allylseitenkette wie in **2** und Hydroxygruppe an C(19) [3,72 ppm (*s*, A₂-System, 2 H, H₂C(19))]. – MS.: 328 (100, M⁺), 313 (7, M⁺ – CH₃), 310 (12, M⁺ – H₂O), 300 (4, M⁺ – CO).

8) Zur Bezeichnung der Protonen s. *Schema 2⁹⁾*.



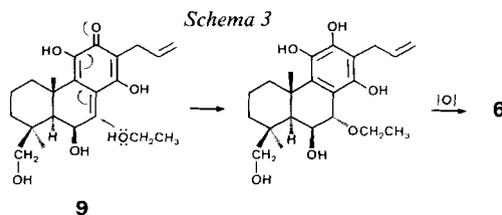
9) Die angegebene Numerierung der Seitenkette ist willkürlich und soll keine Biogenese implizieren.

10) Systematischer Name: 13-Allyl-12,19-dihydroxy-13-desisopropylabieta-6,8,12-trien-11,14-dion (**3**).

d) *Lanugon C*¹¹) (4). Rote Nadeln (aus Äther/Methylcyclohexan). – UV./VIS., CD. und IR.: 6,7-Dehydroroyleanon-Typus [15], Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1720/1728 cm^{-1})¹²). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl_3): Allylseitenkette wie in 2 und Formyloxygruppe an C(19) [4,19 und 4,33 (*AB*-System, $J_{AB} = 11,3$ Hz, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 8,18 ppm (*s* mit Feinstruktur, 1 H, $\text{OHC-O-C}(19)$)]. – MS.: 356 (100, M^+), 341 (11, $M^+ - \text{CH}_3$), 328 (15, $M^+ - \text{CO}$), 310 (39, $M^+ - \text{HCOOH}$).

e) *Lanugon D*¹³) (5). Feine, goldgelbe Nadeln (aus Dichlormethan/Diisopropyläther). – UV./VIS., CD. und IR.: Royleanon-Typus [15], Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1730 cm^{-1}), Hydroxygruppen ($\bar{\nu}(\text{OH})$: 3500 und 3520 cm^{-1}). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl_3): Allylseitenkette wie in 2, Formyloxygruppe an C(19) [4,55 (*s*, A_2 -System, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$), zusätzliche Entschirmung durch 1,3-diaxiale Hydroxygruppe an C(6)]; 8,20 ppm (*s*, 1 H, $\text{OHC-O-C}(19)$) und $6\beta,7\alpha$ -Dihydroxy-Substitution [1,65 (*br. s*, 1 H, $\text{H-C}(5)^{14}$); 4,45 (*m*, 1 H, nach Zugabe von D_2O $w_{33} \approx 5$ Hz, $\text{H-C}(6)^{14}$); 4,64 ppm (*m*, 1 H, nach Zugabe von D_2O *d*, $^3J_{6,7} \approx 2$ Hz, $\text{H-C}(7)^{14}$)]. – MS.: 390 (14, M^+), 375 (1, $M^+ - \text{CH}_3$), 372 (2, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$).

f) *Lanugon E*¹⁵) (6). Feine, gelbe Nadeln (aus Dichlormethan/Diisopropyläther). – UV./VIS., CD. und IR.: Royleanon-Typus [15], Hydroxygruppen ($\bar{\nu}(\text{OH})$: *ca.* 3300–3400 und 3510 cm^{-1}). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl_3): Allylseitenkette wie in 2, Hydroxygruppe an C(19) [3,37 und 4,29 (*AB*-System, $J_{AB} = 11,2$ Hz, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(19)^{14}$)], α -Äthoxygruppe an C(7) [1,18 (*t*, X_3 -Teil von ABX_3 -System, $J_{AX} = J_{BX} = 7$ Hz, 3, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{O-C}(7)^{14}$); 3,65–3,95 (*m* (14 Linien), *AB*-Teil von ABX_3 -System, $J_{AB} = 9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-C}(7)^{14}$); 4,38 ppm (*m*, 1 H, $\text{H-C}(7)^{14}$)] und β -Hydroxygruppe an C(6) [4,31 (*m*, 1 H, $\text{H-C}(6)^{14}$); 1,72 ppm (*br. s*, 1 H, $\text{H-C}(5)^{14}$)]. – MS.: 390 (50, M^+), 375 (2, $M^+ - \text{CH}_3$), 372 (6, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 345 (5, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$). – Die Zuordnung der beiden Hydroxyfunktionen zu C(6) und C(19) bzw. der Äthoxyfunktion zu C(7) folgt aus den spektroskopischen Daten der nachfolgend beschriebenen Derivate 7 und 8. Die C(7)-Stellung der Äthoxygruppe legt die Vermutung nahe, dass *Lanugon E* (6) bei der Isolierung durch nucleophile Addition des bei der Isolierung während kurzer Zeit verwendeten Äthanol (*s. Exper. Teil*) an C(7) einer Verbindung 9 und nachfolgende Oxydation durch Luftsauerstoff (*s. Schema 3*) entstanden ist und daher wohl als Artefakt bezeichnet werden muss.



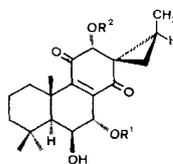
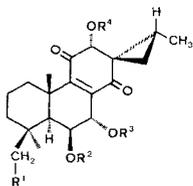
- 11) Systematischer Name: 13-Allyl-19-formyloxy-12-hydroxy-13-desisopropylabieta-6,8,12-trien-11,14-dion (4).
- 12) Angabe für KBr. In CHCl_3 fallen die beiden Banden zu einer einzigen Bande bei 1724 cm^{-1} zusammen.
- 13) Systematischer Name: 13-Allyl-19-formyloxy- $6\beta,7\alpha$,12-trihydroxy-13-desisopropylabieta-8,12-dien-11,14-dion (5).
- 14) Zuordnung durch Doppelresonanzexperiment gesichert.
- 15) Systematischer Name: 13-Allyl-7 α -äthoxy- $6\beta,12,19$ -trihydroxy-13-desisopropylabieta-8,12-dien-11,14-dion (6).

12,19-Di-O-acetyl lanugon E (7). $C_{26}H_{34}O_8$, feine, gelbe Nadelchen, Smp. 149,5–151,5° (aus Äther). – 1H -NMR. (200 MHz, $CDCl_3$): 2,14 (*s*, 3 H, AcO–C(19)); 2,31 (*s*, 3 H, AcO–C(12)); 4,29 und 4,42 ppm (*AB*-System, $J_{AB} \approx 11$ Hz, je 1 H, $H_2C(19)$). PISS.-Experiment [19]: das $\Delta\delta^{16}$ des Signals von $H_3C(20)$ beträgt 0,44. – MS.: 474 (10, M^+), 432 (100, M^+ – Keten), 414 (5, M^+ – HOAc).

6 β ,12,19-Tri-O-acetyl lanugon E (8). $C_{28}H_{36}O_9$, gelber Lack. – 1H -NMR. (200 MHz, $CDCl_3$): 2,052 und 2,049 (je *s* und 3 H, AcO–C(6) und AcO–C(19)); 2,33 (*s*, 3 H, AcO–C(12)); 3,90 und 4,47 (*AB*-System, $J_{AB} \approx 11$ Hz, je 1 H, $H_2C(19)$); 5,50 ppm (*m*, $w_{1/2} \approx 6$ Hz, 1 H, H–C(6)). – MS.: 516 (1, M^+), 474 (26, M^+ – Keten), 456 (2, M^+ – HOAc), 414 (4, M^+ – Keten – HOAc).

3. Strukturen der Spirocoleone⁶⁾¹⁷⁾ (s. Tabelle 1 und Schema 4). – a) **Lanugon F** ¹⁸⁾¹⁹⁾ **(10)**. Feine, schwach gelbstichige Plättchen (aus Aceton/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Endion [17], Hydroxygruppen ($\nu(OH)$): 3460 cm^{-1} . – 1H -NMR. (200 MHz, (D_6)Aceton, wenig D_2O): 1,56 (*s*, 3 H, $H_3C(20)$); 1,26 (*s*, 3 H, $H_3C(19)$); 1,01 (*s*, 3 H, $H_3C(18)$); 0,98 (*d*, $^3J = 6,4$ Hz, 3 H, $H_3C(17)$); 4,35 (*m*, $w_{1/2} \approx 6$ Hz, 1 H, $H_\alpha-C(6)$); 4,47 (*d*, $^3J_{6,7} \approx 2$ Hz, 1 H, $H_\beta-C(7)$); 4,39 ppm (*s*, 1 H, $H_\beta-C(12)$). – MS.: 348 (2, M^+), 330 (14, M^+ – H_2O).

Schema 4



10	$R^1 = R^2 = R^4 = H$	Lanugon F	16	$R^1 = Ac, R^2 = H$	Lanugon K
11	$R^1 = R^2 = R^4 = H, R^3 = CHO$	Lanugon G	17	$R^1 = H, R^2 = Ac$	Coleon Q
12	$R^1 = OH, R^2 = R^4 = H, R^3 = CHO$	Lanugon H	18	$R^1 = R^2 = Ac$	
13	$R^1 = OCHO, R^2 = R^3 = R^4 = H$	Lanugon I	19	$R^1 = CHO, R^2 = H$	Lanugon K'
14	$R^1 = OCHO, R^2 = R^4 = H, R^3 = CHO$	Lanugon J	20	$R^1 = CHO, R^2 = Ac$	
15	$R^1 = OCHO, R^2 = R^4 = Ac, R^3 = CHO$				

b) **Lanugon G** ¹⁸⁾²⁰⁾ **(11)**. Feine, lange, schwach gelbstichige Nadeln (aus Aceton/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Endion [17], Ester ($\nu(CO)$: 1720 cm^{-1}), Hydroxygruppen ($\nu(OH)$): 3490 cm^{-1} . – 1H -NMR. (200 MHz, (D_6)Aceton): Gegenüber **10** ist nur das Signal der α -Formyloxygruppe an C(7) neu [8,13 (*d*, $^4J = 1$ Hz, 1 H, $OHC-O-C(7)$); 5,68 ppm (*m*, $w_{1/2} \approx 5$ Hz, 1 H, $H_\beta-C(7)$)]. – MS.: M^+ fehlt, 347 (1, M^+ – $H-CO$), 330 (49, M^+ – H_2O-CO). – Eine Umlagerung von **11** in ein Royleanon mit Allylseitenkette ist in [20] beschrieben.

¹⁶⁾ $\Delta\delta = \delta((D_5)Pyridin) - \delta(CDCl_3)$.

¹⁷⁾ Spirocoleone sind Cyclohexendionspirocyclopropane mit der Partialstruktur des 8-Hydroxy-1-methyl-spiro[2.5]oct-5-en-4,7-dions.

¹⁸⁾ Die angegebene Partialstruktur der Ringe C und D sowie die *trans*-Verknüpfung der Ringe A und B mit β -Konfiguration an C(10) ergibt sich aus dem Vergleich der spektroskopischen und chiroptischen Daten (inkl. PISS.-Experimente [19]) mit denjenigen von Lanugon J, dessen relative und absolute Konfiguration gesichert ist (s. unter Kap. 3 e).

¹⁹⁾ Systematischer Name: (15*R*)-6 β ,7 α ,12 α -Trihydroxy-13 β ,16-cycloabiet-8-en-11,14-dion (**10**).

²⁰⁾ Systematischer Name: (15*R*)-7 α -Formyloxy-6 β ,12 α -dihydroxy-13 β ,16-cycloabiet-8-en-11,14-dion (**11**).

c) *Lanugon H*¹⁸)²¹⁾ (**12**). Blassgelbe Prismen (aus Dichlormethan/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Endion [17], Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1728 cm⁻¹), Hydroxygruppen ($\bar{\nu}(\text{OH})$: 3400 und ca. 3450 cm⁻¹). – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₆)Aceton wenig D₂O): Gegenüber **11** ist nur die Anwesenheit der Hydroxygruppe an C(19) neu [3,35 und 4,20 ppm (*AB*-System, J_{AB} = 11,4 Hz, je 1 H, H₂C(19))]; α -OHC–O–C(7) [8,21 (*d*, ⁴ J = 1 Hz, 1 H, OHC–O–C(7))]; 5,79 ppm (*m*, $w_{1/2}$ \approx 5 Hz, 1 H, H _{β} -C(7)). – MS.: M^+ fehlt, 364 (2, M^+ – CO), 363 (9, M^+ – H–CO), 346 (23, M^+ – H₂O–CO).

d) *Lanugon I*¹⁸)²²⁾ (**13**). Blassgelbe Prismen (aus Aceton/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Endion [17], Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1717/1722 cm⁻¹), Hydroxygruppen ($\bar{\nu}(\text{OH})$: 3350, 3440 und ca. 3470 cm⁻¹). – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₆)Aceton wenig D₂O): Gegenüber **10** ist nur die Formyloxygruppe an C(19) neu [8,19 (*s*, 1 H, OHC–O–C(19))]; 4,47 und 4,77 ppm (*AB*-System, J_{AB} = 11 Hz, je 1 H, H₂C(19)). – MS.: 392 (8, M^+), 374 (15, M^+ – H₂O).

e) *Lanugon J*²³⁾ (**14**). Blassgelbe Prismen (aus Aceton/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Endion [17], Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: ca. 1720 cm⁻¹), Hydroxygruppen ($\bar{\nu}(\text{OH})$: 3465 cm⁻¹). – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₆)Aceton wenig D₂O): Gegenüber **11** ist nur OHC–O–C(19) neu [8,14 (*s*, 1 H, OHC–O–C(19))]; 4,43 und 4,74 ppm (*AB*-System, J_{AB} = 11 Hz, je 1 H, H₂C(19)); α -Formyloxygruppe an C(7) [8,12 (*s* mit Feinstruktur, 1 H, OHC–O–C(7)¹⁴)]; 5,69 ppm (*m*, $w_{1/2}$ \approx 4 Hz, 1 H, H _{β} -C(7)). – MS.: M^+ fehlt, 392 (2, M^+ – CO), 391 (5, M^+ – H–CO), 374 (23, M^+ – HCOOH, M^+ – CO–H₂O). – Die Partialstruktur von Lanugon J bezüglich der Konfiguration an C(12) und des Spirocyclopropanrings liess sich aus den üblichen spektroskopischen Daten nicht mit genügender Sicherheit herleiten. Sie wurde mit einer Röntgenstrukturanalyse geklärt [21]. Diese lieferte Struktur **14**²⁴⁾.

6 β ,12 α -Di-O-acetyllanugon J (**15**). C₂₆H₃₂O₁₀, feine, filzige, farblose Nadeln, Smp. 177–178° (aus Aceton/Diisopropyläther). – IR.: Acetoxygruppe ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1754, 1761 cm⁻¹), Formyloxygruppe ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1735, 1729 cm⁻¹). – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₆)Aceton): 2,07 und 2,12 ppm (je *s* und 3 H, AcO–C(6) und AcO–C(12)); 5,46 (br. *d*, ³ $J_{6,7}$ \approx 2,5 Hz, 1 H, H–C(6)); 5,57 ppm (*s*, 1 H, H _{β} -C(12)). – MS.: 504 (3, M^+), 462 (10, M^+ – Keten), 458 (5, M^+ – HCOOH), 444 (3, M^+ – HOAc).

Damit ist erstmals der bisher für nicht isolierbar gehaltene (13*S*,15*R*)-Typ (s. [22] und darin zit. Lit.) bei Spirocoleonen gesichert nachgewiesen²⁵⁾.

f) *Lanugon K*²⁶⁾ (**16**). Kleine, blassgelbe Kristalle (aus Aceton/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Endion [17], Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: ca. 1730 cm⁻¹). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): Signifikante Unterschiede gegenüber Verbindungen **10–14**: das Signal von H₃C(17) liegt jetzt bei tiefem [1,27 ppm (*d*, ³ J = 6,6 Hz, 3 H)], das von H–

21) Systematischer Name: (15*R*)-7 α -Formyloxy-6 β ,12 α ,19-trihydroxy-13 β ,16-cycloabiet-8-en-11,14-dion (**12**).

22) Systematischer Name: (15*R*)-19-Formyloxy-6 β ,7 α ,12 α -trihydroxy-13 β ,16-cycloabiet-8-en-11,14-dion (**13**).

23) Systematischer Name: (15*R*)-7 α ,19-Bis(formyloxy)-6 β ,12 α -dihydroxy-13 β ,16-cycloabiet-8-en-11,14-dion (**14**).

24) Die in **14** angegebene absolute Konfiguration folgt aus dem Vergleich der CD-Daten mit denjenigen von Coleon P [22], revidierte Struktur [21].

25) Mechanistische, strukturelle und biogenetische Aspekte dieses Befundes werden in den nachfolgenden Arbeiten [21] und [23] diskutiert; Solvolysereaktion von **14** s. [20].

26) Systematischer Name: (15*S*)-7 α -Acetoxy-6 β ,12 α -dihydroxy-13 β ,16-cycloabiet-8-en-11,14-dion (**16**).

C(12) dagegen bei hohem Feld [4,15 ppm (m , $w_{1/2} \approx 7$ Hz, 1 H)]. Dies lässt auf das Vorliegen der (13*S*,15*S*)-Konfiguration schliessen, wie sie bei Coleon Q (17) [22] gefunden wurde²⁷⁾28). Die übrigen Methylsignale liegen ähnlich wie bei Lanugon G (11). Acetoxygruppe: 2,05 (s , 3 H, AcO–C(7)); 5,56 ppm (br. s , 1 H, H_{β} -C(7)). – MS.: M^+ fehlt, 361 (1, M^+ – H–CO), 343 (1, 361 – H₂O), 330 (72, M^+ – HOAc). – Die angestrebte chemische Korrelation von Lanugon K (16) mit 7-*O*-Acetylcoleon Q (18) [22] liess sich nicht vollständig erreichen: Da 16 nur in sehr geringer Menge isoliert werden konnte, musste für die Acetylierung ein nicht ganz reines Mutterlaugenpräparat eingesetzt werden, welches – wie sich später herausstellte – neben wenig Lanugon K (16) hauptsächlich die 7-Formyloxyverbindung 19 (= Lanugon K' (19)²⁹⁾) enthielt, deren 12-*O*-Acetylderivat 20 schliesslich in geringer Menge kristallin, jedoch nicht vollständig rein³⁰⁾ erhalten wurde.

12 α -*O*-Acetyl lanugon K' (20). C₂₃H₃₀O₇, feine, blassgelbe Nadelchen, Smp. 212–213° (Zers.; aus Aceton/Diisopropyläther), im DC. nicht von 18 [22] unterscheidbar. – CD. (qualitativ): Die $\Delta\epsilon_{\max}$ -Werte entsprechen denen von 18 [22]. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 2,11 (s , 3 H, AcO–C(12)); 4,84 (s , 1 H, H_{β} -C(12)); 8,06 (s mit Feinstruktur, 1 H, OHC–O–C(7)); 5,72 (m , 1 H, H_{β} -C(7)). Signale der Nebenkomponente³⁰⁾ (identisch mit 18³¹⁾): 2,07 (s , \ll 3 H, AcO–C(7)); 5,60 (m , \ll 1 H, H–C(7)). Mit Ausnahme der Signale für OHC–O–C(7) und für das zugehörige Methinproton

27) Diesen Befund bestätigt ein Vergleich der CD-Spektren von 16 und 17, die sich deutlich von demjenigen von 11 des (13*S*,15*R*)-Typs unterscheiden, das im übrigen strukturell sehr ähnlich ist; s. Fig. 1.

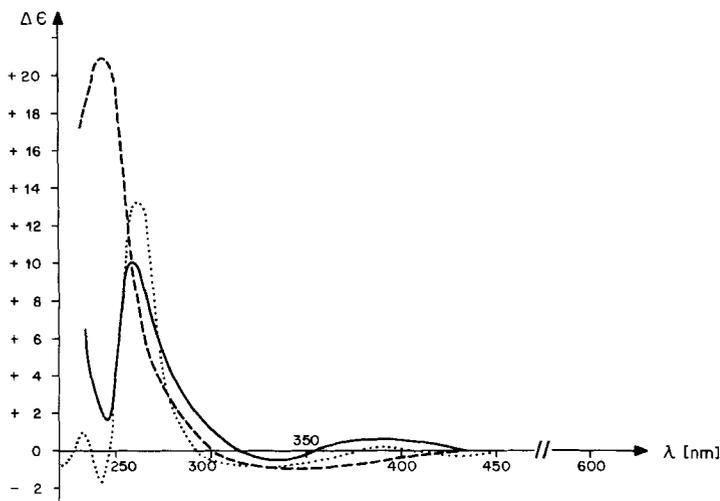


Fig. 1. CD-Spektren von Lanugon K (16) (—), Coleon Q (17) (····) und Lanugon G (11) (-----)

28) Biogenetische Aspekte dieses Befundes werden in [23] und [21] diskutiert.

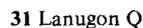
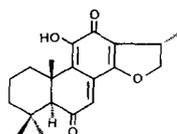
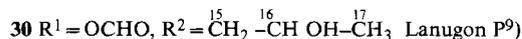
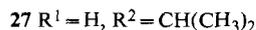
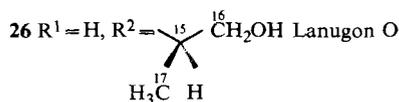
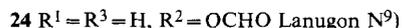
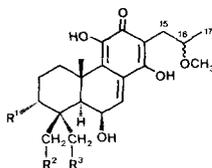
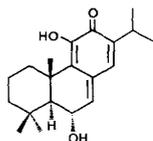
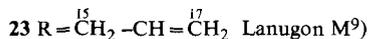
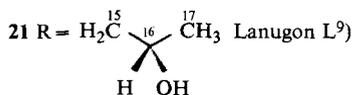
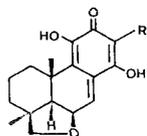
29) Systematischer Name: (15*S*)-7 α -Formyloxy-6 β ,12 α -dihydroxy-13 β ,16-cycloabiet-8-en-11,14-dion (19).

30) Nebenkomponente: Das gesuchte, mit 18 identische 12-*O*-Acetylderivat von 16. Diese Nebenkomponente weist im HPLC. eine mit authentischem 18 identische Retentionszeit auf.

31) Die in [22] nicht mitgeteilten CD- und ¹H-NMR.-Daten von 18 sind im *Exper. Teil* dieser Arbeit wiedergegeben.

H-C(7) weisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **20** und **18** sehr gute Übereinstimmung auf (s. *Exper. Teil*), insbesondere auch bezüglich der für den (13*S*,15*S*)-Typ charakteristischen Signale von H-C(12) und H₃C(17). – MS.: M^+ fehlt, 376 (1, M^+ – Keten).

Schema 5



4. Strukturen der Chinomethane und vinylogenen Chinone (s. *Tabelle 1* und *Schema 5*). – a) *Lanugon L*³² (**21**). Kräftiggelbe Kristalle (aus Aceton/Diisopropyläther). – UV./VIS. (Methanol): 315 (4,35), ca. 410 nm (3,00); Chinomethan vom Typus des Taxodons (**22**) [7]. – CD.: s. *Fig. 2*. – IR.: 1604, 1592 (Chinoncarbonyl und konjugierte Doppelbindungen), 3260, 3335 cm^{-1} (chelierte Hydroxygruppen). – $^1\text{H-NMR}$. (80 MHz, (D₆)Aceton): Die Unterschiede zu **22** [7] betreffen das Olefinproton H-C(7)¹⁴ [7,17 ppm (d , $^3J_{6,7} = 5$ Hz, 1 H)], das in **21** durch die *peri*-ständige Hydroxygruppe an C(14) entschirmt ist, die β -Konfiguration der Sauerstofffunktion an C(6) von **21** [1,72 (d , $^3J_{5,6} = 5$ Hz, 1 H, H-C(5)¹⁴); 4,66 ppm (*t*-artiges $d \times d$,

³²) Systematischer Name: 6 β ,19-Epoxy-11,14-dihydroxy-13-(2-hydroxypropyl)-13-desisopropylabieta-7,9(11),13-trien-12-on (**21**).

$^3J_{6,7} = ^3J_{5,6} = 5$ Hz, 1 H, H-C(6)¹⁴), das 6,19-Epoxid [3,68 und 3,86 ppm (*AB*-System, $J_{AB} = 8$ Hz³³), je 1 H, H₂C(19)] und die 2-Hydroxypropyl-Seitenkette von **21** (*ABMY*₃-System bei 1,20 (*d*, *Y*₃-Teil, $^3J_{MY} = 6,1$ Hz, 3 H, H₃C(17)⁹); 4,05 (*m*, *M*-Teil, 1 H, H-C(16)⁹); ca. 2,3–3,0 ppm (*m*, *AB*-Teil, $^2J_{AB} = 15$ Hz, 2 H, H₂C(15)⁹)]. – MS.: 346 (86, *M*⁺), 328 (100, *M*⁺ – H₂O), 313 (20, 328 – CH₃), 300 (56, 328 – CO). – Die auf spektroskopischen Argumenten beruhende ungewöhnliche Struktur, mit dem in der Diterpen-Reihe erstmalig aufgefundenen 6,19-Epoxid sowie mit einer Chinomethan-Partialstruktur wurde schliesslich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Sie lieferte überdies unter der Annahme einer (5 α ,10 β)-Konfiguration³⁴) die (*S*)-Konfiguration für C(16)⁹), s. Fig. 3–6.

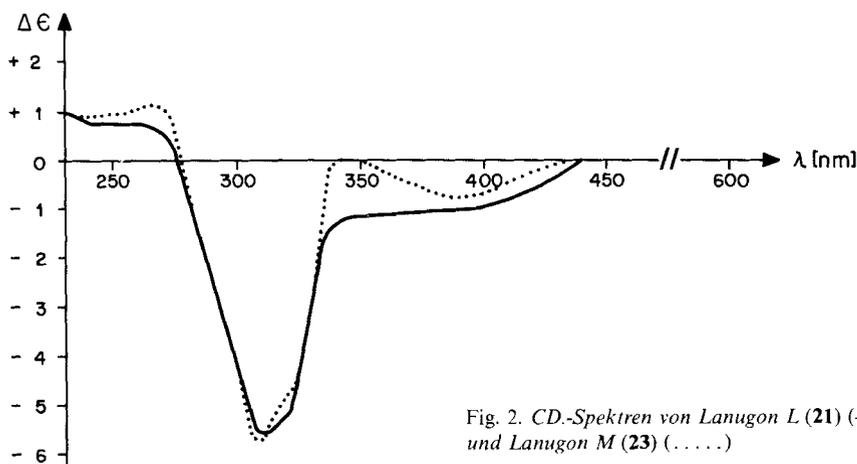


Fig. 2. CD-Spektren von Lanugon L (**21**) (—) und Lanugon M (**23**) (.....)

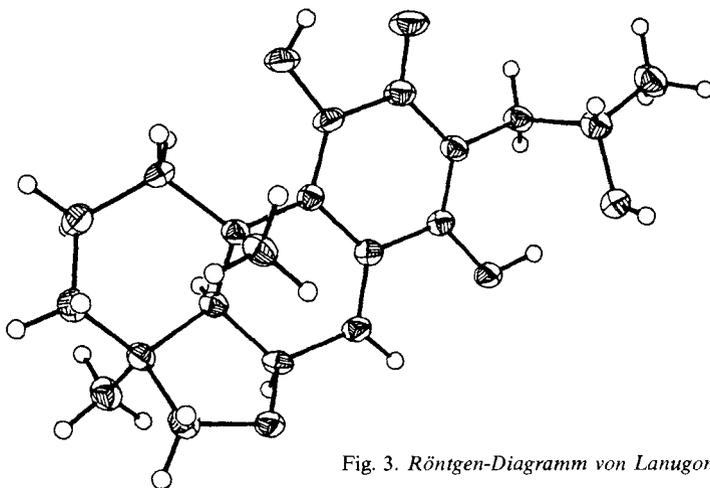


Fig. 3. Röntgen-Diagramm von Lanugon L (**21**)

³³⁾ Vgl. [24].

³⁴⁾ Dies ist aus biogenetischen Überlegungen im Vergleich mit den übrigen Lanugonen naheliegend; chiroptische Daten von Vergleichsverbindungen fehlen.

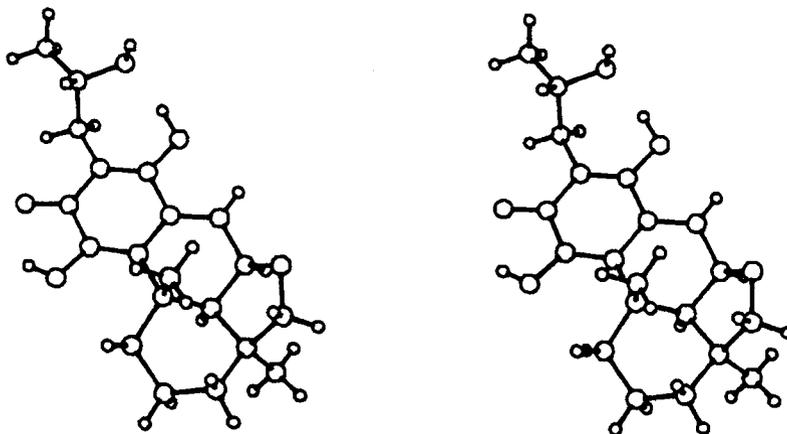
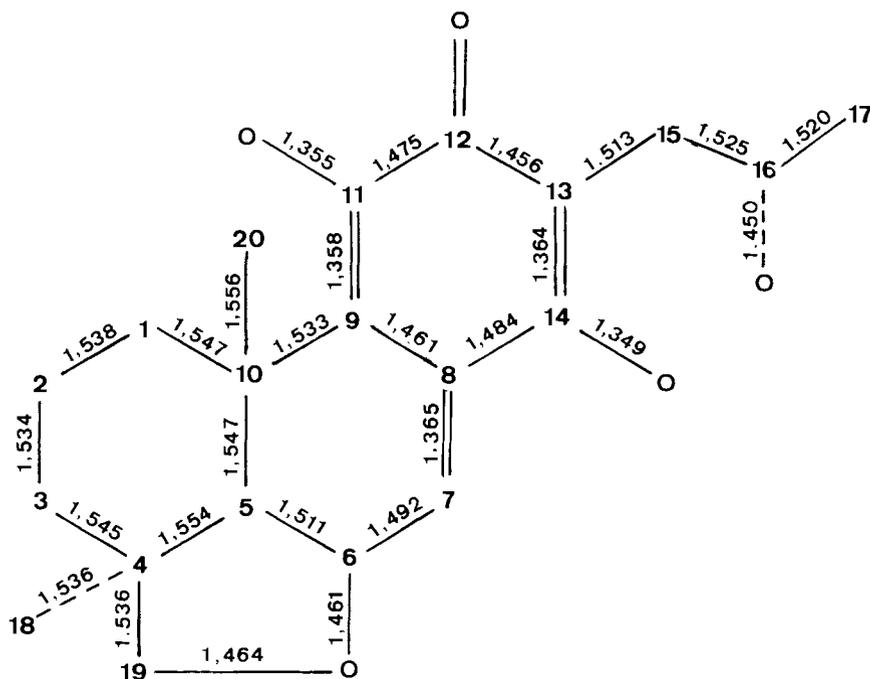


Fig. 4. Stereoprojektion von Lanugon L (21)


 Fig. 5. Bindungslängen von Lanugon L (21) (in Å)⁹⁾

b) *Lanugon M*³⁵⁾ (23). Goldgelbe Kristalle (aus Äther/Methylcyclohexan). – UV./VIS., CD. (s. Fig. 2), IR.: Sehr ähnlich wie bei Lanugon L (21); zusätzlich $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$: 1648 cm^{-1} . – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₆)Aceton): Unterschiedlich zu 21

³⁵⁾ Systematischer Name: 13-Allyl-6 β ,19-epoxy-11,14-dihydroxy-13-desisopropylabieta-7,9(11),13-trien-12-on (23).

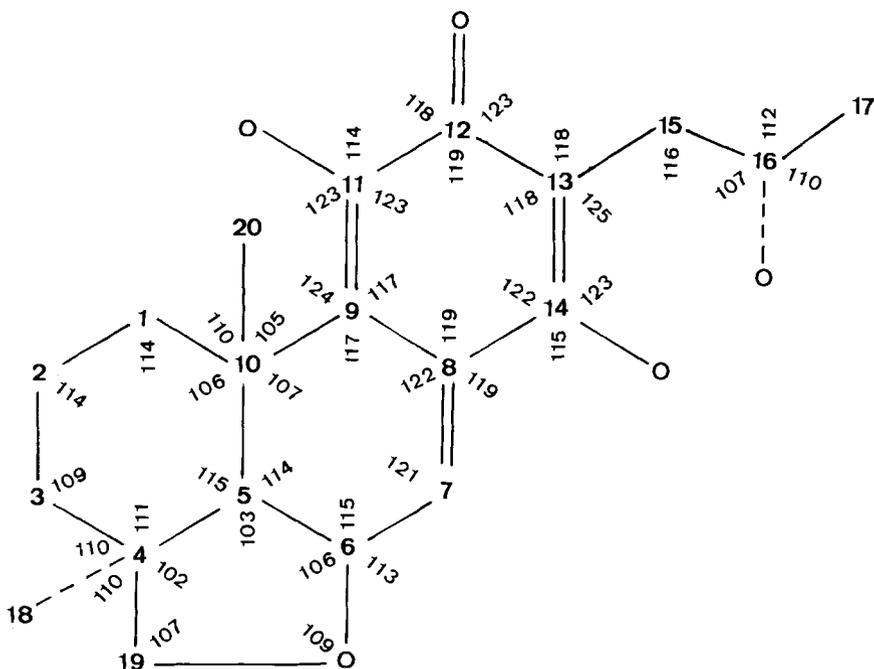


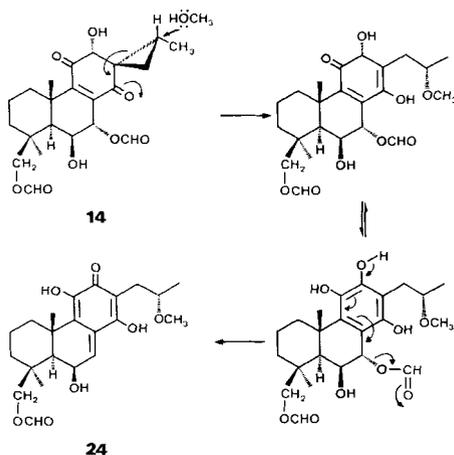
Fig. 6. Wichtigste Bindungswinkel von Lanugon L (**21**) (in $^{\circ}$)⁹

sind die Signale der Allylseitenkette⁸) [3,27 ($d \times qa$ -artiges m , ${}^3J_{a,x} = {}^3J_{b,x} = 6$ Hz, 2 H, H_a -C(15) und H_b -C(15)); 5,80 (m , 1 H, H_x -C(16)); 4,70–5,15 ppm (m , 2 H, H_2C (17))]. – MS.: 328 (100, M^+), 287 (12, $M^+ - C_3H_5$).

c) *Lanugon N*³⁶) (**24**). Sehr feine, filzige, hellgelbe Nadeln (aus Aceton/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Chinomethan-Typus wie **21** und **23**; Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1701 cm^{-1}), chelierte Hydroxygruppen ($\bar{\nu}(\text{OH})$: 3325 und 3495 cm^{-1}). – ${}^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): Chinomethan-Olefinproton $\text{H-C}(7)$ durch *peri*-ständige Hydroxygruppe an C(14) entschirmt [7,29 ppm (d , ${}^3J_{6,7} = 6,8$ Hz, 1 H)], β -Hydroxygruppe an C(6) [ca. 4,8–5,0 ppm (m , 1 H, $\text{H-C}(6)$)], $\text{H}_3\text{C}(20)$ bei tiefem Feld [1,54 ppm (s , 3 H), $\Delta\delta^{16}) = 0,49$], Formyloxygruppe an C(19) [8,15 (s , 1 H, $\text{OHC-O-C}(19)$); 4,70 und 4,86 ppm (AB -System, $J_{AB} = 11,2$ Hz, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$)] und 2-Methoxypropyl-Seitenkette [ca. 2,5–3,0 (m , $J_{AB} = 15$ Hz, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(15)$ ⁹); 3,65 (m , $w_{1/2} \approx 18$ Hz, 1 H, $\text{H-C}(16)$ ⁹); 1,23 (d , ${}^3J = 5,8$ Hz, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$ ⁹); 3,42 ppm (s , 3 H, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$ ⁹)]. – MS.: 406 (2, M^+), 360 (39, $M^+ - \text{HCOOH}$). – Die Methoxygruppe in der Seitenkette lässt vermuten, dass **24** bei der Isolierung im Laufe der Verteilung des Rohextraktes solvolytisch aus Lanugon J (**21**) entstanden ist (s. *Schema 6*); vgl. auch die durch Solvolyse aus einem Spirocoleon erhaltene Verbindung **25** [17].

³⁶) Systematischer Name: 19-Formyloxy-6 β ,11,14-trihydroxy-13-(2-methoxypropyl)-13-desisopropylabieta-7,9(11),13-trien-12-on (**24**).

Schema 6



d) *Lanugon O*³⁷) (**26**). Feine, goldgelbe Nadeln (aus Dichlormethan/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Typ des 14-Hydroxytaxodions (**27**) [25], jedoch waren keine Anzeichen für ein dynamisches Strukturverhalten wie bei **27** [25] festzustellen. – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₆)Aceton): Unterschied gegenüber **27** [25] betrifft die 2-Hydroxy-1-methyläthyl-Seitenkette [ABMY₃-System bei 3,4–3,7 (*m*, 1 H, H-C(15)); 3,7–4,1 (*m*, ²J_{AB} ≈ 10 Hz, 2 H, H₂C(16)); 1,19 ppm (*d*, ³J_{MY} = 7 Hz, 3 H, H₃C(17))]. – MS.: 346 (44, M⁺), 331 (8, M⁺ – CH₃), 328 (33, M⁺ – H₂O). – Die in **26** angegebene absolute und relative Konfiguration folgt aus der Partialsynthese von **26** ausgehend von (15*S*)-Coleon C (**28**) bzw. (15*S*)-Coleon D (**29**; s. unten, *Schema 7*, s. [20].

e) *Lanugon P*³⁸) (**30**). Goldgelbe Nadeln (aus Dichlormethan/Diisopropyläther). – UV./VIS., IR.: Typ des 14-Hydroxytaxodions (**27**) [25], jedoch waren auch hier keine Anzeichen für ein dynamisches Strukturverhalten wie bei **27** [25] festzustellen. – IR.: Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1722 cm⁻¹), chelierte Hydroxygruppen ($\bar{\nu}(\text{OH})$: 3280, 3415 cm⁻¹). – ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): Unterschiede zu **27** betreffen die Formyloxygruppe an C(19) [8,12 (*s*, 1 H, OHC–O–C(19))]; 4,60 und 4,80 ppm (AB-System, J_{AB} = 11 Hz, je 1 H, H₂C(19))] und die 2-Hydroxypropyl-Seitenkette [2,5–3,4 (*m*, 2 H, H₂C(15))⁹]; 4,05–4,45 (*m*, 1 H, H–C(16)⁹)¹⁴]; 1,35 ppm (*d*, ³J = 6 Hz, 3 H, H₃C(17)⁹)¹⁴]]. – MS.: 390 (8, M⁺), 372 (3, M⁺ – H₂O), 344 (24, M⁺ – HCOOH). – Die relative Konfiguration an C(16)⁹) ist noch ungeklärt, die angegebene absolute Konfiguration von **30** folgt aus dem Vergleich des CD.-Spektrums mit demjenigen von **26**.

f) *Lanugon Q*³⁹) (**31**). Kleine, goldgelbe Kristalle (aus Diisopropyläther). – UV./VIS.: Typ des 14-Hydroxytaxodions (**27**) [25], jedoch sind alle Absorptionen leicht bathochrom verschoben. – IR.: Gegenüber **26** fehlt eine Hydroxybande bei 3445

³⁷) Systematischer Name: (15*S*)-11,14,16-Trihydroxyabieta-7,9(11),13-trien-6,12-dion (**26**).

³⁸) Systematischer Name: 19-Formyloxy-11,14-dihydroxy-13-(2-hydroxypropyl)-13-desisopropylabieta-7,9(11),13-trien-6,12-dion (**30**).

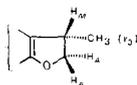
³⁹) Systematischer Name: (15*S*)-14,16-Epoxy-11-hydroxyabieta-7,9(11),13-trien-6,12-dion (**31**).

cm^{-1} , dagegen sind zusätzlich Ätherbanden vorhanden: 1020 ($\bar{\nu}(\text{C}-\text{O}$ asym.)), 930 cm^{-1} ($\bar{\nu}(\text{C}-\text{O}$ sym.)). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): Unterschied zu **26**: Die Seitenkette ist zum Dihydrofuranring⁴⁰) geschlossen, s. *Tabelle 2*. – MS.: 328 (28, M^+), 313 (8, $M^+ - \text{CH}_3$), 300 (6, $M^+ - \text{CO}$), 295 (12, $M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$). Absolute und relative Konfiguration von **31** folgen aus der Partialsynthese ausgehend von **26**, s. [20].

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (200 MHz, CDCl_3) des 3-Methyl-2,3-dihydrofuran-Ringes in Lanugon Q (**31**)

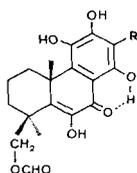
	δ [ppm] ^{a)}
H_A	4,77 («t») $d \times d$
H_B	4,26 ($d \times d$)
H_M	3,55 («m»), $d \times d \times qa$, $w_{1/2} = 26$)
$\text{H}_3\text{C}(Y_3)$	1,31 (d)

a) $^2J_{AB} = ^3J_{AM} = 10$, $^3J_{BM} = 6$ und $^3J_{MY} = 6,9$ Hz.



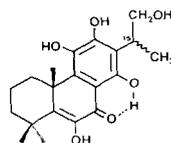
5. Strukturen der Diosphenole und Diketone⁶⁾ (s. *Tabelle 1* und *Schema 7*). – a) *Lanugon R*⁴¹⁾ (32**). Gelbe Nadelbüschel (aus Dichlormethan/Pentan). UV./VIS.: Diosphenol [16]. – IR.: Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1715 cm^{-1}). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): Formyloxygruppe an C(19) [8,11 ppm (s mit Feinstruktur, 1 H, $\text{OHC}-\text{O}-\text{C}(19)$); 4,33 und 4,80 ppm (AB -System, $J_{AB} = 10,6$ Hz, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$)] und Allylseitenkette⁸⁾ [3,56 (m (« $d \times t$ »)), $^3J_{a,x} = ^3J_{b,x} = 6,2$ Hz, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(15)$); 5,27 ($d \times qa$ -artiges m , $^3J_{x,z}^{\text{cis}} = 9,9$ Hz, 1 H, $\text{H}_x-\text{C}(17)$); 5,32 ($d \times qa$ -artiges m , $^3J_{x,y}^{\text{trans}} = 17,3$ Hz, 1 H, $\text{H}_y-\text{C}(17)$); 6,03 ppm (m , 1 H, $\text{H}_x-\text{C}(16)$)]. – MS.: 388 (19, M^+), 373 (22, $M^+ - \text{CH}_3$), 342 (29, $M^+ - \text{HCOOH}$).**

Schema 7



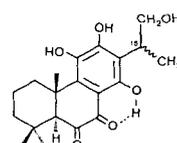
32 R = $^{-15}\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{17}{\text{C}}\text{H}_2$ Lanugon R⁹⁾

33 R = $^{-15}\text{CH}_2-\text{CHOH}-\overset{17}{\text{C}}\text{H}_3$ Lanugon S⁹⁾



28 (15*S*)-Coleon C

34 (15*R*)-Coleon C



29 (15*S*)-Coleon D

35 (15*R*)-Coleon D

b) *Lanugon S*⁴²⁾ (**33**). Feine, gelbe Nadeln (aus Dichlormethan/Diisopropyläther). – UV./VIS.: Diosphenol [16]. – IR.: Ester ($\bar{\nu}(\text{CO})$: 1712 cm^{-1}). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): Der wesentliche Unterschied zu **32** betrifft die 2-Hydroxypropyl-Seitenkette [$ABMY$ -System bei 2,88 und 3,07 (je $d \times d$, AB -Teil, $J_{AB} = 14,5$ Hz, $J_{AM} = 2,5$ Hz, $J_{BM} = 6,8$ Hz, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(15)$); 4,33 (m , M -Teil, 1 H, $\text{H}-\text{C}(16)$); 1,32

⁴⁰⁾ Ein analoger 3-Methyl-2,3-dihydrofuran-Ring findet sich z. B. bei Lycosanhol aus *Lycopodium lucidulum* [26][27], dessen Identität mit partialsynthetischem Anhydrocoleon C bewiesen wurde [28], und bei Hyptol aus *Hyptis fruticosa* [29].

⁴¹⁾ Systematischer Name: 13-Allyl-19-formyloxy-6,11,12,14-tetrahydroxy-13-desisopropylabieta-5(6),8,11,13-tetraen-7-on (**32**).

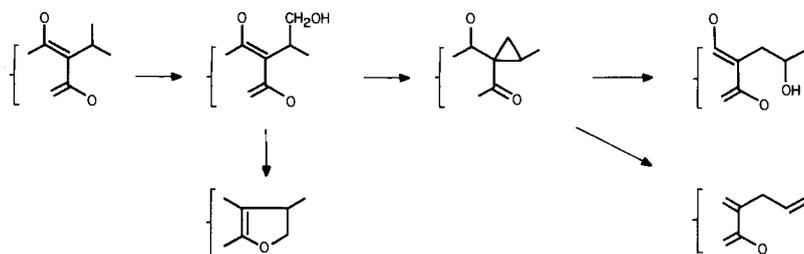
⁴²⁾ Systematischer Name: 19-Formyloxy-6,11,12,14-tetrahydroxy-13-(2-hydroxypropyl)-13-desisopropylabieta-5,8,11,13-tetraen-7-on (**33**).

(*d*, Y_3 -Teil, $^3J_{MY}=6,1$ Hz, 3 H, $H_3C(17)$]). – MS.: 406 (47, M^+), 391 (33, $M^+ - CH_3$), 388 (7, $M^+ - H_2O$), 373 (54, $M^+ - H_2O - CH_3$).

c) (15*S*)-Coleon C (28) und (15*S*)-Coleon D (29) sind C(15)-Epimere der früher beschriebenen Verbindungen Coleon C (34) und Coleon D (35) [12] [13]. Ihre Charakterisierung und Bedeutung für den sterischen Verlauf der Bildung von Cyclopropanspiroverbindungen wird in der nachfolgenden Mitteilung [23] behandelt.

6. **Weitere Inhaltsstoffe.** – An nicht-diterpenoiden Inhaltsstoffen wurden in den Blattdrüsen von *P. lanuginosus* aufgefunden und identifiziert: α -Amyrin [30], Lutein [31] sowie ein Fettsäurengemisch aus Stearin-, Heptadecan- und Palmitinsäure.

7. **Bemerkungen.** – Die vorliegende eingehende Analyse der Diterpenoide aus Blattdrüsen von *P. lanuginosus* hat das bisher umfangreichste Oxydationsmuster am Abietangerüst zu Tag gefördert. Neben Royleanonon (Verbindungen 1–6), Acylhydrochinonen mit Diosphenol- (28, 32, 33) und Dioxostrukturen (29) fällt der Reichtum an Chinomethanen (21, 23, 24), vinylogenen Chinonen (26, 30, 31) und Spiroverbindungen (10–14, 16, 19) auf. Erstmals ist in einer einzelnen Spezies die ganze Sequenz der katabolen Modifikation einer Isopropylgruppe in einem Abietanderivat aufgefunden worden:

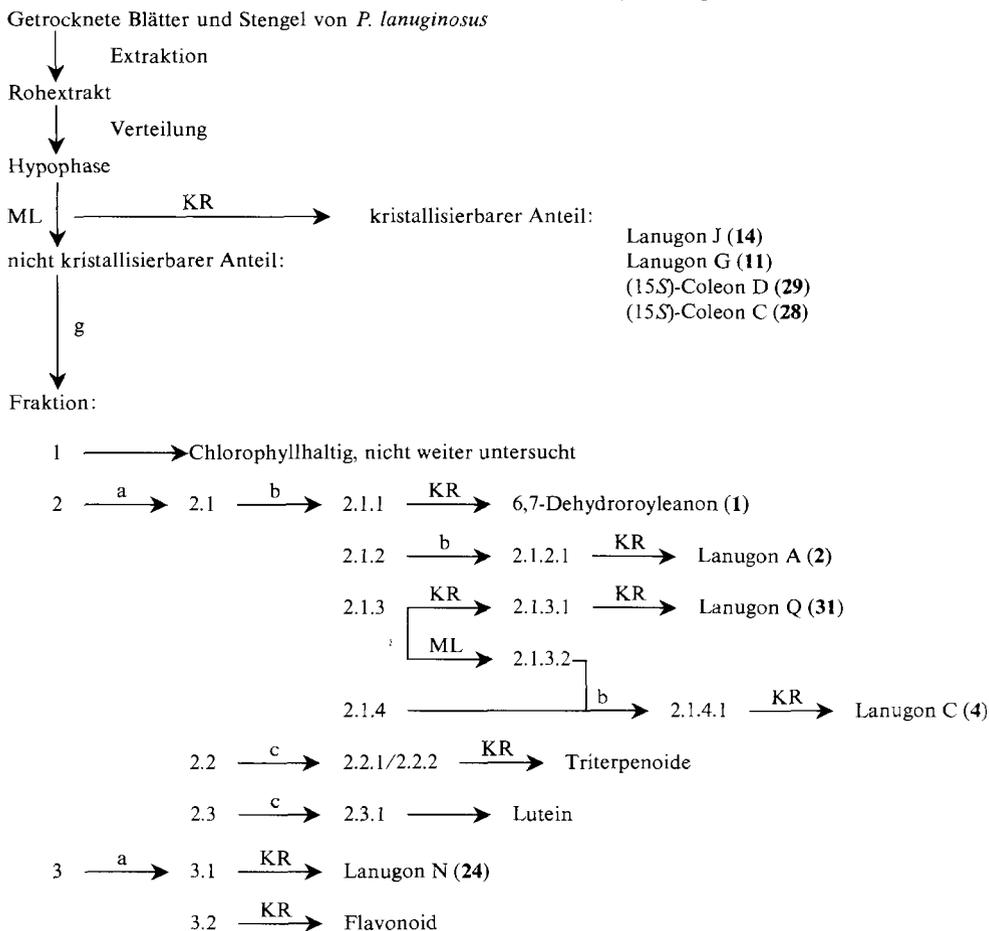


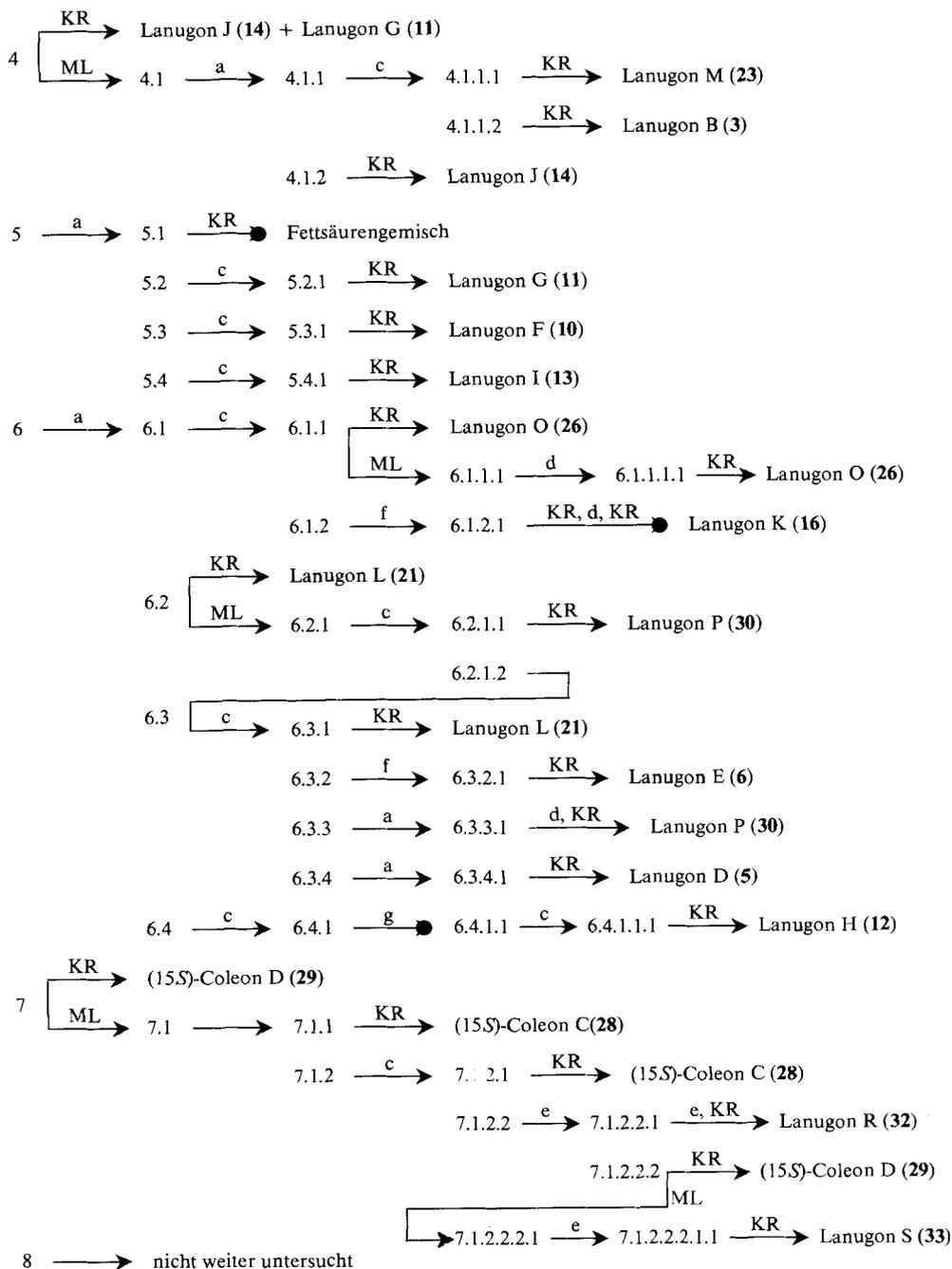
Bisher sind Allylgruppen nur in Coleon A aus *C. ignarius* [9] und im Coleon F aus *C. barbatus*, *C. kilimandschari* und *C. sp.* BALLY 10431 [32] gefunden worden. Eine 2-Hydroxypropyl-Seitenkette besitzt Coleon E, das zusammen mit Coleon F vorkommt [33]. Sie ist auch in drei Royleanonon aus *C. coeruleus* enthalten [17]. Während die Allylgruppe in Coleon A aus einer Fragmentierung mit Spaltung der C(1),C(10)-Bindung stammt, hatten wir für diejenige in Coleon F eine [1,5]-H-Verschiebung in einem 8-Hydroxy-1-methylspiro[2.5]oct-5-ene-4,7-dion mit *cis*-ständigen Methyl- und Carbonylgruppen postuliert [1] [2] [22]. Die 2-Hydroxypropyl-Seitenkette hingegen könnte durch eine Solvolysereaktion am Spirocyclopropanring entstehen [33]. Coleone mit Spirocyclopropan- und 2-Hydroxypropyl-Funktionen wurden erstmals in *C. coeruleus* zusammen angetroffen [17]. Nun liegen in *P. lanuginosus* alle Strukturelemente in mehrfacher Variation vor. Bemerkenswert ist die Dominanz der bisher nicht für isolierbar gehaltenen Spirocyclopropanstruktur mit *cis*-ständiger Methyl- und Carbonylgruppe (C(14)). Sie ist vermutlich der Grund, weshalb die Mehrzahl der Lanugone Allyl- oder 2-Hydroxypropyl-Seitenketten enthält. Spezies-eigentümlich ist der Reichtum an Ameisensäureestern von C(19)- und C(7)-Alkoholen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Hilfe, den Herren Dr. J. H. Bieri und R. Prewé für die Röntgenstrukturanalyse und den analytischen Abteilungen unseres Instituts für IR-, NMR-, Massenspektren sowie für Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Allgemeine Arbeitstechniken, verwendete Geräte und Angabe der Spektraldaten wie in früheren Mitteilungen dieser Reihe, s. z. B. [34]. Ergänzungen: ^1H - und ^{13}C -NMR.: bei 80 bzw. 20 MHz an einem *Varian-FT-80A*-Spektrometer. *UV./VIS.* (Lösungsmittel): λ_{max} in nm (ϵ (quantitative Spektren) bzw. E_{rel} (qualitative Spektren)). *CD.* (Dioxan): Wo zwei Konzentrationen angegeben sind, gilt die kleinere im kurzwelligen Bereich, die grössere im langwelligen. *Säulenchromatographie: Typ A:* An Kieselgel *Mallinckrodt* (nach *Ramsey & Patterson*), 100 mesh, nass eingefüllt; Probe in Lösung oder trocken (aufgezogen auf *Celite* oder Kieselgel *Mallinckrodt*) aufgetragen; Eluierung unter leichtem N_2 -Überdruck (≤ 1 bar). Falls Äther als letztes Eluierungsmittel angegeben ist, so wurde die Säule nach der Eluierung mit den übrigen Eluierungsmitteln ausgestossen, in Farbzonem zerlegt und diese mit Äther eluiert. *Typ B:* Wie Typ A, jedoch Adsorbens trocken eingefüllt und durch Klopfen gestopft; Probe, wo nicht anders vermerkt, im Eluierungsmittel aufgetragen; Eluierung unter leichtem Wasserstrahlpumpenvakuum. Nach optimaler Entwicklung wurde die Säule ausgestossen, in Farbzonem zerlegt und diese mit Äther eluiert. *Typ C:* An *Sephadex LH-20* (*Pharmacia Fine Chemicals*) mit Dichlormethan/Hexan 6:1 (= Gemisch I) und Dichlormethan/Aceton 4:1 (= Gemisch II). *Typ D:* An Kieselgel 60 HR reinst «für Dünnschichtchromatographie» (*Merck*) mit Gerät *Jobin-Yvon Chromatospac Prep 100* für präp. Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC.), mit Säuleneinsatz 4×50 cm; Detektion mit Refraktometer *Waters R 404*. *Schmelzpunkte:* Vgl. *Tabelle 1*, Fussnote b). Werte aus *Tabelle 1* werden im *Exper. Teil* nicht wiederholt.

Schema 8. Übersicht über die Auftrennung^{a)}



a) Abkürzungen: KR Kristallisation, ML Mutterlauge, Säulenchromatographie an Kieselgel: a) Benzol/Äther, b) Hexan/CH₂Cl₂, c) Hexan/Aceton, d) CH₂Cl₂, e) CHCl₃, f) Präp. DC. an Kieselgel: Hexan/Aceton, g) Säulenchromatographie an *Sephadex LH-20*.

1. Isolierung der Diterpenoide (s. Schema 8). – Luftgetrocknete Blätter und Stengel (7,5 kg) von *P. lanuginosus* (aus den in Fussnote 4 erwähnten Stecklingen im Freien in der Nähe von Zürich aufgezogenen Pflanzen, Ernte 1974 und 1975) wurden mit Äther perkoliert, dann wurde der Extrakt bei 40° i. V. eingedampft. Das erhaltene Farharz (127,9 g) wurde in Toluol/Petroläther (30–60°) 1:1 aufgenommen und mit CH₃OH/H₂O 4:1 mehrfach extrahiert. Die vereinigten Hypophasen wurden mit Toluol/Petroläther 1:1 zurückgewaschen und bei 40–50° i. V. unter mehrfacher Zugabe von abs. Äthanol zur azeotropen Entfernung des Wassers eingedampft. Aus den erhaltenen hypophasischen Anteilen (75,77 g; 1,0% bzgl. eingesetzten Pflanzenmaterials) wurde durch mehrfache Kristallisation aus Dichlormethan/Aceton/Diisopropyläther ein rohes kristallines Gemisch von *Lanugon J* (**14**), *Lanugon G* (**11**), (15*S*)-*Coleon D* (**29**) und (15*S*)-*Coleon C*⁴³) (**28**) erhalten (27,5 g), das nur durch fraktionierte Kristallisation (Aceton/Diisopropyläther oder CH₂Cl₂/Aceton/Diisopropyläther) in grösserer Menge aufgetrennt werden konnte (vgl. Tab. 1, Fussnote c). Die nicht kristallisierbaren hypophasischen Anteile (48,26 g) wurden in zwei Portionen durch Säulenchromatographie *Typ C* (je 350 g *Sephadex LH-20*, Eluierung während ca. 2 Std. mit Gemisch I, dann mit Gemisch II) in acht Rohfraktionen (1–8) aufgetrennt.

a) *Fraktion 1* (1,18 g) enthielt hauptsächlich Chlorophylle. Sie wurde nicht weiter untersucht.

b) *Fraktion 2* (2,73 g): Säulenchromatographie *Typ B* (Benzol/Äther 7:1) lieferte die Fraktionen 2.1 (rotbraun), 2.2 (blassbraun) und 2.3 (braunorange).

Aus *Fraktion 2.1* (464 mg) wurden nach Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, CH₂Cl₂/Hexan 1:4→1:2→1:0) die Fraktionen 2.1.1 (rot), 2.1.2 (rot), 2.1.3 (rotbraun) und 2.1.4 (rot) erhalten.

Fraktion 2.1.1 lieferte nach Kristallisation aus Diisopropyläther ca. 0,2 mg *6,7-Dehydroroyleanon* (**1**), gemäss DC.-Eigenschaften, Smp. und Misch-Smp., UV./VIS. (Äther), MS., identisch mit der in [15] beschriebenen Verbindung.

Fraktion 2.1.2 lieferte nach Kristallisation aus Diisopropyläther, Rechromatographie der Mutterlauge und Nachbarfraktionen Säulenchromatographie *Typ A*, Probe gelöst aufgetragen, Hexan/CH₂Cl₂ 2:1) insgesamt 25 mg rohes **2**. Umkristallisation aus Diisopropyläther ergab schliesslich 16 mg reines *Lanugon A* (**2**).

Fraktion 2.1.3 lieferte aus Diisopropyläther 2 mg reines *Lanugon Q* (**31**) (Fraktion 2.1.3.1). Die Mutterlauge (Fraktion 2.1.3.2) wurde mit *Fraktion 2.1.4* vereinigt (insgesamt 152 mg) und rechromatographiert (Säulenchromatographie *Typ A*, Probe gelöst aufgetragen, CH₂Cl₂/Hexan 2:1). Es wurden 146 mg rohes, nach Kristallisation aus Äther/Methylcyclohexan 90 mg reines *Lanugon C* (**4**) erhalten.

Aus *Fraktion 2.2* (683 mg) wurden durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, Hexan/Aceton 4:1) die Fraktionen 2.2.1 und 2.2.2 (228 bzw. 161 mg) erhalten.

Fraktion 2.2.1 lieferte aus Äther und schliesslich Diisopropyläther 10 mg (nicht vollständig reines) *α-Myrין* in farblosen Nadeln, Smp. 176–184° (identifiziert aufgrund von IR. [35], ¹H-NMR.- und Massenspektren [36]).

Fraktion 2.2.2 ergab nach Kristallisation aus Äther/Diisopropyläther 10 mg farblose Nadeln (vermutlich ebenfalls Triterpenoid). – IR. (KBr): ca. 3420, ca. 2950, 2930, ca. 2885, 2865, 2850, ca. 1460, 1380, 1367, 1330, 1310, 1252, 1239, 1190, 1130, 1105, 1050, 1020, 1006, 969, 959, 834, 800.

Fraktion 2.3 (612 mg) lieferte nach Reinigung durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, Hexan/Aceton 4:1) eine gelbe *Fraktion 2.3.1* (129 mg), welche zur Hauptsache *Lutein* enthielt⁴⁴).

c) *Fraktion 3* (2,13 g): Säulenchromatographie *Typ D* (Benzol/Äther 4:1) ergab die Fraktionen 3.1 und 3.2.

Fraktion 3.1 (149 mg): aus Äther schmutzgelbe Kristalle. Waschen mit heissem Aceton und Umkristallisation aus Aceton/Diisopropyläther ergab 33 mg reines *Lanugon N* (**24**).

Aus *Fraktion 3.2* (133 mg) wurden aus Äther und schliesslich Aceton/Äther 6,5 mg sehr feine, blassgelbe, filzige Nadeln erhalten: Vermutlich flavonoide Verbindung. – UV./VIS. (Äther): 237 (0,70), 252 (0,71), 273 (0,69), 340 (1).

d) *Fraktion 4* (10,63 g): Kristallisation aus Dichlormethan/Aceton/Diisopropyläther bzw. Aceton/Diisopropyläther/Pentan ergab insgesamt 2,68 g kristallines, rohes Gemisch von *Lanugon J* (**14**) und *Lanugon G* (**11**) (Schema 8). Die Mutterlauge (*Fraktion 4.1*, 7,59 g) wurde durch Säulenchromatographie *Typ D* (Benzol/Äther 4:1) weiter aufgetrennt: Fraktionen 4.1.1 und 4.1.2.

⁴³) In Spuren; evtl. sekundär aus dem tautomeren **29** entstanden.

⁴⁴) Wir danken Herrn Dr. R. Buchecker für die Reinigung und Identifikation der Verbindung.

Fractionen 4.1.1: Säulenchromatographie *Typ A* (Probe auf *Celite* aufgezogen, Hexan → Hexan/Aceton 9:1 → 2:1) lieferte die *Fractionen 4.1.1.1* (intensiv hellgelb) und *4.1.1.2* (rot).

Aus *Fraktion 4.1.1.1* wurden durch Kristallisation aus Äther/Methylcyclohexan 9 mg reines *Lanugon M* (**23**) erhalten.

Fraktion 4.1.1.2 erwies sich als Gemisch der *Lanugone B, J* und *M* (insgesamt 422 mg, in Teilfraktionen mit unterschiedlichen Anteilen der drei Verbindungen). Kristallisation aus Äther/Methylcyclohexan lieferte 116 mg *Lanugon B* (**3**).

Fraktion 4.1.2: Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther ergab 300 mg *Lanugon J* (**14**).

e) *Fraktion 5* (3,05 g): Aufgetrennt durch Säulenchromatographie *Typ D* (Benzol/Äther 4:1) in die *Fractionen 5.1, 5.2, 5.3* und *5.4*.

Fraktion 5.1 (536 mg): Kristallisation und mehrfache Umkristallisation aus Diisopropyläther/Pentan ergab farblose Kristalle eines Gemisches von *Hexa-, Hepta- und Octadecansäure* (sowie ev. höherer Homologer), identifiziert durch IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren.

Fraktion 5.2 (180 mg) wurde durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe auf *Celite* aufgezogen, Hexan → Hexan/Aceton 24:1 → Äther) von farblosen Verbindungen (Fettsäuren?) gereinigt: *Fraktion 5.2.1* (67 mg). Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther lieferte 10,9 mg reines *Lanugon G* (**11**).

Fraktion 5.3 (115 mg) wurde durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe auf *Celite* aufgezogen, Hexan → Hexan/Aceton 9:1) von polaren Anteilen befreit: *Fraktion 5.3.1* (41 mg). Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther ergab 13 mg reines *Lanugon F* (**10**).

Aus *Fraktion 5.4* (140 mg) wurde durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe auf *Celite* aufgezogen, Hexan → Hexan/Aceton 5:1) eine *Fraktion 5.4.1* (69 mg) mittlerer Polarität erhalten, welche nach Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther 7 mg reines *Lanugon I* (**13**) lieferte.

f) *Fraktion 6* (12,49 g) wurde in drei Portionen durch Säulenchromatographie *Typ D* (Benzol/Äther 4:1) in die *Fractionen 6.1 bis 6.4* aufgetrennt.

Fraktion 6.1 (365 mg): Säulenchromatographie *Typ A* (Probe auf *Celite* aufgezogen, Hexan → Hexan/Aceton 9:1 → Äther) ergab die *Fractionen 6.1.1* (braungelb) und *6.1.2* (farblos).

Fraktion 6.1.1 (87 mg) lieferte aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther 15 mg rohes **26**. Durch Rechromatographie der *Mutterlaugenfraktion 6.1.1.1* (Säulenchromatographie *Typ A*, Probe gelöst aufgetragen, CH₂Cl₂ → Äther) wurden farblose und eine gelbe Verbindung abgetrennt. Aus der gereinigten *Fraktion 6.1.1.1* sowie direkt aus *Fraktion 6.1.1* wurden durch mehrfache Kristallisation (CH₂Cl₂/Diisopropyläther) schliesslich insgesamt 11 mg reines *Lanugon O* (**26**) erhalten.

Fraktion 6.1.2 (45 mg): Durch präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1) wurde von einer unpolaren Nebenkomponente abgetrennt und *Fraktion 6.1.2.1* erhalten, aus welcher durch Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther, Reinigung der Kristallfraktion durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, CH₂Cl₂) und erneute Kristallisation 2,3 mg reines *Lanugon K* (**16**) gewonnen wurde.

Fraktion 6.2 (807 mg): Kristallisation aus Äther lieferte 27 mg rohes *Lanugon L* (**21**). Die *Mutterlauge (Fraktion 6.2.1)* wurde durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe aufgezogen auf Kieselgel, Hexan → Hexan/Aceton 9:1 → Äther) in die *Fractionen 6.2.1.1* und *6.2.1.2* (braunviolett bzw. gelbbraun) aufgetrennt.

Fraktion 6.2.1.1 (247 mg) gab durch Kristallisation *Lanugon P* (**34**). Die *Mutterlauge* wurde mit *Fraktion 6.3.3.1* vereinigt (vgl. unten), während *Fraktion 6.2.1.2* (282 mg) mit *Fraktion 6.3* (930 mg) durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe auf Kieselgel aufgezogen, Hexan → Hexan/Aceton 6:1 → Äther) in die *Fractionen 6.3.1 bis 6.3.4* aufgetrennt wurde.

Fraktion 6.3.1 (30 mg) und rohes **21** aus *Fraktion 6.2* lieferten nach Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther 33 mg reines *Lanugon L* (**21**).

Aus *Fraktion 6.3.2* (154 mg) wurden durch präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1) und Kristallisation aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther 52 mg reines *Lanugon E* (**6**) erhalten.

Durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe aufgezogen auf Kieselgel, Benzol → Benzol/Äther 10:1 → Äther) wurde aus *Fraktion 6.3.3* (188 mg) die braunviolette *Fraktion 6.3.3.1* (37 mg) abgetrennt. Diese wurde zusammen mit der oben beschriebenen *Fraktion 6.2.1.1* durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, Dichlormethan) von polaren Anteilen gereinigt. Kristallisation aus Dichlormethan/Diisopropyläther lieferte 131 mg reines *Lanugon P* (**30**).

Durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, Benzol → Benzol/Äther 8:1 → Äther) wurden aus *Fraktion 6.3.4* (486 mg) braunviolette Nebenkomponenten entfernt. Die erhaltene *Fraktion 6.3.4.1* ergab durch Kristallisation aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther 147 mg reines *Lanugon D* (**5**).

Von *Fraktion 6.4* (2,5 g) führten drei weitere Säulenchromatogramme (1. *Typ A*, Probe auf *Celite*

aufgezogen, Hexan → Hexan/Aceton 4:1 → Äther; 2. *Typ C*, Gemisch I, darauf Aceton; 3. *Typ A*, Probe auf Kieselgel aufgezogen, Hexan/Hexan/Aceton 3:1) über die *Fractionen 6.4.1* und *6.4.1.1* zur *Fraction 6.4.1.1.1*, welche nach Kristallisation aus Diisopropyläther und Umkristallisation aus Aceton/Diisopropyläther bzw. CH_2Cl_2 /Diisopropyläther 449 mg reines *Lanugon H (12)* lieferte.

g) *Fraction 7 (7,40 g)*: Kristallisation aus Benzol/Äther ergab 1,26 g rohes (15S)-*Coleon D (29)*.

Die Mutterlauge, *Fraction 7.1 (6,14 g)* wurde aus einer Säulenchromatographie *Typ D* (Benzol/Äther 4:1) unterworfen: *Fraction 7.1.1 (1,48 g)* enthielt rohes (15S)-*Coleon C (28)* (Fortsetzung s. unter *Fraction 7.1.2.1*).

Fraction 7.1.2 (661 mg) wurde rechromatographiert: Säulenchromatographie *Typ A* (Probe auf Kieselgel aufgezogen, Hexan → Hexan/Aceton 9:1 → Äther) ergab erneut rohes **28** (*Fraction 7.1.2.1*) und *Fraction 7.1.2.2*.

Aus den vereinigten *Fractionen 7.1.2.1 (342 mg)* und *7.1.1 (1,48 g)* wurden durch Kristallisation aus Aceton/ CH_2Cl_2 /Diisopropyläther 1,13 g (15S)-*Coleon C (28)* erhalten.

Aus *Fraction 7.1.2.2 (183 mg)* wurde durch Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, CHCl_3) die *Lanugon-R-Fraction 7.1.2.2.1* abgetrennt, während *Fraction 7.1.2.2.2 (15S)-Coleon D* neben *Lanugon S* enthielt.

Fraction 7.1.2.2.1 (83 mg) wurde durch erneute Säulenchromatographie (wie unter *Fraction 7.1.2.2*) von einer braunen Nebenkomponente befreit und lieferte nach Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan 26 mg *Lanugon R (32)*.

Durch Kristallisation aus Äther wurde aus *Fraction 7.1.2.2.2 (93 mg)* erneut eine geringe Menge (15S)-*Coleon D (29)* erhalten, während aus der Mutterlauge (90 mg) durch wiederholte Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, CHCl_3) und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Diisopropyläther 21 mg reines *Lanugon S (33)* gewonnen wurden.

h) *Fraction 8 (534 mg)* wurde nicht weiter untersucht.

2. Eigenschaften, Spektraldaten und Derivate. – a) *Lanugon A (2)*. – UV./VIS. (Äther): 214 (4,24), 248 (3,86), 328 (3,88), ca. 450 (2,95). – CD. ($c = 5,928 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,964 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 10$ mm): 224 (0), 244 (+12,31), 300 (+1,01), 327 (+1,52), 365 (0), 465 (–1,82), 560 (0). – IR. (KBr): 3380, 2950, 2918, 2865, 2850, 1668, 1644, 1630, 1544, 1363, 1330, 1287, 1254, 1218, 1163, 992, 904, 798, 769. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 0,93 und 0,97 (je s, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 0,98 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,10 (αw , X-Teil von ABX-System, $J_{AX} + J_{BX} = 6$, 1 H, H-C(5)); 2,87 (m, $w_{1/2} \approx 18$, $^2J \approx 12$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,13 (m, $^3J_{a,x} = ^3J_{b,x} = 6,3$, 2 H, $\text{H}_a\text{-C}(15)$, $\text{H}_b\text{-C}(15^8)$); 4,97 (m, $^3J_{x,z}^{cis} \approx 10$, 1 H, $\text{H}_z\text{-C}(17^8)$); 5,07 (m, $^3J_{x,y}^{trans} \approx 17$, 1 H, $\text{H}_y\text{-C}(17^8)$); 5,82 (m, 1 H, $\text{H}_x\text{-C}(16^8)$); 6,45 und 6,79 (AB-Teil von ABX-System, $J_{AB} \approx 10$, je 1 H, H-C(6), H-C(7)); 7,25 (s, ca. 1 H, HO-C(12)). – MS.: 314 (4, $M^+ + 2$), 313 (23, $M^+ + 1$), 312 (100, M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$), 298 (5, $M^+ + 1 - \text{CH}_3$), 297 (28, $M^+ - \text{CH}_3$), 279 (6), 269 (17, $M^+ - \text{CH}_3\text{-CO}$), 256 (17), 251 (11), 243 (49), 242 (42), 241 (24) 230 (96), 229 (52), 128 (28), 115 (33), 91 (30), 83 (50), 55 (68), 41 (99).

b) *Lanugon B (3)*. – UV./VIS. (Äther): 214 (4,28), 245 (3,91), 328 (3,88), 456 (3,03). – CD. ($c = 5,323 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,661 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 10$ mm): 222 (0), 240 (+12,96), 294 (+1,88), 332 (+3,01), 370 (0), 468 (–1,99), 558 (0). – IR. (KBr): 3505, 2975, 2955, 2915, 2865, 1653, 1628, 1612, 1549, 1390, 1365, 1347, 1286, 1251, 1219, 1164, 1133, 1033, 993, 960, 913, 797, 775, 718, 679, 658. – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 1,04 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,09 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,31 (m (αw), X-Teil von ABX-System $J_{AX} + J_{BX} = 6$, 1 H, H-C(5)); 2,94 (m, $w_{1/2} \approx 20$, $^2J \approx 12$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,17 (m, $^3J_{a,x} = ^3J_{b,x} \approx 6,5$, 2 H, $\text{H}_a\text{-C}(15)$, $\text{H}_b\text{-C}(15^8)$); 3,72 (s, A_2 -System, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 5,02 (m, $^3J_{x,z}^{cis} \approx 10$, 1 H, $\text{H}_z\text{-C}(17^8)$); 5,12 (m, $^3J_{x,y}^{trans} \approx 17$, 1 H, $\text{H}_y\text{-C}(17^8)$); 5,85 (m, 1 H, $\text{H}_x\text{-C}(16^8)$); 6,67 und 6,81 (AB-Teil von ABX-System, $J_{AB} = 10$, je 1 H, H-C(6), H-C(7)); 7,28 (s, ca. 1 H, HO-C(12)). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, D_6 Aceton): 1,05 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,08 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,31 (m (αw), X-Teil von ABX-System, $J_{AX} + J_{BX} = 4,9$, 1 H, H-C(5)); 2,93 (m, $w_{1/2} \approx 20$, $^2J \approx 12$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,13 (m, $^3J_{a,x} = ^3J_{b,x} = 7$, 2 H, $\text{H}_a\text{-C}(15)$, $\text{H}_b\text{-C}(15^8)$); 3,67 (s, A_2 -System, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 4,94 (m, 1 H, $^3J_{x,z}^{cis} = 10,0$, $\text{H}_z\text{-C}(17^8)$); 5,05 (m, $^3J_{x,y}^{trans} = 17,1$, 1 H, $\text{H}_y\text{-C}(17^8)$); 5,82 (m, 1 H, $\text{H}_x\text{-C}(16^8)$); 6,70 und 6,78 (AB-Teil von ABX-System, $J_{AB} = 9,8$, je 1 H, H-C(6), H-C(7)). – MS.: 330 (6, $M^+ + 2$), 329 (21, $M^+ + 1$), 328 (100, M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$), 313 (7, $M^+ - \text{CH}_3$), 310 (12, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 300 (4, $M^+ - \text{CO}$), 299 (3), 298 (8), 297 (15), 295 (19), 243 (19), 242 (33), 241 (23), 230 (23), 229 (57), 227 (10), 211 (15), 201 (10), 183 (10), 43 (8), 41 (10).

c) *Lanugon C (4)*. – UV./VIS. (Äther): 214 (4,29), 244 (3,91), 326 (3,86), 450 (2,90). – CD. ($4,859 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,430 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 10$ mm): 224 (0), 244 (+11,52), 298 (+1,23), 328 (+2,06), 369 (0), 462 (–1,89), 550 (0). – IR. (KBr): 3370, 2985, 2965, 2930, 2870, 2855, 1728⁽¹²⁾, 1630, 1547, 1365, 1330, 1290, 1270, 1192, 1165, 994, 919. – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 1,04 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,10 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$);

2,34 (*m* («*tt*»), *X*-Teil von *ABX*-System, $J_{AX} + J_{BX} = 6,3$, 1 H, H-C(5)); 2,95 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, $^2J \approx 13$, 1 H, H β -C(1)); 3,18 (*m*, $^3J_{a,x} = ^3J_{b,x} = 6,3$, 2 H, H $_a$ -C(15), H $_b$ -C(15)⁸); 4,19 und 4,33 (*AB*-System, $J_{AB} = 11,3$, je 1 H, H $_2$ C(19)); 5,02 (*m*, $^3J_{x,z}^{cis} = 9,9$, 1 H, H $_z$ -C(17)⁸); 5,11 (*m*, 1 H, $^3J_{x,y}^{trans} = 17,1$, H $_y$ -C(17)⁸); 5,84 (*m*, 1 H, H $_x$ -C(16)⁸); 6,59 und 6,84 (*AB*-Teil von *ABX*-System, $J_{AB} = 9,8$, je 1 H, H-C(6), H-C(7)); 8,18 (*s* mit Feinstruktur, 1 H, OHC-O-C(19)). – MS.: 359 (1, $M^+ + 3$), 358 (6, $M^+ + 2$), 357 (23, $M^+ + 1$), 356 (100, M^+ ; C $_{21}$ H $_{24}$ O $_5$), 341 (11, $M^+ - CH_3$), 328 (15, $M^+ - CO$), 311 (15), 310 (39, $M^+ - HCOOH$), 297 (31), 295 (55), 242 (88), 241 (90), 229 (56), 227 (45), 211 (40), 201 (34), 185 (30), 128 (48), 115 (52), 91 (38), 81 (26), 77 (30), 55 (27), 53 (34), 43 (42), 41 (76).

C $_{21}$ H $_{24}$ O $_5$ (356,42) Ber. C 70,77 H 6,79% Gef. C 71,30 H 7,02%

d) Lanugon D (5). – UV./VIS. (Äther): 272 (4,09), 399 (2,84). – CD. ($c = 5,870 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,935 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 10$ mm): *ca.* 230 (0), 248 (-0,85), 255 (0), 284 (+11,41), 329 (0), *ca.* 414 (-1,64), *ca.* 505 (0). – IR. (KBr): 3520, 3500, 2970, 2935, 2870, 1730, 1675, 1661, 1630, 1610, 1365, *ca.* 1360, 1347, 1336, 1282, 1268, 1222, 1169, 1145, 1117, 1106, 1094, 1042, 1028, 998, 977, 965, 923, 890, 775, 695, 615. – 1 H-NMR. (200 MHz, CDCl $_3$): 1,10 (*s*, 3 H, H $_3$ C(18)); 1,58 (*s*, 3 H, H $_3$ C(20)); 1,65 (br. *s*, 1 H, H-C(5)); 2,65 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, $^2J \approx 12$, 1 H, H β -C(1)); 2,95 (br. *d*, $J \approx 3$, *ca.* 1 H, HO); 3,21 (*m*, $^3J_{a,x} = ^3J_{b,x} \approx 6,5$, 2 H, H $_a$ -C(15), H $_b$ -C(15)⁸); 3,30 (br. *d*, $J \approx 3$, *ca.* 1 H, HO); 4,45 (*m*, 1 H, nach Zugabe von D $_2$ O $w_{1/2} \approx 5$, H-C(6)); 4,55 (*s*, *A* $_7$ -System, 2 H, H $_2$ C(19)); 4,64 (*m*, 1 H, nach Zugabe von D $_2$ O d , $^3J_{6,7} \approx 2$, H-C(7)); 5,07 (*m*, $^3J_{x,z}^{cis} \approx 10$, 1 H, H $_z$ -C(17)⁸); 5,15 (*m*, $^3J_{x,y}^{trans} \approx 17$, 1 H, H $_y$ -C(17)⁸); 5,86 (*m*, 1 H, H $_x$ -C(16)⁸); 8,20 (*s*, 1 H, OHC-O-C(19)); – 13 C-NMR. (25,2 MHz, CDCl $_3$, "off-resonance"-entkoppelt): 18,7 (*t*, C(2)); 21,9 (*qa*, C(20)); 26,9 (*t*, C(15)); 27,5 (*qa*, C(18)); 37,0 (*t*, C(3)); 37,5 (*s*, C(10) od. C(4)); 38,3 (*t*, C(1)); 38,5 (*s*, C(4) od. C(10)); 50,1 (*d*, C(5)); 68,2 (*t*, C(19)); 68,3 (*d*, C(7)); 68,4 (*d*, C(6)); 116,5 (*t*, C(17)); 117,7 (*s*, C(13)); 133,8 (*d*, C(16)); 140,9 (*s*, C(8)); 147,2 (*s*, C(9)); 151,9 (*s*, C(12)); 160,9 (*d*, OHC-O); 183,3 (*s*, C(11)); 188,7 (*s*, C(14)). – MS.: 391 (3, $M^+ + 1$), 390 (14, M^+ ; C $_{21}$ H $_{26}$ O $_7$), 375 (1, $M^+ - CH_3$), 374 (2), 373 (1), 372 (2, $M^+ - H_2O$), 362 (1, $M^+ - CO$), 357 (11), 344 (15), 328 (13), 327 (14), 326 (40), 316 (16), 311 (28), 298 (20), 297 (19), 285 (27), 283 (36), 269 (20), 245 (23), 243 (22), 242 (20), 241 (24), 233 (44), 231 (22), 230 (22), 229 (31), 217 (32), 201 (38), 128 (26), 115 (33), 109 (21), 105 (19), 91 (39), 81 (26), 79 (25), 77 (37), 67 (22), 65 (25), 55 (38), 53 (44), 43 (55), 41 (100).

C $_{21}$ H $_{26}$ O $_7$ (390,44) Ber. C 64,60 H 6,71% Gef. C 64,90 H 6,91%

e) Lanugon E (6). – UV./VIS. (Äthanol): 272 (4,02), 404 (2,90). – CD. ($c = 5,819 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,909 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 10$ mm): 256 (-4,47), 270 (0), 292 (+9,62), 344 (0), 400 (-1,75), *ca.* 510 (0). – IR. (KBr): *ca.* 3300–3400, 2975, 2930, 2875, *ca.* 1675, *ca.* 1658, 1643, 1610, 1377, 1362, 1349, 1330, 1250, *ca.* 1225, 1156, 1090, 1068, 1020, 995, 912. – 1 H-NMR. (200 MHz, CDCl $_3$): 1,10 (*s*, 3 H, H $_3$ C(18)); 1,18 (*t*, *X* $_3$ -Teil von *ABX* $_3$ -System, $J_{AX} = J_{BX} = 7$, 3 H, CH $_3$ CH $_2$); 1,59 (*s*, 3 H, H $_3$ C(20)); 1,72 (br. *s*, 1 H, H-C(5)); 2,62 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, $^2J = 12$, 1 H, H β -C(1)); 3,19 (*m*, $^3J_{a,x} = ^3J_{b,x} = 6,4$, 2 H, H $_a$ -C(15), H $_b$ -C(15)⁸); 3,37 und 4,29 (*AB*-System, $J_{AB} = 11,2$, je 1 H, H $_2$ C(19)); 3,65–3,95 (*m* (14 Linien), *AB*-Teil von *ABX* $_3$ -System, $J_{AB} = 9$, 2 H, CH $_3$ CH $_2$); 4,31 (*m*, 1 H, H-C(6)); 4,38 (*m*, 1 H, H-C(7)); 5,01 (*m*, 1 H, $^3J_{x,z}^{cis} = 10,0$, H $_z$ -C(17)⁸); 5,11 (*m*, 1 H, $^3J_{x,y}^{trans} = 17,1$, H $_y$ -C(17)⁸); 5,84 (*m*, 1 H, H $_x$ -C(16)⁸); 7,12 (*s*, *ca.* 1 H, HO). – 13 C-NMR. (25,2 MHz, CDCl $_3$, "off-resonance"-entkoppelt): 15,8 (*qa*, CH $_3$ CH $_2$); 19,0 (*t*, C(2)); 21,1 (*qa*, C(20)); 27,2 (*t*, C(15)); 28,4 (*qa*, C(18)); 38,3, 38,4, 38,5 (Multiplizitäten unklar) und 38,8 (*s*, C(1), C(3), C(4), C(10)); 49,5 (*d*, C(5)); 65,4 und 73,2 (je *d*, C(6), C(7)); 66,8 (*t*, CH $_3$ CH $_2$); 68,4 (*d* \times *d*, C(19)); 116,3 (*t*, C(17)); 118,0 (*s*, C(13)); 134,1 (*d*, C(16)); 139,8 (*s*, C(8)); 147,1 (*s*, C(9)); 151,5 (*s*, C(12)); 183,7 (*s*, C(11)); 186,5 (*s*, C(14)). – MS.: 392 (3, $M^+ + 2$), 391 (13, $M^+ + 1$), 390 (50, M^+ ; C $_{22}$ H $_{30}$ O $_6$), 375 (2, $M^+ - CH_3$), 373 (2), 372 (6, $M^+ - H_2O$), 362 (1, $M^+ - CO$), 357 (5, $M^+ - CH_3 - H_2O$), 345 (5, $M^+ - C_2H_5O$), 344 (20, $M^+ - CO - H_2O$), 328 (19), 327 (15), 326 (47), 316 (12), 313 (19), 311 (25), 299 (19), 298 (41), 297 (23), 295 (23), 286 (22), 285 (88), 283 (71), 269 (33), 245 (30), 243 (31), 241 (23), 231 (38), 230 (28), 229 (44), 217 (41), 215 (27), 201 (29), 109 (33), 91 (35), 84 (44), 57 (44), 55 (41), 49 (47), 43 (53), 41 (56), 28 (100), 18 (97).

C $_{22}$ H $_{30}$ O $_6$ (390,48) Ber. C 67,67 H 7,74% Gef. C 67,63 H 7,69%

Acetylierung von **6** zu **7** und **8**. 1) Bei RT. wurden 11,7 mg **6** mit 2 ml trockenem Pyridin/Essigsäureanhydrid (*puriss. p. a.*; *Fluka*) 1:1 Std. stehen gelassen. Nach dem Eindampfen i. V. Verteilen zwischen Äther und ges. NaCl-Lösung und nochmaligem Waschen der Ätherphase mit ges. NaCl-Lösung wurde gemäss DC. hauptsächlich Diacetylverbindung **7** neben wenig Triacetylverbindung **8** sowie ein polares Zersetzungsprodukt erhalten. Ein analoger Ansatz (11,1 mg **6**) lieferte nach 15 Std. zur Hauptsache **8** und Zersetzungsprodukt.

2) Nach 96 Std. mit Essigsäureanhydrid (1 ml) und Natriumacetat (1 Spatelspitze) lieferten 8 mg **6**

nach Aufarbeitung wie oben vorwiegend **7** neben wenig **8**. Aus allen genannten Ansätzen wurden durch präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1) **7** (6,6 mg roh) und **8** (1,3 mg roh) abgetrennt.

Daten von 12,19-Di-O-acetyl lanugon E (7). – UV./VIS. (Äthanol): 260 (1), ca. 332 S (0,04), 408 (<0,01), ca. 436 S (<0,01). – IR. (CHCl₃, Mikrozelle (0,2 mm)): ca. 3550, 2975, 2930, 2870, 1774, ca. 1750, 1667, 1655, 1608, ca. 1423, 1370, 1280, 1128, 1088, 1025, 884. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 1,05 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,19 (t, X₃-Teil von ABX₃-System, J_{AX}=J_{BX}≈7, 3 H, CH₂CH₂); 1,56 (s, 3 H, H₃C(20)); 1,70 (br. s, 1 H, H-C(5)); 2,14 (s, 3 H, AcO-C(19)); 2,31 (s, 3 H, AcO-C(12)); 2,51 (m, w_{1/2}≈20, ²J≈12, 1 H, H_β-C(1)); 3,05–3,18 (m, w_{1/2}≈14, 2 H, H_a-C(15), H_b-C(15)⁸); 3,60–3,90 (m, AB-Teil von von ABX₃-System, 2 H, CH₂CH₂); 4,29 und 4,42 (AB-System, J_{AB}≈11, je 1 H, H₂C(19)); 4,33 (br. s, 1 H, H-C(6)); 4,37 (m, 1 H, H-C(7)); 4,95–5,15 (m, 2 H, H_γ-C(17), H_z-C(17)⁸); 5,5–5,8 (m, 1 H, H_x-C(16)⁸). ¹H-NMR. (200 MHz, (D₅)Pyridin): 1,17 (t, 3 H, CH₂CH₂); 1,25 (s, 3 H, H₃C(18)); 2,00 (s, 3 H, H₃C(20)). – MS.: 475 (3, M⁺ + 1), 474 (10, M⁺, C₂₆H₃₄O₈), 434 (5), 433 (27), 432 (100, M⁺ – Keten), 417 (2), 415 (3), 414 (5, M⁺ – HOAc), 386 (26), 358 (32), 344 (44), 328 (47), 327 (35), 326 (99), 313 (34), 311 (55), 298 (81), 297 (56), 285 (68), 283 (72), 269 (37), 229 (35), 217 (34), 109 (34), 91 (47), 81 (41), 55 (43), 53 (51).

Daten von 6β,12,19-Tri-O-acetyl lanugon E (8). – UV./VIS. (Äthanol): 259 (1), ca. 334 S (0,03), ca. 404 S (<0,01), ca. 438 S (<0,01). – IR. (CHCl₃, Mikrozelle (0,2 mm)): 2925, 2855, 1773, 1733, 1667, 1655, 1371, 1126, 1030. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 1,08 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,21 (t, X₃-Teil von ABX₃-System, J_{AX}=J_{BX}≈7, 3 H, CH₂-CH₂); 1,58 (s, 3 H, H₃C(20)); 1,86 (br. s, 1 H, H-C(5)); 2,052 und 2,049 (je s, je 3 H, AcO-C(6), AcO-C(19)); 2,33 (s, 3 H, AcO-C(12)); 2,53 (m, w_{1/2}≈20, ²J≈12, 1 H, H_β-C(1)); 3,17 (m, w_{1/2}≈16, 2 H, H_a-C(15), H_b-C(15)⁸); 3,75–4,05 (m, AB-Teil von ABX₃-System, 2 H, CH₂CH₂); 3,90 und 4,47 (AB-System, J_{AB}≈11, je 1 H, H₂C(19)); 4,21 (d, ³J_{6,7}≈2, 1 H, H-C(7)); 4,95–5,20 (m, 2 H, H_γ-C(17), H_z-C(17)⁸); 5,50 (m, w_{1/2}≈6, 1 H, H-C(6)); 5,55–5,85 (m, 1 H, H_x-C(16)⁸). – MS.: 517 (≪1, M⁺ + 1), 516 (1, M⁺, C₂₈H₃₆O₉), 476 (2), 475 (7), 474 (26, M⁺ – Keten), 457 (1), 456 (2, M⁺ – HOAc), 415 (2), 414 (4, M⁺ – Keten – HOAc), 399 (1), 386 (3), 368 (2), 328 (3), 327 (3), 326 (6), 298 (4), 297 (3), 283 (3), 149 (5), 109 (4), 95 (4), 83 (5), 81 (6), 71 (6), 69 (7), 57 (10), 55 (10), 43 (100), 41 (18).

f) *Lanugon F (10).* Bei raschem Aufheizen (ab ca. 100°) tritt zwischen 160 und 170° Schmelzen ein, bei langsamerem Aufheizen ist der Smp. von der Verweildauer der Probe im hohen Temperaturbereich abhängig: Bei Aufheizen mit 2°/Min. ab 160, 155 bzw. 150° lag der Smp. bei 161,1, 157,1 bzw. 153,0°. – UV./VIS. (Äthanol): ca. 236 S (3,92), 245 (3,93), 352 (2,25). – CD. (5,763 · 10⁻⁵ bzw. 2,881 · 10⁻⁴ mol/l, d=1 cm): 223 (-12,32), 233 (0), 249 (+12,32), 305 (0), 362 (-1,91), 440 (0). – IR. (KBr): 3460, ca. 3245, 2970, 2950, 2930, 2910, 2870, 2850, 1716, 1660, 1595, 1463, 1449, 1389, 1375, 1363, 1334, 1323, 1279, 1255, 1251, 1231, 1191, 1148, 1123, 1107, 1062, 1043, 1022, 993, 959, 927, 912, 895, 851, 818, 767, 705, 677, 629, 621, 593. – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₆)Aceton/wenig D₂O): 0,98 (d, J=6,4, 3 H, H₃C(17)); 1,01 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,26 (s, 3 H, H₃C(19)); 1,56 (s, 3 H, H₃C(20)); 1,60 (br. s, 1 H, H-C(5)); 2,65 (m, w_{1/2}≈22, ²J=13, 1 H, H_β-C(1)); 4,35 (m, w_{1/2}≈6, 1 H, H-C(6)); 4,39⁴⁵ (s, 1 H, H-C(12)); 4,47 (d, J≈2, 1 H, H-C(7)). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 0,95 (d, J=6,2, 3 H, H₃C(17)); 1,05 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,24 (s, 3 H, H₃C(19)); 1,51 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,85 (m, w_{1/2}≈20, ²J=12, 1 H, H_β-C(1)); 4,42, 4,44 und 4,65 (je br. s, je 1 H, H-C(6), H-C(7), H-C(12)). ¹H-NMR. (200 MHz, (D₅)Pyridin): 1,11 (d, J=6,3, 3 H, H₃C(17)); 1,19 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,51 (s, 3 H, H₃C(19)); 1,98 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,17 (s, 1 H, H-C(5)); 3,05 (m, w_{1/2}≈20, ²J≈12, 1 H, H_β-C(1)); 4,72 (s), 4,89 und 5,30 (je br. s, je 1 H, H-C(6), H-C(7) und H-C(12)). – MS.: 348 (2, M⁺, C₂₀H₂₈O₅), 331 (3, M⁺ – OH), 330 (14, M⁺ – H₂O), 316 (2), 315 (7, M⁺ – H₂O – CH₃), 312 (4), 302 (14), 301 (8), 287 (16), 273 (9), 269 (9), 217 (25), 203 (15), 201 (13), 189 (14), 109 (15), 105 (14), 91 (26), 83 (21), 77 (25), 69 (34), 55 (56), 53 (23), 43 (38), 41 (100), 39 (37).

g) *Lanugon G (11).* – UV./VIS. (Äthanol): ca. 235 S (3,97), 245 (4,00), ca. 335 S (2,17). – CD. (6,131 · 10⁻⁵ bzw. 3,065 · 10⁻⁴ mol/l, d=10 mm): 244 (+20,88), 300 (0), 340 (-1,04), 435 (0). – IR. (KBr): 3490, 2990, 2925, 2870, 2850, 1720, 1712, 1695, 1670, 1590, 1430, 1400, ca. 1390, 1365, 1340, 1322, 1313, 1240, 1230, 1218, 1192, ca. 1165, 1150, 1118, 1101, 1047, 955, 916, 858, 831, 822, 768, 690. – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₆)Aceton): 0,92 (d, ³J=6,2, 3 H, H₃C(17)); 0,96 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,26 (s, 3 H, H₃C(19)); 1,44 (d, ³J=1,3, 1 H, H-C(5)); 1,59 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,74 (m, w_{1/2}≈20, ²J≈12, 1 H, H_β-C(1)); 4,33 (m, w_{1/2}≈7, 1 H, H-C(6)); 4,56 (br. s, w_{1/2}≈6, 1 H, H-C(12)); 5,68 (m, w_{1/2}≈5, 1 H, H-C(7)); 8,13 (d, ⁴J=1, 1 H, OHC-O-C(7)). – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₅)Pyridin): 0,94 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,10 (d, ³J=6, 3 H, H₃C(17)); 1,40 (s, 3 H, H₃C(19)); 1,91 (s, 3 H, H₃C(20)); ca. 2,9–3,1 (m, w_{1/2}≈20, 1 H, H_β-C(1)); 4,74 (br. s, 1 H, H-C(6) od. H-C(12)⁴⁶); 6,42 (m, w_{1/2}≈6, 1 H, H-C(7)); 8,51 (s, 1 H, OHC-O-C(7)). – MS.: M⁺

⁴⁵) Ohne Zugabe von D₂O: 4,52.

⁴⁶) Das zweite erforderliche Signal liegt vermutlich unter dem br. m (4,8–5,3) für H₂O im Lösungsmittel.

fehlt, 347 (1, M^+ – H – CO), 332 (1), 331 (11), 330 (49, M^+ – H₂O – CO), 315 (7), 312 (3), 302 (15), 287 (11), 273 (10), 261 (11), 246 (9), 219 (9), 217 (9), 178 (7), 109 (9), 83 (12), 69 (19), 55 (28), 43 (29), 41 (100), 39 (31).

h) **Lanugon H (12)**. – UV./VIS. (Äthanol): ca. 236 S (3,95), 243 (3,96), 315 (2,75), ca. 355 S (2,22). – CD. ($c = 5,677 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,831 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 10$ mm): 243 (+19,38), 300 (0), 350 (-1,23), 440 (0). – IR. (KBr): ca. 3450, 3400, 3005, ca. 2950, 2940, 2895, 2870, 2840, 1728, 1699, 1668, 1594, 1453, 1431, 1390, 1377, 1336, 1327, 1320, 1285, 1221, 1201, ca. 1150, 1130, 1118, 1108, 1098, 1077, 1062, 1042, 1029, 1021, 987, 975, 955, 950, 931, 915, 879, 859, 827, 820, 780, 764, 685, ca. 640, 616. – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₆)Aceton/wenig D₂O): 0,95 (*d*, ³*J* = 6,1, 3 H, H₃C(17)); 1,03 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,58 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,75 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, ²*J* ≈ 12, 1 H, H_β-C(1)); 3,35 und 4,20 (*AB*-System, $J_{AB} = 11,4$, je 1 H, H₂C(19)); 4,18 (*m*, $w_{1/2} \approx 6$, 1 H, H-C(6)); 4,53 (*s*, 1 H, H-C(12)); 5,79 (*m*, $w_{1/2} \approx 5$, 1 H, H-C(7)); 8,21 (*d*, ⁴*J* = 1, 1 H, OHC-O-C(7)). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 0,89 (*d*, ³*J* = 6,3, 3 H, H₃C(17)); 1,05 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,53 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,63 (*br. s*, 1 H, H-C(5)); 2,95 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, ²*J* ≈ 12, 1 H, H_β-C(1)); 3,36 und 4,25 (*AB*-System, $J_{AB} = 11,4$, je 1 H, H₂C(19)); 3,50–3,65 (Buckel, ca. 1 H, HO); 4,22 (*m*, $w_{1/2} \approx 6$, 1 H, H-C(6)); 4,67 (*br. s*, 1 H, H-C(12)); 5,85 (*m*, $w_{1/2} \approx 6$, 1 H, H-C(7)); 8,08 (*d*, ⁴*J* = 1, 1 H, OHC-O-C(7)). – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₅)Pyridin): 1,14 (*d*, ³*J* = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,17 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,91 (*s*, 1 H, H-C(5)); 1,93 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 3,06 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, ²*J* ≈ 12, 1 H, H_β-C(1)); 3,59 und 4,43 (*AB*-System, $J_{AB} = 11$, je 1 H, H₂C(19)); 4,77 (*«ss»*, 1 H, H-C(6)); 4,77 (*s*, 1 H, H-C(12)); 6,57 (*m*, $w_{1/2} \approx 6$, 1 H, H-C(7)); 8,62 (*d*, ⁴*J* = 1, 1 H, OHC-O-C(7)). – MS.: M^+ fehlt, 364 (2, M^+ – CO), 363 (9, M^+ – H – CO), 348 (5), 347 (6), 346 (23, M^+ – H₂O – CO), 330 (14), 329 (17), 328 (85), 313 (15), 310 (11), 300 (16), 297 (25), 295 (21), 283 (24), 243 (37), 242 (41), 241 (37), 231 (27), 230 (34), 229 (68), 211 (35), 201 (33), 128 (33), 115 (38), 109 (25), 105 (25), 95 (37), 91 (40), 83 (24), 81 (34), 79 (29), 77 (38), 57 (21), 55 (49), 53 (38), 46 (49), 45 (38), 43 (83), 41 (100), 39 (36).

C₂₁H₂₈O₇ (392,45) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,02 H 7,38%

i) **Lanugon I (13)**. Bei *raschem* Aufheizen (ab ca. 100°) tritt zwischen 160 und 170° Schmelzen ein, bei *langsamerem* Aufheizen ist der Smp. von der Verweildauer der Probe im hohen Temperaturbereich abhängig: Bei Aufheizen mit 2°/Min. ab 160, 155 bzw. 150 lag der Smp. bei 160,8, 157,5 bzw. 152,0°. – UV./VIS. (Äthanol): ca. 235 S (3,96), 243 (3,97), ca. 330 S (2,46), ca. 420 (2,19). – CD. ($c = 5,331 \cdot 10^{-5}$ mol/l bzw. $2,665 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 10$ mm): 250 (+13,13), 300 (0), 357 (-1,99), 445 (0). – IR. (KBr): ca. 3470, 3440, 3350, 2975, ca. 2930, 2905, 2870, 1722, 1717, 1656, 1588, ca. 1468, 1452, 1443, 1432, 1390, 1375, 1365, 1342, 1318, 1305, 1278, 1221, 1200, 1188, 1162, 1150, 1121, 1109, 1096, 1056, 1025, 991, 969, 932, 904, 853, 813, 714, 592. – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₆)Aceton/wenig D₂O): 1,03 (*d*, ³*J* = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,09 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,57 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,79 (*br. s*, 1 H, H-C(5)); 2,55 (*br. d*, $w_{1/2} \approx 20$, ²*J* ≈ 12, 1 H, H_β-C(1)); 4,25 (*s*, 1 H, H-C(12)); 4,37 (*m* (*«d × d»*), ³*J*_{6,7} ≈ 2, 1 H, H-C(6)); 4,47 und 4,77 (*AB*-System, $J_{AB} = 11$, je 1 H, H₂C(19)); 4,54 (*d*, *J* = 2, 1 H, H-C(7)); 8,19 (*s*, 1 H, OHC-O-C(19)). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 0,96 (*d*, ³*J* = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,10 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,49 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,70 (*m*, 1 H, H-C(5)); 2,88 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, ²*J* ≈ 12, 1 H, H_β-C(1)); 4,35–4,70 (mehrere *m*, ca. 5 H, H-C(6), H-C(7), H-C(12), H₂C(19)); 8,18 (*br. s*, 1 H, OHC-O-C(19)). ¹H-NMR. (200 MHz, (D₅)Pyridin): 1,13 (*d*, ³*J* = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,29 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,94 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,35 (*br. s*, 1 H, H-C(5)); 3,00 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, ²*J* ≈ 12, 1 H, H_β-C(1)); 4,60–5,40 (mehrere *m*, ca. 5 H, H-C(6), H-C(7), H-C(12), H₂C(19)); 8,43 (*s*, 1 H, OHC-O-C(19)). – MS.: 393 (2, M^+ + 1), 392 (8, M^+ , C₂₁H₂₈O₇), 377 (1, M^+ – CH₃), 376 (3), 375 (5, M^+ – OH), 374 (15, M^+ – H₂O), 364 (1, M^+ – CO), 363 (3, M^+ – H – CO), 359 (8), 356 (6), 346 (8), 345 (8), 329 (23), 328 (70), 313 (23), 300 (52), 285 (39), 271 (43), 257 (29), 243 (36), 229 (45), 217 (54), 201 (43), 95 (42), 93 (35), 91 (55), 77 (48), 67 (43), 55 (73), 43 (68), 41 (100).}

j) **Lanugon J (14)**. – UV./VIS. (Äthanol): ca. 235 S (4,00), 244 (4,02), ca. 330 S (2,54). – CD. ($c = 2,854 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 10$ mm): 246 (+18,4), 295 (0), 340 (-1,16), ca. 450 (0). – IR. (KBr): 3465, 3012, 2980, 2942, ca. 2880, ca. 1720, 1703, 1660, 1602, 1460, 1430, 1405, 1392, 1381, 1340, 1314, 1293, 1270, 1228, 1190, ca. 1160, 1125, 1117, 1104, 1042, 987, 948, 931, 910, 898, 849, 833, 822, 768, 686. – ¹H-NMR. (100 MHz (D₆)Aceton/wenig D₂O): 0,93 (*d*, ³*J* ≈ 6, 3 H, H₃C(17)¹⁴); 1,04 (*s*, 3 H, H₃C(18)); ca. 1,15–1,35 (*m*, ca. 2 H, H₂C(16)¹⁴); 1,59 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,66 (*«ss»*⁴⁷), ca. 1 H, H-C(5)); ca. 1,66–1,90 (*m*, ca. 1 H, H-C(15)¹⁴); 2,74 (*br. d*, $w_{1/2} \approx 20$, ²*J* ≈ 12, ca. 1 H, H_β-C(1)); 4,38 (*«d»*, ³*J*_{6,7} ≈ 2, 1 H, H-C(6)¹⁴); 4,43 und 4,74 (*AB*-System $J_{AB} = 11$, je 1 H, H₂C(19)¹⁴); 4,51 (*s*, 1 H, H-C(12)); 5,69 (*m*, $w_{1/2} \approx 4$, 1 H, H-C(7)¹⁴); 8,12 (*s* mit Feinstruktur, 1 H, OHC-O-C(7)¹⁴); 8,14 (*s* 1 H, OHC-O-C(19)). – ¹H-NMR.}

47) Bei 200 MHz (gleiches Lösungsmittel): 1,62 (*d*, ³*J*_{5,6} = 1,2).}

(200 MHz, CDCl_3): 0,89 (*d*, $^3J=7$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,03 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,51 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,63 (*s*, 1 H, H-C(5)); 2,54 (*d*, $J=4$, *ca.* 1 H, HO); 2,90 (*br. d.*, $^2J=14$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,54 (*d*, $J=4$, *ca.* 1 HO); 4,39 (*m*, $w_{1/2}\approx 8$, 1 H, H-C(6)); 4,49 und 4,58 (*AB*-System, $J_{AB}=12$, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 4,69 (*s*⁴⁸), 1 H, H-C(12)); 5,83 (*m*, $w_{1/2}\approx 6$, 1 H, H-C(7)); 8,07 (*d*, $^4J\approx 1$, 1 H, *OHC-O-C(7)*); 8,17 (*s*, 1 H, *OHC-O-C(19)*). – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, (D_5) Pyridin): 1,05 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,08 (*d*, $^3J=6$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,81 (*s* mit Feinstruktur, 1 H, H-C(5)); 1,83 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,89 (*m*, $w_{1/2}\approx 20$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 4,64 (*s*, 1 H, H-C(12)); 4,69 (*m*, 1 H, H-C(6)); 4,92 (*br. s.*, «*A*₂»-System, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 6,32 (*m*, 1 H, H-C(7)); 8,29 (*s* mit Feinstruktur, 1 H, *OHC-O-C(19)*); 8,39 (*d*, $^4J\approx 1$, 1 H, *OHC-O-C(7)*). – $^{13}\text{C-NMR}$. (25,2 MHz, (D_6) Aceton "off-resonance"-entkoppelt⁴⁹): 11,5 (*qa*, C(17)); 16,9 (*t*, C(16)); 19,0 (*t*, C(2)); 20,4 (*d*, C(15)); 22,8 (*qa*, C(20)); 27,5 (*qa*, C(18)); 35,9 (*t*, C(3)); 38,4 (*d* × *d*, C(1)); 38,4, 39,2 und 40,1 (je *s*, C(4), C(10), C(13)); 50,4 (*d*, C(5)); 66,5 (*d*, C(6)); 66,9 (*t*, C(19)); 69,0 (*d*, C(7)); 75,6 (*d*, C(12)); 139,6 (*s*, C(8)); 157,2 (*s*, C(9)); 160,4 (*d*, *OHC-O-C(7)*); 161,8 (*d*, *OHC-O-C(19)*); 195,2 (*s*, C(14)); 201,4 (*s*, C(11)). – MS.: *M*⁺ fehlt, 392 (*d*, *M*⁺ – CO), 391 (*s*, *M*⁺ – H – CO), 376 (*3*), 375 (*6*), 374 (*23*, *M*⁺ – HCOOH, *M*⁺ – CO – H₂O), 359 (*8*), 358 (*5*), 356 (*7*), 346 (*7*), 330 (*8*), 329 (*31*), 328 (*100*), 313 (*26*), 300 (*71*), 285 (*50*), 271 (*54*), 257 (*34*), 243 (*44*), 241 (*37*), 231 (*40*), 230 (*35*), 229 (*54*), 217 (*54*), 215 (*34*), 203 (*34*), 201 (*53*), 189 (*37*), 187 (*33*), 185 (*33*), 115 (*37*), 111 (*37*), 109 (*39*), 105 (*39*), 95 (*51*), 91 (*61*), 54 (*77*).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (420,46) Ber. C 62,85 H 6,71% Gef. C 63,11 H 6,83%

Herstellung von 6β,12α-Di-O-acetyllanugon J (15): In mehreren Ansätzen wurden insgesamt 234,5 mg (0,56 mmol) **14** mit Essigsäureanhydrid/Pyridin (Verhältnis 1:1 bis 1,5:1⁵⁰) 1 Std. bei RT stehen lassen. Nach Eindampfen i. V., Säulenchromatographie *Typ A* (Probe gelöst aufgetragen, Aceton) und Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther wurden insgesamt 145,8 mg (52%⁵¹) **15** erhalten. – UV./VIS. (Äthanol): 240 (4,05), 358 (2,02). – CD. ($c=4,091 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,045 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d=10$ mm): 241 (+19,31), 270 (0), 277 (–0,15), 289 (0), 342 (–1,12), *ca.* 420 (0). – IR. (KBr): *ca.* 3420, 3010, *ca.* 2970, 2940, 2880, 2860, 1761, 1754, 1735, 1729, 1715, 1678, 1620, 1389, 1333, 1311, 1250, 1232, 1221, 1191, 1168, 1153, 1131, 1103, 1086, 1037, 1002, 973, 904, 818, 701. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, (D_6) Aceton): 0,96 (*d*, $^3J=6,5$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,08 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,61 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,07 und 2,12 (je *s*, je 3 H, AcO-C(6), AcO-C(12)); 2,66 (*br. d.*, $w_{1/2}\approx 20$, $^2J\approx 12$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 4,03 und 4,59 (*AB*-System, $J_{AB}=11$, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 5,46 (*br. d.*, $^3J_{6,7}\approx 2,5$, 1 H, H-C(6)); 5,57 (*s*, 1 H, H-C(12)); 5,72 (*d*, $^3J_{6,7}\approx 2,5$, 1 H, H-C(7)); 8,13 (*s*, 1 H, *OHC-O-C(19)*); 8,21 (*s* mit Feinstruktur, 1 H, *OHC-O-C(7)*). – $^{13}\text{C-NMR}$. (20 MHz, (D_6) Aceton, protonenrauschentkoppelt): 11,5 (C(17)); 18,0 (C(16)); 18,9 (C(2)); 20,4 (C(15)); 22,1 (CH₃COO-C(6), CH₃COO-C(12)); 22,5 (C(20)); 27,3 (C(18)); 36,4 (C(3)); 36,5, 38,3, 38,4 und 40,4 (C(1), C(4), C(10), C(13)); 49,4 (C(5)); 66,1 (C(6)); 66,2 (C(19)); 68,1 (C(7)); 76,4 (C(12)); 139,2 (C(8)); 157,2 (C(9)); 160,3 (OHC-O-C(7)); 161,9 (OHC-O-C(19)); 169,8 und 172,6 (CH₃COO-C(6), CH₃COO-C(12)); 194,1 (C(14)); 195,6 (C(11)). – MS.: 504 (*3*, *M*⁺, C₂₆H₃₂O₁₀), 463 (*3*), 462 (*10*, *M*⁺ – Keten), 458 (*5*, *M*⁺ – HCOOH), 444 (*3*, *M*⁺ – HOAc), 416 (26), 402 (24), 374 (35), 357 (29), 356 (44), 332 (23), 329 (30), 328 (41), 255 (25), 111 (47), 91 (31), 43 (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ (504,54) Ber. C 61,90 H 6,39% Gef. C 62,06 H 6,60%

k) Lanugon K (16). Bei *raschem* Aufheizen (ab *ca.* 100°) wurde zwischen 180 und 190° Schmelzen beobachtet, bei *langsamerem* Aufheizen war der Smp. von der Verweildauer der Probe im hohen Temperaturbereich abhängig: Bei Aufheizen mit 2°/Min. ab 180 bzw. 175° lag der Smp. bei 181–182 bzw. 177–178°. UV./VIS. (Äthanol): 236 (3,94), *ca.* 255 *S* (3,81). – CD. ($c=7,427 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d=10$ mm; vgl. Fig. 1): < 245 (–), 245 (+1,75), 260 (+9,96), 315 (0), *ca.* 332 (–0,40), 355 (0), *ca.* 385 (+0,54), *ca.* 430 (0). – IR. (CHCl₃, Mikrozelle (0,2 mm)): *ca.* 3595, 2955, 2930, *ca.* 2850, *ca.* 1730, *ca.* 1700, 1670, 1370, 1025. – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, (D_6) Aceton): 0,96 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,24 (*d*, 3 H, $^3J=6,4$, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,27 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,78 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,96 (*s*, 3 H, AcO-C(7)); 3,90 (*br. s.*, 1 H, H-C(12)); 4,27 (*m*, $w_{1/2}\approx 6$, 1 H, H-C(6)); 5,27 (*m*, $w_{1/2}\approx 5$, 1 H, H-C(7)). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 0,96 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,24

⁴⁸) Nach Aufhebung der Kopplung zum Hydroxyproton durch Zugabe von D₂O.

⁴⁹) Zuordnungen, soweit angegeben, durch Vergleich mit unentkoppelten Spektren [37] gesichert.

⁵⁰) Eine genauere Untersuchung dieser Reaktion durch *Uchida* [38] hat gezeigt, dass für die Ausbeute an **15** das Verhältnis von Essigsäureanhydrid zu Pyridin entscheidend ist (vgl. Fussnote 51).

⁵¹) *Uchida* erhielt bei einem Verhältnis Essigsäureanhydrid/Pyridin von 15:1 (RT., 4½ Std.) 49% **15** [38], bei einem solchen von 1:2 (RT., 8 Std.) jedoch ausschliesslich ein Solvolysprodukt und ein Produkt mit Allylseitenkette [20]. Unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure anstelle von Pyridin konnte er die Ausbeute an **15** auf 70% steigern.

(*s*, 3 H, H₃C(19)); 1,27 (*d*, ³*J*=6,6, 3 H, H₃C(17)); 1,68 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,05 (*s*, 3 H, AcO-C(7)); 2,30 (*m*, *w*_{1/2}≈20, ²*J*≈12, 1 H, H_β-C(1)); 4,15 (*m*, *w*_{1/2}≈7, 1 H, H-C(12)); 4,35 (*m*, *w*_{1/2}≈8, 1 H, H-C(6)); 5,56 (br. *s*, 1 H, H-C(7)). – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₅)Pyridin): 1,01 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,25 (*d*, ³*J*=6,7, 3 H, H₃C(19)); 1,49 (*s*, 3 H, H₃C(19)); 1,91 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,29 (*s*, 3 H, AcO-C(7)). – MS.: *M*⁺ fehlt, 361 (1, *M*⁺ – H – CO), 343 (1, 361 – H₂O), 332 (4), 331 (16), 330 (72, *M*⁺ – HOAc), 315 (30), 302 (56), 301 (26), 297 (29), 287 (73), 273 (39), 269 (33), 261 (56), 247 (35), 246 (46), 245 (42), 231 (42), 229 (48), 219 (47), 217 (62), 203 (42), 201 (41), 178 (39), 151 (40), 150 (41), 111 (45), 109 (42), 91 (47), 83 (54), 69 (80), 55 (100).

Herstellung von 12α-O-acetyllanugon K' (20). Der Rückstand der Mutterlauge von **16** (9,9 mg) wurde mit Essigsäureanhydrid/Pyridin 1 Std. bei RT. stehen gelassen. Nach Eindampfen i. V., Verteilen zwischen ges. NaCl-Lösung und Äther sowie Waschen der Ätherphase mit ges. NaCl-Lösung wurde durch präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1) eine blassgelbe Zone (R_f 0,28) abgetrennt (7,1 mg). Kristallisation aus Aceton/Äther/Diisopropyläther lieferte 1,6 mg, nach Umkristallisation 0,5 mg **20**. – UV./VIS. (Äthanol, qualitativ): 239 (1), ca. 254 *S* (0,76), ca. 320 *S* (<0,001), ca. 367 (<0,001). – CD. (qualitativ): ca. 220 (0), 236 (+), 243 (–), 256 (+), 295 (0), 335 (–), 354 (0), 382 (+), ca. 450 (0). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 0,99 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,128 (*d*, 3 H, ³*J*=6,5, H₃C(17)); 1,24 (*s*, 3 H, H₃C(19)); 1,73 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,07 (*s*, <<3H, AcO-C(7)³⁰); 2,11 (*s*, 3 H, AcO-C(12)); 4,35 (*m*, 1 H, *w*_{1/2}≈10, H-C(6)); 4,84 (*s*, 1 H, H-C(12)); 5,60 (*m*, <<1 H, H-C(7)³⁰); 5,72 (*m*, *w*_{1/2}≈6, 1 H, H-C(7)); 8,06 (*s* mit Feinstruktur, 1 H, OHC-O-C(7)). – MS.: *M*⁺ fehlt, 377 (<1, *M*⁺ + 1 – Keten), 376 (1, *M*⁺ – Keten), 372 (<1), 360 (<1), 358 (<1), 349 (<1), 341 (<1), 339 (<1), 332 (<1), 331 (1), 330 (2), 314 (11), 299 (5), 298 (9), 296 (3), 283 (5), 281 (4), 229 (12), 227 (10), 216 (8), 215 (11), 214 (9), 213 (15), 201 (7), 199 (6), 187 (6), 185 (5), 129 (7), 128 (6), 115 (9), 109 (10), 105 (8), 97 (9), 95 (13), 91 (13), 83 (15), 81 (13), 69 (20), 55 (37), 44 (100), 43 (47), 41 (40).

Spektraldaten von 7-O-Acetylcoleon Q (18) [22], vgl. Fussnote 31. – CD. (*c*=4,356·10⁻⁵ bzw. 2,178·10⁻⁴ mol/l, *d*=10 mm): 236 (+3,44), 242 (+2,53), 257 (+8,49), 302 (0), 332 (–0,41), 335 (0), 385 (+0,41), ca. 440 (0). – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₆)Aceton): 0,96 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,15 (*d*, ³*J*=6,4, 3 H, H₃C(17)); 1,27 (*s*, 3 H, H₃C(19)); 1,76 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 4,25 (*m*, *w*_{1/2}≈10, 1 H, H-C(6)); 4,85 (*s*, 1 H, H-C(12)); 5,59 (*d*, ³*J*≈2, 1 H, H-C(7)). ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 0,97 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,135 (*d*, ³*J*=6,4, 3 H, H₃C(17)); 1,24 (*s*, 3 H, H₃C(19)); 1,74 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,07 und 2,12 (je *s*, je 3 H, AcO-C(12), AcO-C(7)); 4,29 (*m*, *w*_{1/2}≈8, 1 H, H-C(6)); 4,84 (*s*, 1 H, H-C(12)); 5,57 (*m*, *w*_{1/2}≈5, 1 H, H-C(7)).

1) *Lanugon L (21)*. – UV./VIS. (Methanol): 315 (4,35), ca. 410 (3,00). UV./VIS. (Äther): ca. 300 *S* (4,26), 312 (4,39), ca. 320 *S* (4,33), 380 (3,03). – CD. (*c*=1,315·10⁻⁴ mol/l, *d*=10 mm; vgl. Fig. 2): ca. 240–265 (+0,71), 277 (0), 310 (–5,57), 319 *S* (–5,30), ca. 345–390 (–1,15), ca. 349 (–1,15), ca. 440 (0). – IR. (KBr): 3335, 3260, 3005, 2965, 2875, 1604, 1592, 1455, 1389, 1370, 1357, 1320, 1278, 1208, 1074, 1035, 1010, 1000, 916, 847, 800. – ¹H-NMR. (80 MHz, (D₆)Aceton⁹): 1,20 (*d*, *J*_{MY}=6,1, 3 H, H₃C(17)); 1,21 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,31 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,72 (*d*, ³*J*_{5,6}=5, 1 H, H-C(5)); ca. 2,3–3,0 (*m*, ²*J*_{AB}=15, 2 H, H₂C(15)); 3,68 und 3,86 (*AB*-System, *J*_{AB}=8,0, je 1 H, H₂C(19)); 4,05 (*m*, 1 H, H-C(16)); 4,66 (*«ν»* (*d*×*d*), ³*J*_{5,6}=³*J*_{6,7}=5, 1 H, H-C(6)); 7,17 (*d*, ³*J*_{6,7}=5, 1 H, H-C(7)). – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₅)Pyridin⁹): 1,11 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,33 (*d*, *J*_{MY}=6, 3 H, H₃C(17)); 1,48 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,64 (*d*, ³*J*_{5,6}=5, 1 H, H-C(5)); 2,92 und 3,21 (*AB*-Teil von *ABM*-System, *J*_{AB}=14, *J*_{BM}=7, *J*_{AM}=3, je 1 H, H₂C(15)); 3,72 und 3,91 (*AB*-System, *J*_{AB}=8, je 1 H, H₂C(19)); 4,30 (*m*, 1 H, H-C(16)); 4,66 (*«ν»* (*d*×*d*), ³*J*_{5,6}=³*J*_{6,7}=5, 1 H, H-C(6)); ca. 7,0 (Buckel, ca. 1 H, HO); 7,51 (*d*, ³*J*_{6,7}=5, 1 H, H-C(7)). – MS.: 349 (2, *M*⁺ + 3), 348 (14, *M*⁺ + 2), 347 (20, *M*⁺ + 1), 346 (86, *M*⁺; C₂₀H₂₆O₅), 345 (3, *M*⁺ – 1), 344 (12, *M*⁺ – 2), 330 (15), 329 (26), 328 (100, *M*⁺ – H₂O), 313 (20, 328 – CH₃), 302 (25), 300 (56, 328 – CO), 299 (28), 295 (41), 285 (41), 271 (28), 269 (23), 267 (27), 257 (23), 253 (23), 243 (36), 234 (40), 231 (40), 229 (42), 217 (46), 203 (35), 201 (34), 189 (26), 128 (26), 115 (34), 95 (48), 91 (35), 54 (35).

Röntgenstrukturanalyse von Lanugon L (21) (vgl. Fig. 3–5): *Kristallographische Daten*: Lanugon L (**21**) kristallisiert aus Aceton/Diisopropyläther/Pentan in goldgelben Kristallen, Raumgruppe *P2₁2₁2*: Zelldimensionen: *a*=11,378 (0,002), *b*=17,593 (0,003), *c*=8,693 (0,001) Å, *z*=4. *Datensammlung, Strukturanalyse und Verfeinerung*: Mit einem *Syntex-P2₁*-Vierkreisaufdiffraktometer wurden 2877 symmetrieunabhängige Reflexe im *ω*-scan-Modus bei –140° C gemessen (2 θ _{max} 60°, Strahlung MoK α). Für Aufklärung und Verfeinerung wurde das Programmsystem *SHELXTL* [39] verwendet. Alle Atome, mit Ausnahme der H-Atome, wurden anisotrop verfeinert; verwendete Reflexe: 2877, Zahl der Variablen: 330; Blockierung der Verfeinerungsmatrix: ca. 100 Variablen/Block; Gewichtsschema: *w*=($\sigma^2(F)$ +0,0005 *F*²)⁻¹, *R*=0,055. Die den Strukturdaten zugrundegelegte Konfiguration war willkürlich⁵²).

⁵²) Die vollständigen Daten der Röntgenstrukturanalyse können von Herrn Dr. J. H. Bieri, organischemisches Institut der Universität Zürich, erhalten werden.

m) *Lanugon M* (23). – UV./VIS. (Äther): ca. 300 S (4,26), 311 (4,37), ca. 320 S (4,28), 372 (3,05). – CD. ($c=1,1694 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d=10$ mm; vgl. Fig. 2): ca. 230–250 (+0,86), 268 (+1,03), 278 (0), 309 (–5,73), 319 S (–4,96), 343 (0), 387 (–0,77), 440 (0). – IR. (KBr): 3470, 3275, 3005, 2955, 2900, ca. 2870, 1648, 1585, 1570, 1492, 1457, 1420, ca. 1372, 1325, 1314, 1275, 1252, 1218, 1168, 1135, 1118, 1102, 1060, 1034, 1004, 970, 960, 922, 910, 898, 865, 848, 810, 798, 753, 693, 686, 642, 594. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, (D_6)Aceton): 1,21 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,32 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,75 (d, $^3J_{5,6}=5$, 1 H, H-C(5)); 3,27 (m (« $d \times qa$ »), $^3J_{a,x}=^3J_{b,x}=6$, 2 H, $\text{H}_a\text{-C}(15)$, $\text{H}_b\text{-C}(15)^{8)}$); 3,68 und 3,85 (AB-System, $J_{AB}=8$, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 4,66 (d d (« tv »), $^3J_{5,6}=5$, $^3J_{6,7}=5,5$, 1 H, H-C(6)); 4,70–5,15 (m, 2 H, $\text{H}_y\text{-C}(17)$, $\text{H}_z\text{-C}(17)^{8)}$); 5,80 (m, 1 H, $\text{H}_x\text{-C}(16)^{8)}$); 7,15 (d, $^3J_{6,7}=5,5$, 1 H, H-C(7)). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 1,22 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,34 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,77 (d, $^3J_{5,6} \approx 5$, 1 H, H-C(5)); 3,27 (m (« $d \times qa$ »), $^3J_{a,x}=^3J_{b,x}=6,5$, 2 H, $\text{H}_a\text{-C}(15)$, $\text{H}_b\text{-C}(15)^{8)}$); 3,81 und 3,93 (AB-System $J_{AB} \approx 8$, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 4,73 (d d (« tv »), $^3J_{5,6} \approx ^3J_{6,7} \approx 5,5$, 1 H, H-C(6)); 5,20–5,45 (m, $^3J_{x,y}^{\text{trans}}=18$, $^3J_{x,z}^{\text{cis}}=10$, 2 H, $\text{H}_y\text{-C}(17)$, $\text{H}_z\text{-C}(17)^{8)}$); 5,95 (m, 1 H, $\text{H}_x\text{-C}(16)^{8)}$); 7,22 (d, $^3J_{6,7} \approx 5$, 1 H, H-C(7)). – $^{13}\text{C-NMR}$. (25,2 MHz, CDCl_3 (CCl_4)⁵³), «off-resonance»-entkoppelt⁹): 18,9 (t, C(2)); 26,9 (qa, C(20) od. C(18)); 27,2 (t, C(3)); 29,2 (qa, C(18) od. C(20)); 30,8 (t, C(1)); 33,1 (t, C(15)); 35,3 (s, C(4) od. C(10)); 42,0 (s, C(10) od. C(4)); 51,8 (d, C(5)); 74,0 (d, C(6)); 81,8 (t, C(19)); 110,4 (s, C(13)⁵⁴); 117,4 (t, C(17)); 122,3 (s, C(9)⁵⁴); 129,2 (s, C(8)⁵⁴); 133,3 (d, C(7)); 135,1 (d, C(16)); 140,8 (s, C(11)); 160,5 (s, C(14)); 181,6 (s, C(12)). – MS.: 331 (<1, $M^+ + 3$), 330 (3, $M^+ + 2$), 329 (21, $M^+ + 1$), 328 (100, M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$), 327 (2, $M^+ - 1$), 326 (6, $M^+ - 2$), 313 (8, $M^+ - \text{CH}_3$), 311 (4, $M^+ - \text{OH}$), 310 (3, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 300 (5, $M^+ - \text{CO}$), 295 (9, $M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$), 287 (12, $M^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 285 (9), 283 (4), 259 (9), 246 (10), 234 (30), 217 (17), 201 (12), 128 (18), 123 (19), 115 (25), 95 (53), 91 (30), 81 (33), 77 (25), 67 (25), 55 (41), 53 (31), 43 (35), 41 (75), 39 (33).

n) *Lanugon N* (24). Bei raschem Aufheizen (ab ca. 100°) wird zwischen 190 und 200° Schmelzen unter Zersetzung (Braunfärbung) beobachtet, bei langsamerem Aufheizen ist der Smp. von der Verweildauer der Probe im hohen Temperaturbereich abhängig, wobei die Zersetzung das Schmelzen einleitet: Bei Aufheizen mit 2°/Min. ab 190, 185 bzw. 180° lag der Smp. (Zers.) bei 191,5, 187,5 bzw. 181,4°. – UV./VIS. (Äther): 266 S (3,33), 303 S (4,26), 312 (4,34), 321 S (4,24), 376 (3,18). – IR. (KBr): 3495, 3325, 2990, 2970, 2905, 2875, 2855, 1701, 1583, 1465, 1424, ca. 1373, 1349, 1319, 1297, 1282, 1210, 1189, ca. 1140–1150, 1083, 1049, 1022, 1000, 960, 912, 890, 807, ca. 736, 617, 592. – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, (D_6)Aceton⁹): 1,19 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,19 (d, $^3J=6$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,57 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,55–2,90 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(15)$); 3,08 (br. d, $^2J=14$, $w_{1/2} \approx 20$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,46 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,70 (m, 1 H, H-C(16)); 7,30 (d, $^3J_{6,7}=7$, 1 H, H-C(7)); 8,20 (s, 1 H, $\text{OHC-O-C}(19)$). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3)⁹): 1,15 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,23 (d, 3 H, $^3J=5,8$, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,54 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); ca. 2,5–3,0 (m, 2 H, $J_{AB}=15$, $\text{H}_2\text{C}(15)$); 3,05 (m, $^2J=14$, $w_{1/2}=20$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,42 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,65 (m, $w_{1/2} \approx 18$, 1 H, H-C(16)); 4,70 und 4,86 (AB-System $J_{AB}=11,2$, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); ca. 4,8–5,0 (m, 1 H, H-C(6)); 7,29 (d, $^3J_{6,7}=6,8$, 1 H, H-C(7)); 8,15 (s, 1 H, $\text{OHC-O-C}(19)$). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, (D_5)Pyridin⁵⁵): 1,22 (d, 3 H, $^3J=6,4$, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,30 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 2,03 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); ca. 2,8–3,6 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(15)$); 3,55 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); ca. 3,7–4,1 (m, 1 H, H-C(16)); 8,43 (s, 1 H, $\text{OHC-O-C}(19)$). – MS.: 408 (<1, $M^+ + 2$), 407 (<1, $M^+ + 1$), 406 (2, M^+ , $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$), 404 (1, $M^+ - 2$), 390 (2), 374 (2), 361 (9), 360 (39, $M^+ - \text{HCOOH}$), 328 (36), 313 (5), 300 (6), 285 (8), 271 (6), 246 (7), 234 (12), 217 (8), 128 (5), 115 (7), 95 (12), 91 (11), 59 (100), 55 (14), 43 (25), 41 (20), 31 (30).

o) *Lanugon O* (26). – UV./VIS. (Äther): ca. 288 S (3,53), ca. 302 S (3,86), ca. 315 S (4,17), 328 (4,37), 342 (4,34), 412 (2,98). – CD. ($c=8,140 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d=10$ mm): 247 (0), ca. 270–290 S (–1,97), ca. 318 S (–5,16), 329 (–7,37), 339 (–5,16), 343 (–5,40), 354 (0), 365 (+2,46), 515 (0). – IR. (KBr): 3445, 3280, 3012, 2978, 2962, 2943, 2930, 2895, 2865, ca. 2550–2620, 1669, 1644, ca. 1612 S, 1597, 1558, 1460, 1389, 1380, 1375, 1365, 1350, 1330, 1292, 1271, 1250, 1240, 1230, 1205, 1190, 1180, 1147, 1139, 1081, 1053, 1011, 985, 960, 885, 870, 828, 810, 803, 772, 765, 726, 690, 678, 666, 637. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, (D_6)Aceton): 1,10 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,19 (d, $^3J_{MY}=7$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,23 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,25 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,62 (s, 1 H, H-C(5)); 2,8–3,1 (m, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,4–3,7 (m, 1 H, H-C(15)); 3,70–4,10 (m, $^2J_{AB} \approx 10$, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(16)$); 6,70 (s, 1 H, H-C(7)). – $^{13}\text{C-NMR}$. (20 MHz, (D_6)Aceton, protonenrauschentkoppelt): 15,2 (C(17)); 19,3 (C(2)); 21,6 (C(19)); 22,3 (C(20)); 31,3 (C(15)); 33,3 (C(4)); 33,5 (C(18)); 37,9 (C(1)); 42,7

⁵³) Probe in CDCl_3 in 0,3-ml-Kugelmikrozelle (\varnothing ca. 8 mm), eingebettet in CCl_4 -gefülltem 10-mm-Probenröhrchen.

⁵⁴) Die Zuordnungen dieser Signale sind evtl. zu vertauschen.

⁵⁵) Spektrum wegen beginnender Zersetzung der Probe in diesem Lsm. nicht vollständig interpretierbar.

(C(10)); 43,2 (C(3)); 62,5 (C(5)); 66,4 (C(16)); 118,4 (C(9)); 122,3 (C(13)); 129,1 (C(7)); 138,9 (C(8)); 143,8 (C(11)); 161,8 (C(14)); 182,9 (C(12)); 200,8 (C(6)). – MS.: 349 (3, $M^+ + 3$), 348 (13, $M^+ + 2$), 347 (12, $M^+ + 1$), 346 (44, M^+), $C_{20}H_{26}O_5$, 331 (8, $M^+ - CH_3$), 330 (18), 329 (10), 328 (33, $M^+ - H_2O$), 317 (13), 316 (40), 313 (14), 304 (22), 300 (10), 295 (18), 287 (11), 285 (18), 273 (10), 259 (14), 257 (13), 245 (17), 243 (16), 231 (20), 229 (15), 217 (17), 109 (19), 97 (20), 95 (24), 83 (22), 69 (30), 57 (31), 55 (26), 41 (23), 32 (31), 28 (100), 18 (68).

p) *Lanugon P* (30). – UV./VIS. (Äther): ca. 288 S (3,40), ca. 303 S (3,86), ca. 316 S (4,19), 329 (4,41), 344 (4,40), ca. 410 (3,01). UV./VIS. (Methanol): 272 (0,26), ca. 334 S (0,89), 345 (1). – CD. ($c = 7,171 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 10$ mm): 242 (0); 265 (–2,09), 290 (–1,81), 318 S (–4,60), 331 (–7,11), 345 (–6,69), 364 (0), 419 (+2,23), ca. 505 (0). – IR. (KBr): 3415, 3280, 2980, 2930, 2895, 2865, 2850, 1722, 1698, 1686, 1675, 1603, 1558, 1470, 1457, 1419, ca. 1370, 1348, 1321, 1270, ca. 1215, 1187, 1165, 1147, 1113, 1090, 1080, 1060, 1054, 1016, 1002, 940, 922, 883, 871, 861, 849, 794, 730, ca. 705, 652, 628. – 1H -NMR. (100 MHz, D_6) Aceton/wenig D_2O): 1,20 (s, 3 H, $H_3C(18)$); 1,24 (d, $^3J = 6$, 3 H, $H_3C(17)$); 1,25 (s, 3 H, $H_3C(20)$); 2,50–3,20 (m, 2 H, $H_2C(15)$); 2,93 (s, 1 H, H–C(5)); 4,00–4,35 (m, 1 H, H–C(16)); 4,60 und 4,81 (AB-System, $J_{AB} = 11$, je 1 H, $H_2C(19)$); 6,69 (s, 1 H, H–C(7)); 8,17 (s, 1 H, OHC–O–C(19)). – 1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 1,20 (s, 3 H, $H_3C(18)$); 1,24 (s, 3 H, $H_3C(20)$); 1,35 (d, $^3J = 6$, 3 H, $H_3C(17)$); 2,50–3,40 (m, 2 H, $H_2C(15)$); 2,81 (s, 1 H, H–C(5)); 4,05–4,45 (m, 1 H, H–C(16)); 4,60 und 4,80 (AB-System, $J_{AB} = 11$, je 1 H, $H_2C(19)$); 6,83 (s, 1 H, H–C(7)); 8,12 (s, 1 H, OHC–O–C(19)). – ^{13}C -NMR. (25,2 MHz, $CDCl_3$, «off-resonance»-entkoppelt): 18,1 («t», C(2)); 22,2 und 23,1 (je *qa*, C(20), C(17)); 27,0 (*qa*, C(18)); 31,4 (*t*, C(15)); 35,4 («t», C(3) od. C(1)); 36,8 (s, C(4)); 37,0 («t», C(1) od. C(3)); 42,2 (s, C(10)); 63,1 (d, C(5)); 64,4 (*t*, C(19)); 70,2 (d, C(16)); 112,4 und 121,3 (je *s*, C(9), C(13)); 128,6 (d, C(7)); 138,6 (s, C(8)); 143,3 (s, C(11)); 161,5 (d, OHC–O–C(19)); 163,0 (s, C(14)); 182,0 (s, C(12)); 201,1 (s, C(6)). – MS.: 392 (2, $M^+ + 2$), 391 (2, $M^+ + 1$), 390 (8, M^+), $C_{21}H_{26}O_7$, 375 (<1, $M^+ - CH_3$), 372 (3, $M^+ - H_2O$), 357 (1, $M^+ - H_2O - CH_3$), 346 (24), 344 (24, $M^+ - HCOOH$), 329 (16), 328 (42), 311 (36), 300 (100), 299 (32), 285 (38), 284 (32), 269 (29), 257 (16), 243 (17), 217 (18), 203 (21), 201 (33), 199 (17), 195 (17), 128 (12), 115 (15), 109 (14), 95 (21), 83 (21), 55 (35), 44 (41), 43 (41).

$C_{21}H_{26}O_7$ (390,44) Ber. C 64,60 H 6,71% Gef. C 64,36 H 6,47%

q) *Lanugon Q* (31). – UV./VIS. (Äther): ca. 277 S (3,59), ca. 287 S (3,62), ca. 304 S (3,89), ca. 318 S (4,23), 333 (4,46), 348 (4,44), 431 (2,93). – CD. ($c = 8,770 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 10$ mm): 232 (0), 241 (+0,91), 248 (0), ca. 275 (–2,74), ca. 300 (–2,05), ca. 323 S (–4,33), 335 (–6,61), 345 (–4,56), 351 (–5,25), 362 (0), ca. 410 (+2,85), ca. 555 (0). – IR. (KBr): 3280, 3070, 2980, 2965, 2950, 2928, 2915, 2865, 2855, 1680, 1626, 1599, 1562, 1473, 1452, 1437, 1386, 1371, 1360, 1318, 1298, 1293, 1230, 1205, 1190, 1180, 1143, 1132, 1078, 1051, 1020, 987, 959, 930, 883, 872, 795, 762, 712, 696, 680, 666, 651. – 1H -NMR. (200 MHz, $CDCl_3$; s. Tab. 2): 1,09 (s, 3 H, $H_3C(18)$); 1,22 (s, 3 H, $H_3C(19)$); 1,25 (s, 3 H, $H_3C(20)$); 1,31 (d, $J_{MY} = 6,9$, 3 H, $H_3C(17)$); 2,58 (s, 1 H, H–C(5)); 2,81–3,04 (m, $w_{1/2} \approx 16$, 1 H, H_{β} -C(1)); 3,55 (m, *M*-Teil von ABM-System, 1 H, H_M -C(15)); 4,26 (*B*-Teil von ABM-System, $J_{BM} = 6$, $J_{AB} = 10$, 1 H, H_{β} -C(16)); 4,77 («t», *A*-Teil von ABM-System, $J_{AB} = J_{AM} = 10$, H_A -C(16)); 6,50 (s, 1 H, H–C(7)); 7,64 (s, ca. 1 H, HO–C(11)). – MS.: 330 (3, $M^+ + 2$), 329 (8, $M^+ + 1$), 328 (28, M^+), $C_{20}H_{20}O_4$, 313 (8, $M^+ - CH_3$), 300 (6, $M^+ - CO$), 295 (12, $M^+ - CH_3 - H_2O$), 285 (10, $M^+ - CO - CH_3$), 259 (8), 246 (11), 231 (12), 175 (14), 171 (11), 145 (10), 135 (11), 128 (14), 121 (17), 115 (21), 105 (19), 95 (17), 93 (31), 91 (37), 77 (46), 69 (38), 57 (52), 55 (50), 51 (37), 43 (62), 41 (100), 39 (76).

r) *Lanugon R* (32). – UV./VIS. (Äther): 264 (4,05), 285 (3,93), 325 (3,78), 384 (3,87). – CD. ($c = 9,423 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 10$ mm): 237 (0), ca. 270 S (+5,62), 282 (+6,90), 295 (0), 307 (–2,65), ca. 336–350 (0), ca. 384 (–0,74), ca. 410 (0). – IR. (KBr): 3525, 3415, 2940, 2880, 1715, 1625, 1603, 1595, 1463, 1347, 1303, 1298, 1257, 1215, 1168, 1050, 982, 914, 811. – 1H -NMR. (200 MHz, $CDCl_3$): 1,45 (s mit Feinstruktur, 3 H, $H_3C(18)$); 1,68 (s, 3 H, $H_3C(20)$); 3,16 (m, $^2J \approx 14$, $^3J_{\text{äq,ax}} \approx 9$, $^3J_{\text{äq,äq}} \approx 4$, 1 H, äq. H_{β} -C(1)); 3,56 (m («d x w»), $^3J_{\text{ax}} = ^3J_{\text{bx}} = 6,2$, 2 H, H_a -C(15), H_b -C(15)⁸); 4,33 und 4,80 (AB-System, $J_{AB} = 10,6$, je 1 H, $H_2C(19)$); 5,27 (m («d x qa»), $^3J_{\text{xz}}^{\text{cis}} = 9,9$, 1 H, H_z -C(17)⁸); 5,32 (m («d x qa»), 1 H, $^3J_{\text{xy}}^{\text{trans}} = 17,3$, H_y -C(17)⁸); 5,46 (d, $J = 3,5$, ca. 1 H, HO); 6,03 (m, 1 H, H_x -C(16)⁸); 6,15 (s, ca. 1 H, HO); 7,01 (d, $J = 2,1$, ca. 1 H, HO); 8,11 (s mit Feinstruktur, 1 H, OHC–O–C(19)); 12,70 (s, 1 H, HO–C(14)). – MS.: 390 (<1, $M^+ + 2$), 389 (4, $M^+ + 1$), 388 (19, M^+), $C_{21}H_{24}O_7$, 374 (4), 373 (22, $M^+ - CH_3$), 370 (<1, $M^+ - H_2O$), 360 (1, $M^+ - CO$), 342 (29, $M^+ - HCOOH$), 329 (11), 328 (22), 327 (100, 342 – CH_3), 314 (9), 309 (18), 299 (56), 274 (42), 259 (14), 257 (13), 246 (15), 231 (10), 217 (11), 128 (10), 115 (14), 109 (7), 91 (11), 77 (12), 46 (12), 44 (14), 43 (18), 41 (21), 39 (12).

s) *Lanugon S* (33). – UV./VIS. (Äther): 267 (4,06), 287 (3,83), 326 (3,71), 395 (3,83). – CD. ($c=1,092 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d=10$ mm): 230 (0), 237 (–0,64), 246 (0), 270 (+4,85), 282 (+5,40), 295 (0), 306 (–3,48), 348 (–0,55), 388 (–1,46), *ca.* 460 (0). – IR. (KBr): *ca.* 3510 *S*, 3390, 2970, 2930, 2875, 1721 *S*, 1712, 1701 *S*, 1627, 1602, 1595, 1454, 1415, *ca.* 1378, 1344, *ca.* 1287, 1205, 1174, 1072, 1037, 978, 946, 900, 813. – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3)⁹): 1,32 (*d*, $J_{MY}=6,1$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,44 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,68 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,88 und 3,07 (*AB*-Teil von *ABM*-System, $J_{AM}=2,5$, $J_{BM}=6,8$, $J_{AB}=14,5$, $\text{H}_2\text{C}(15)$); 3,24 (*m*, 1 H, $^2J \approx 14$, $^3J_{\text{äq,ax}} \approx 9$, $J_{\text{äq,äq}} \approx 4$, äq. $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 4,32 (*d*, *A*-Teil von *AB*-System, $J_{AB}=10,5$, 1 H, $\text{H-C}(19)$); 4,33 (*m*, 1 H, $\text{H-C}(16)$); 4,81 (*d* × *d*, *B*-Teil von *AB*-System, $J_{AB}=10,5$, $^4J=0,75$, 1 H, $\text{H-C}(19)$); 5,87 (*br. s*, *ca.* 1 H, HO); 7,01 (*s*, *ca.* 1 H, HO); 8,10 (*s* mit Feinstruktur, 1 H, $\text{OHC-O-C}(19)$); 9,74 (Buckel, *ca.* 1 H, HO); 12,69 (*s*, 1 H, $\text{HO-C}(14)$). – MS.: 409 (<1, $M^+ + 3$), 408 (2, $M^+ + 2$), 407 (11, $M^+ + 1$), 406 (47, M^+ , $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8$), 392 (7), 391 (33, $M^+ - \text{CH}_3$), 388 (7, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 374 (12), 373 (54, $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 360 (6), 342 (17), 329 (11), 328 (22), 327 (100), 314 (7), 309 (8), 299 (19), 285 (14), 274 (24), 261 (10), 248 (9), 231 (6), 217 (6), 115 (6), 109 (8), 91 (11), 83 (10), 71 (12), 57 (15), 55 (10), 45 (8), 43 (15), 41 (11).
t) (*15S*)-*Coleon C* (28) und (*15S*)-*Coleon D* (29), *s.* [23].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) C. H. Eugster, in 'Pigments in Plants', Herausgeber F.-C. Czygan, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1980, S. 149; b) C. H. Eugster, Ber. Deutsch. Bot. Ges. 88, 141 (1975).
- [2] C. H. Eugster, «Coleone und Royleanone; diterpenoide Farbstoffe aus Labiaten», Vortrag am II. Jugoslawischen Symposium für Organische Chemie in Zagreb, Februar 1981; Publikation der Jugoslawischen Akademie der Künste und Wissenschaften, im Druck.
- [3] M. Uchida, T. Miyase, F. Yoshizaki, J. H. Bieri, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 64, 2227 (1981).
- [4] G. Bentham, in 'Prodromus systematis naturalis regni vegetabilis . . .', Herausgeber A. De Candolle, Verlag Victor Masson, Paris 1848, Vol. 12, S. 79.
- [5] A. D. Q. Agnew, 'Upland Kenya wild flowers', University Press, Oxford 1974, S. 638.
- [6] D. Karanatsios, J. S. Scarpa & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 49, 1151 (1966).
- [7] S. M. Kupchan, A. Karim & C. Marcks, J. Am. Chem. Soc. 90, 5923 (1968); *idem*, J. Org. Chem. 34, 3912 (1969).
- [8] J. D. Martin, Tetrahedron 29, (1973).
- [9] D. Karanatsios & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 48, 471 (1965).
- [10] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 60, 2789 (1977).
- [11] R. H. Thomson, 'Naturally Occurring Quinones', Academic Press, N. Y. 1971, S. 39, 637, 640.
- [12] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 58, 1899 (1975).
- [13] H. P. Weber, T. J. Petcher, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 59, 1221 (1976).
- [14] O. E. Edwards, G. Feniak & M. Los, Can. J. Chem. 40, 1540 (1962).
- [15] M. Hensch, P. Rüedi & Eugster, Helv. Chim. Acta 58, 1921 (1975).
- [16] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 60, 2770 (1977).
- [17] K. Grob, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 61, 871 (1978).
- [18] T. Miyase, F. Yoshizaki, N'Tanda Kabengele, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 62, 2374 (1979).
- [19] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 60, 1233 (1977).
- [20] J. M. Schmid, M. Uchida, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 65, 2164 (1982).
- [21] P. Rüedi, J. M. Schmid, J. H. Bieri & C. H. Eugster, in Vorbereitung.
- [22] S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 58, 343 (1975).
- [23] P. Rüedi, J. M. Schmid & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 65, 2181 (1982).
- [24] R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel & J. Hudec, Tetrahedron 22, Suppl. 7, 355 (1966).
- [25] P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 64, 2219 (1981).
- [26] R. H. Burnell & M. Moinas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 897.

- [27] *R. H. Burnell, L. Mo & M. Moinas*, *Phytochemistry* 11, 2815 (1972).
- [28] *P. Rüedi*, Dissertation, Universität Zürich 1972.
- [29] *F. delle Monache, F. Marletti, G. Marini-Bettòlo, J. F. de Mello & I. L. d'Albuquerque*, *Gazz. Chim. Ital.* 107, 319 (1977).
- [30] *J. Simons & W. C. J. Ross*, 'The Terpenes', Vol. IV, University Press, Cambridge 1957, S. 116.
- [31] *O. Isler* (Hrsg.), 'Carotenoids', Birkhäuser Verlag, Basel 1971.
- [32] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* 56, 1129 (1973).
- [33] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* 55, 1994 (1972).
- [34] *H. Meier, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* 64, 630 (1981).
- [35] *A. R. H. Cole*, *J. Chem. Soc.* 1954, 3807.
- [36] *H. Budzikiewicz, J. M. Wilson & C. Djerassi*, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3688 (1963).
- [37] *P. Rüedi*, unveröffentlicht (1982).
- [38] *M. Uchida*, unveröffentlichte Resultate (Zürich 1981).
- [39] *G. M. Sheldrick*, 'SHELXTL, an Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data', Göttingen, Revision 2.5 (1980).