

212. Partialsynthesen und Reaktionen von Abietanderivaten (Lanugonen) aus *Plectranthus lanuginosus* und verwandten Verbindungen

von Jean Martin Schmid¹⁾, Masaaki Uchida, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

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

(16. VI. 82)

Partial Syntheses and Reactions of Abietanoid Derivatives (Lanugones) from *Plectranthus lanuginosus* and of Related Compounds

Summary

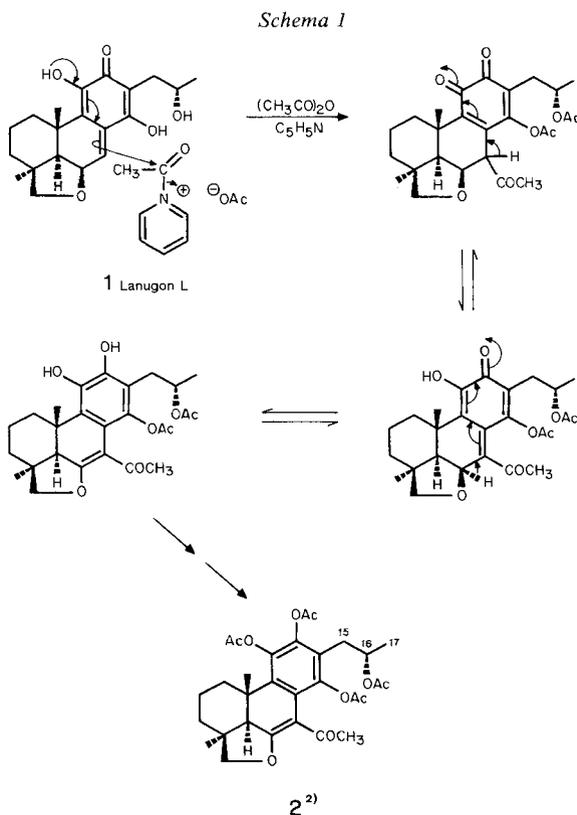
Interconversions by partial syntheses of several lanugones establish their absolute configuration at C(15). Unexpected reactions exemplify the unique reactivity of these abietanoic diterpenes. – Lanugone O (**4**) was prepared in several steps from (15*S*)-coleon C (**8a**; *Scheme 2*) thus establishing its (15*S*)-configuration. One of the intermediates, the 12-*O*-acetyl-6-oxoroyleanone **12**, through acetyl-migration sets up an equilibrium with the vinylogous quinone **13** (*Scheme 3*). – The chirality at C(15) in the dihydrofuran moiety of lanugone Q (**16**) was proven by acid-catalyzed conversion of lanugone O (**4**) to **16**. – Instead of the usual nucleophilic attack shown by quinomethanes, lanugone L (**1**) is electrophilically substituted at C(7) by acetic anhydride/pyridine (*Scheme 1*). – In a homosigmatropic [1,5]-H-shift, lanugone G (**17**) in solution is converted to the corresponding allyl substituted royleanone **18** (*Scheme 4*). – Methanolysis of lanugone J (**19**) leads to the expected royleanone **20** having the 2-methoxypropyl side chain (*Scheme 5*). Similar reactions were found in acetolytic reactions. However, treatment of spirocoleons with SOCl₂/DMF produces mainly 12-deoxyroyleanones with allyl- and 2-chloropropyl groups, *i. e.* **19** → **26** and **27**; **28** → **29**. The possible natural occurrence of these compounds is emphasized.

In der vorangehenden Mitteilung haben wir die Isolierung und die Strukturen von 22 neuen Diterpenoiden, welche wir Lanugone genannt haben, aus *Plectranthus lanuginosus* beschrieben [2]. In der vorliegenden Mitteilung fassen wir Ergebnisse zusammen, die bei Reaktionen an einzelnen Lanugonen im Verlauf der Strukturaufklärung beobachtet wurden²⁾.

¹⁾ Aus der Dissertation [1].

²⁾ Zur systematischen Nomenklatur und Bezifferung der Seitenkette an C(13) von hier beschriebenen Lanugon-Abkömmlingen, vgl. Fussnoten 7–9 in [2].

1. C-Acylierung an einem Chinomethan (Lanugon L (1); s. Schema 1). – Acetylierung von Lanugon L (1) mit Essigsäureanhydrid/Pyridin lieferte ein Gemisch, aus dem in 14proz. Ausbeute eine farblose Acetylverbindung 2 von Smp. 175–177° isoliert wurde. Deren UV.-Spektrum weist auf ein Styrollderivat hin (λ_{\max} in nm bei 219, 272, 282 S und 298 S). Laut Massenspektrum (M^+ 556; $C_{30}H_{36}O_{10}$) und 1H -NMR.-Spektren mit Singulettten bei 2,00, 2,21, 2,26, 2,27 und 2,31 ppm liegt unerwarteterweise ein Pentaacetylderivat vor. Die 6,19-Epoxyfunktion ist unverändert vorhanden (4,13 und 4,38 ppm, *AB*-System, $^2J=9$ Hz, je 1 H). Da jedoch gemäss MS. in der Molekel nur zehn O-Atome vorhanden sind, folgt, dass vier *O*-Acetyl- und eine *C*-Acetylgruppe vorliegen müssen. Die Stellung der *O*-Acetylgruppen folgt aus dem *O*-Substitutionsmuster in 1, diejenige der *C*-Acetylgruppe lässt sich aufgrund der 1H -NMR.-Spektren (Fehlen von H-C(6) und H-C(7)) sowie aus mechanistischen Überlegungen (s. Schema 1) auf C(7) festlegen. Der postulierte Reaktionsverlauf setzt im Gegensatz zur üblichen Reaktionsweise von Chinomethanen [3] einen *elektrophilen* Angriff am *C*-terminalen Ende des Chinomethans voraus³⁾. Eine Folge

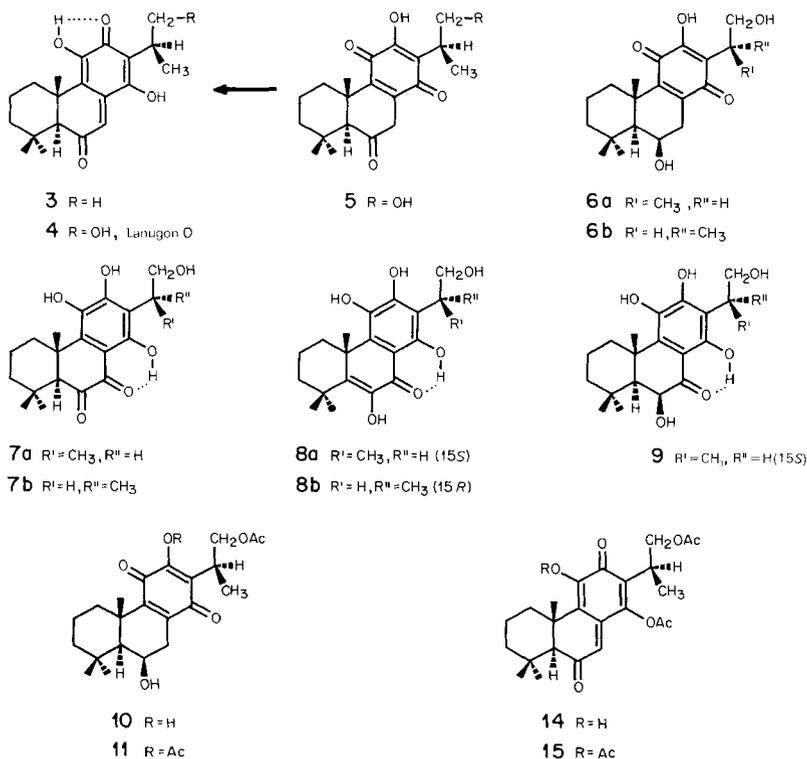


³⁾ Vgl. die Dimerisierung von 14-Hydroxytaxodion (3) zu Grandidon C (s. Schema 4 in [4]), wo C(7) sowohl als elektrophiles wie auch als nucleophiles Zentrum reagiert.

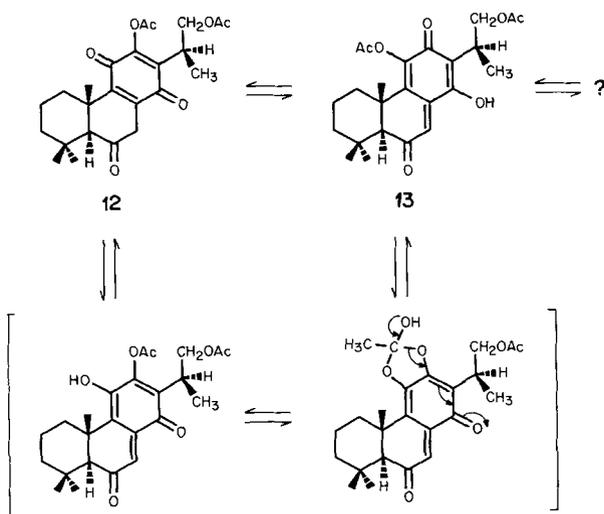
von Tautomeriegleichgewichten mit anschliessender *O*-Acetylierung der Hydroxygruppen an C(11) und C(12) führt dann zu **2**. Die Enolätherfunktion in **2** (IR.: 1625 cm^{-1}) erklärt, weshalb H–C(5) paramagnetisch verschoben ist (2,54 ppm, *s*).

2. Umwandlung eines Diosphenols in ein vinyloges Chinon (s. Schema 2 und 3). – Lanugon O (**4**) zeigt im Gegensatz zu 14-Hydroxytaxodion (**3**) [5] in Lösung kein dynamisches Strukturverhalten; dementsprechend konnte keine 6-Oxoroyleanonform **5** festgestellt werden. Wir nehmen an, dass die Hydroxygruppe der Seitenkette in **4** dafür verantwortlich ist: vermutlich stabilisiert sie die vinyloge Chinonform durch H-Brücken. Wir haben versucht, die noch unbekannt Verbindung **5** durch Partial-synthese aus (15*S*)-6 β ,16-Dihydroxyroyleanon (**6a**) herzustellen und gleichzeitig einen unabhängigen Beweis für Struktur **4** von Lanugon O zu erhalten. Das (15*R*)-Epimere **6b** war bereits früher aus (15*R*)-Coleon D (**7b**) erhalten worden [6]. Katalytische Hydrierung von (15*S*)-Coleon C (**8a**) bzw. (15*S*)-Coleon D (**7a**) und spontane Rückoxydation führte in beiden Fällen zu qualitativ gleichen Gemischen: Nach Aufnahme von 2 Mol-Äquiv. H_2 lag das gesuchte (15*S*)-6 β ,16-Dihydroxyroyleanon (**6a**) nur in geringer Ausbeute vor, während als neue Verbindung (15*S*)-5,6-Dihydrocoleon C (**9**) in 30proz. Ausbeute als grünstichig gelbe Kristalle vom Smp. 185,5–187,5° isoliert wurde.

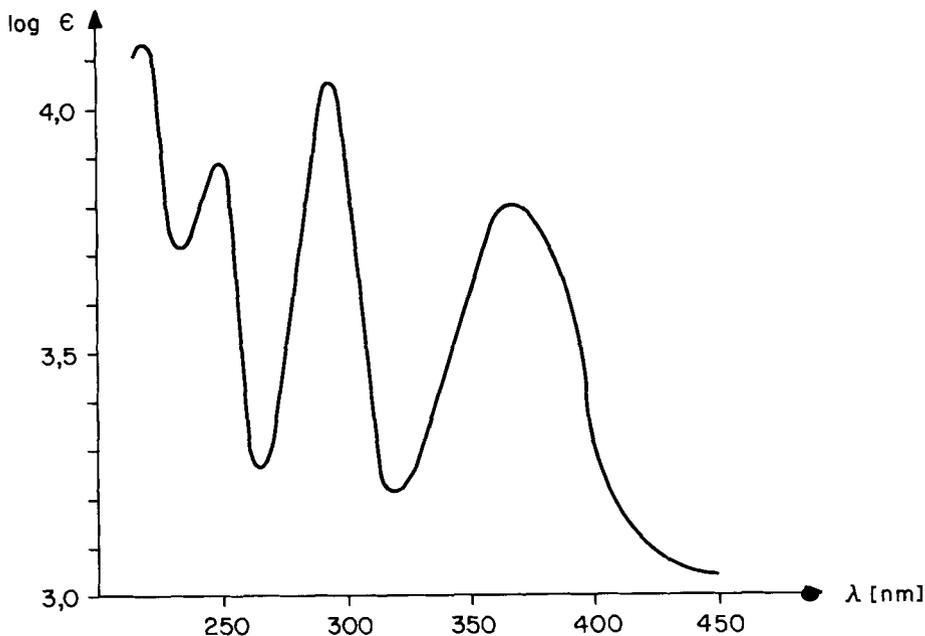
Schema 2



Schema 3



UV./VIS. von 9, s. *Figur*. Die Verbindung fluoresziert in Lösung stark: bei Anregung im Bereich der langwelligeren Absorption tritt Emission mit λ_{\max} 517 nm auf. In $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheint H-C(5) bei 1,60 als *d* mit $^3J_{5,6} = 2,5$ Hz und H-C(6) als *m* bei 4,48 ppm ($w_{1/2} = 6$ Hz, 21% 'nuclear-Overhauser'-Effekt bei Bestrahlen von $\text{H}_3\text{C}(18)^4$). Das Signal von $\text{H}_3\text{C}(20)$ ist unter dem Einfluss von $\text{HO}_\beta\text{-C}(6)$ gegenüber **8a** um 0,12 ppm paramagnetisch verschoben (1,80 ppm).



Figur. UV./VIS.-Spektrum von (15S)-5,6-Dihydrocoleon C (9) in Äther

⁴⁾ Die Zuordnungen sind durch Doppelresonanzexperimente gesichert.

Nach Aufnahme von 3 Mol-Äquiv. H_2 ging die Ausbeute an **9** auf 4% zurück und **6a**⁵⁾ wurde Hauptprodukt (32%). Eines der zahlreichen Nebenprodukte erwies sich unerwarteterweise als Lanugon O (**4**)⁶⁾. Seine Bildung lässt sich verstehen, wenn die Reduktion am Tautomeren **7a** stattgefunden hat: nach Reduktion der Carbonylgruppe an C(7) zum Alkohol und nachfolgender Eliminierung entsteht das vinyloge Chinon **4**.

Aus **6a** konnte entweder die 16-*O*-Acetylverbindung **10** (quantitative Ausbeute mit Essigsäureanhydrid/AcONa) oder die 12,16-Di-*O*-acetylverbindung **11** (62% Ausbeute mit Essigsäureanhydrid/Pyridin/ $CHCl_3$ [7]) hergestellt werden. Oxydationsversuche mit der Monoacetylverbindung **10** waren entweder erfolglos oder führten zu komplexen Gemischen. Oxydation der Diacetylverbindung **11** nach Jones [8] lieferte ein Gemisch, in dem die gesuchte Verbindung **12** (s. Schema 3) im Gleichgewicht mit dem vinylogen Chinon **13**, das durch Acylwanderung und Tautomerie aus **12** entstanden ist, vorlag.

Spektrale Charakteristika von **12** sind die Royleanonbande im UV./VIS. bei 261 nm und das *AB*-System in 1H -NMR. bei 3,07 und 3,43 ppm mit $^2J = 22$ Hz für $H_2C(7)$ [5] und von **13** die UV./VIS.-Doppelbande bei 312/324 nm und das 1H -NMR.-Singulett bei 6,92 ppm für $H-C(7)$.

Acetylierung des frisch bereiteten Gemisches **12/13** mit Essigsäureanhydrid/AcONa ergab die stabile Triacetylverbindung **15**⁷⁾ (s. Schema 2) [UV.: 298 *S*, 309 und 321 nm; 1H -NMR.: 1,98, 2,33 und 2,37 (je *s*, Acetylgruppen), 2,66 (br. *s*, $H-C(5)$) und 6,29 ppm (br. *s*, $H-C(7)$)].

Durch Oxydation von **11** und anschliessende Verseifung wurde schliesslich Lanugon O (**4**; 85%) erhalten. Es war in allen Eigenschaften mit dem Naturprodukt **4** [2] identisch. Aufgrund dieser Partialsynthese steht die (15*S*)-Konfiguration in **4** fest.

Verbindung **5** konnte also nicht erhalten werden.

3. Partialsynthese von Lanugon Q (16) aus Lanugon O (4; s. Schema 4). – Die Struktur **16** von Lanugon Q [2] legt nahe, dass sie durch eine intramolekulare Addition einer 2-Hydroxy-1-methyläthyl-Seitenkette an ein vinyloges Chinon entstanden sein könnte. Diese Umsetzung liess sich *in vitro* nachvollziehen: Lanugon O (**4**)⁸⁾ wurde in HCl-gesättigtem Dioxan bei RT. stehen gelassen. Nach Eindampfen und Chromatographie wurde eine Verbindung erhalten (25% Rohausbeute), die sich in allen untersuchten Eigenschaften als identisch mit Lanugon Q (**16**) [2] erwies. Aufgrund dieser Partialsynthese steht für **16** die (15*S*)-Konfiguration fest.

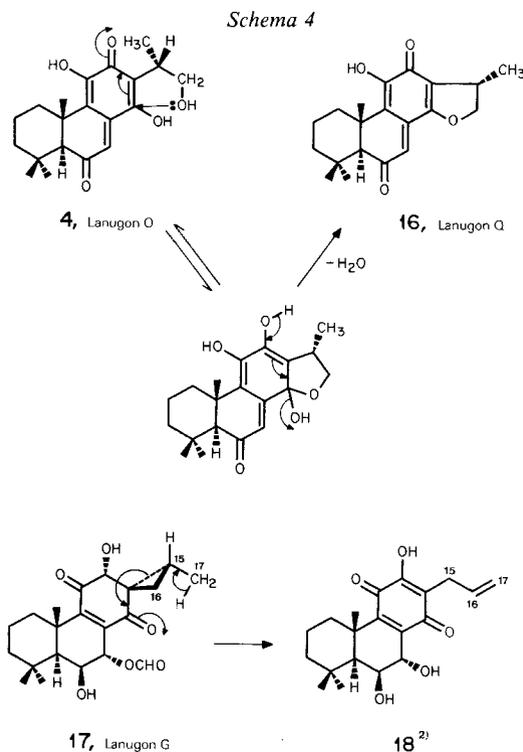
4. [1,5]-H-Verschiebung an einem Spirocoleon (s. Schema 4). – Die *cis*-Stellung von C(14) (Carbonylgruppe) und Methylgruppe am Cyclopropanring von z. B.

5) Die Verbindung **6a** wurde durch Vergleich von DC., UV./VIS.- und 1H -NMR.-Spektren mit der in [6] beschriebenen und aus **7b** erhaltenen Verbindung **6b** identifiziert. Sie weist jedoch aufgrund ihrer Herkunft die (15*S*)-Konfiguration auf.

6) Identifiziert mit natürlichem **4** [2] aufgrund von DC., Smp., Misch-Smp., UV./VIS.-, 1H -NMR.- und Massenspektren.

7) Unter denselben Acetylierungsbedingungen lieferte Lanugon O (**4**) die Diacetylverbindung **14** [1], deren UV./VIS.-Spektrum sich deutlich von demjenigen von **15** unterscheidet; das 1H -NMR.-Spektrum ist, mit Ausnahme des fehlenden Signals einer Acetylgruppe, sehr ähnlich.

8) Isoliert aus *P. edulis* [9]. In DC., Smp., Misch-Smp., UV./VIS.-, CD.-, IR.-, 1H -NMR.- und Massenspektren identisch mit der entsprechenden Verbindung aus *P. lanuginosus* [2].

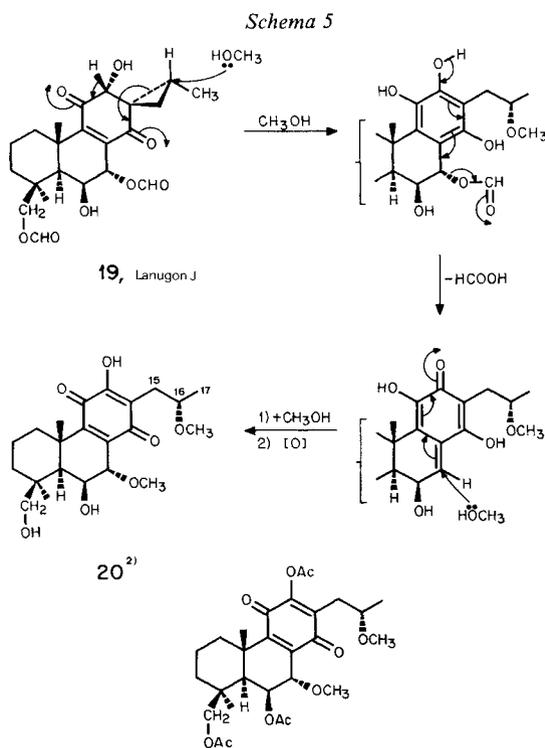


Lanugon G (**17**) lässt eine leicht erfolgende homosigmatrope [1,5]-H-Verschiebung erwarten, da ähnliche Verbindungen als nicht isolierbare Zwischenprodukte bei der sogenannten anomalen *Claisen*-Umlagerung angenommen werden [10]⁹⁾. Die Lanugone, die dieses Strukturmerkmal aufweisen, sind aber stabiler, als angenommen wurde. Wurde eine Lösung von Lanugon G (**17**) in (D₆)Aceton¹⁰⁾ längere Zeit bei RT. stehen gelassen, so liess sich im ¹H-NMR.-Spektrum eine Allylgruppe nachweisen. Isolierung ergab Verbindung **18** (8%) als gelben Lack, mit der charakteristischen violetten Verfärbung beim Bedampfen mit NH₃, typisch für ein Royleanon (UV./VIS.: 272, 400 nm). Dementsprechend fehlt im ¹H-NMR. das Signal von H₃C-C(15). An seiner Stelle treten die typischen Multiplette der Allylgruppe auf. Die *O*-Formylgruppe ist abwesend; statt dessen erscheint das Signal von H-C(7) eines 6β,7α-Dihydroxyroyleanons (4,54 (*d*, ³J_{7,6} = 2 Hz, 1 H, nach D₂O-Austausch)); vgl. [14]. Aus den spektroskopischen Daten folgt Struktur **18** für das Umlagerungsprodukt. Es muss sich durch eine [1,5]-H-Verschiebung mit nachfolgender Oxydation gebildet haben.

⁹⁾ Gestützt auf diese mechanistischen Argumente hatten wir bisher alle Strukturen mit *cis*-ständigen CH₃-C(15) und O=C(14) *a priori* ausgeschlossen [11] [12] und, um die ¹H-NMR.-Spektren im Vergleich mit Barbatusin [13] zu deuten, Epimerie an C(12) (β-OR!) angenommen. Der neue, vollkommen unerwartete Befund zwingt uns, die Strukturen der Spirocoleone zu überprüfen. Es betrifft dies Coleon P und Derivate sowie die Coleon-Z-Derivate mit veröffentlichter 12β-O-Funktionen [11].

¹⁰⁾ In nicht-deutertem, frisch destilliertem Aceton wurde keine entsprechende Reaktion festgestellt [1]. Worauf der Unterschied beruht, ist nicht klar.

5. Weitere Ringöffnungsreaktionen an Cyclohexendionspirocyclopropan-Derivaten (s. *Schema 5*). – Die in dieser und der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Cyclohexendionspirocyclopropan-Derivate enthalten gleichzeitig die Strukturelemente des Cyclopropylmethanols und eines Cyclopropylalkylketons. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass sie leicht Umlagerungsreaktionen eingehen¹¹⁾. Die für Cyclopropylmethanole typische Cyclopropylmethyl-Kation → Cyclobutylum-Ion-Umlagerung dürfte jedoch wegen der C(11)-Carbonylgruppe nicht zum Zug kommen.



Der Cyclopropanring in Lanugon J (**19**) lässt sich solvolytisch leicht öffnen: wurde **19** in methanolischer Lösung bei 40° stehen gelassen, so liess sich nach zwei-stündiger Reaktionsdauer und chromatographischer Aufarbeitung ein kristallines Produkt fassen, das beim Bedampfen mit NH₃ die für Royleanone typische violette Farbreaktion zeigte: gelbe Kristalle vom Smp. ca. 160–165° (Zers.), C₂₂H₃₂O₇ – UV./VIS. (Methanol): 271 (4,04), 407 nm (2,86). – IR. (KBr): 1670, 1640, 1616 cm⁻¹. – ¹H-NMR.: Formylesterprotonen fehlen, hingegen sind Signale von zwei Methoxygruppen bei 3,34 und 3,62 ppm (je s) zu finden. Diese stehen an C(7) bzw C (16)²⁾ der Seitenkette, denn H–C(7) erscheint jetzt diamagnetisch verschoben bei 4,77 ppm (*d*, ³J_{7,6} = 2 Hz) und H–C(16) bei 3,77 ppm (*m*; vgl. Verbindung **6d** in [12]). Demnach

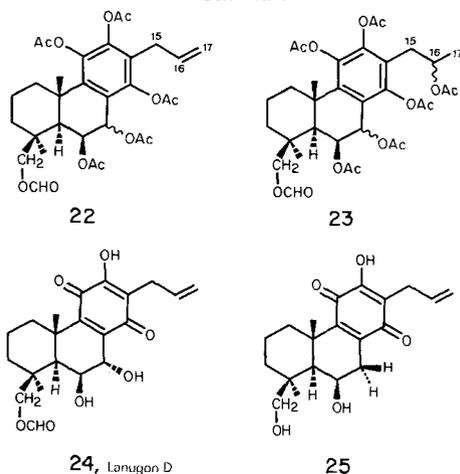
¹¹⁾ Zusammenfassende Darstellung der Umlagerungen an Cyclopropan-Derivaten, s. [15].

kommt dem Solvolyseprodukt Struktur **20** zu, dies unter der plausiblen Annahme, dass die Ringöffnung nach einem S_N2 -Mechanismus abläuft; vgl. [16] [17]. Zwischenprodukt ist, wie früher gezeigt wurde [12], ein Chinomethan, welches an C(7) Methanol addiert und *via* Hydrochinon durch Luftoxydation das Chinon **20** bildet. Acetylierung von **20** gab die Triacetylverbindung **21** als gelben Lack, $C_{28}H_{38}O_{10}$.

Auch unter gewissen Acetylierungsbedingungen treten an Lanugon J (**19**) Ringöffnungen ein (s. *Schema 6*). Mit Essigsäureanhydrid/Pyridin 1:2 entstanden bei RT. innert 8½ Std. die Pentaacetylverbindung **22** mit einer Allylgruppe (13% Ausbeute; farbloses amorphes Pulver; $C_{31}H_{38}O_{12}$; 1H -NMR., s. *Exper. Teil*) und das Hexaacetylderivat **23** mit einer 2-Acetoxypropyl-Seitenkette (7% Ausbeute; farblose Nadeln; Smp. 181,5–182,5°, $C_{33}H_{42}O_{14}$). Unter anderen Bedingungen gelang es, die 6,12-Di-*O*-acetylverbindung mit intaktem Cyclopropanring herzustellen [2].

Bei Reduktion mit $LiAlH_4$ lieferten Lanugon D (**24**) und das Pentaacetylderivat **22** nach Rückoxydation das 6 β ,19-Dihydroxyroyleanon **25** als gelborange Prismen vom Smp. 157–158° ($C_{20}H_{26}O_5$; UV./VIS. (Äthanol): 276,5 (4,07), *ca.* 405 nm (2,69)¹²⁾). Dieses neue Royleanon ist bisher in der Natur nicht aufgefunden worden.

Schema 6



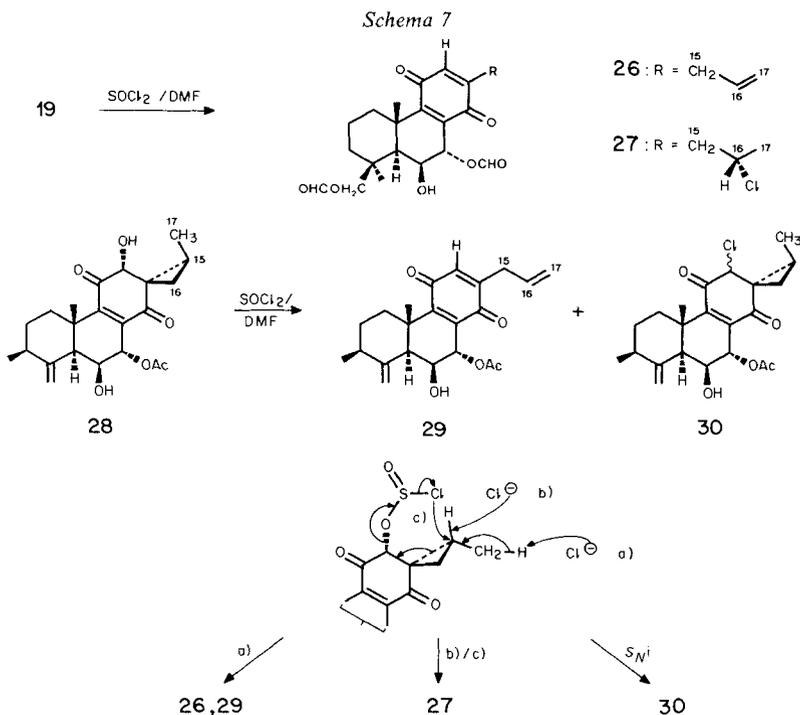
6. 12-Deshydroxyroyleanone und verwandte Verbindungen¹³⁾ (s. *Schema 7*). –

Wurde Lanugon J (**19**) mit $SOCl_2$ /DMF unter milden Bedingungen umgesetzt, so liessen sich nach chromatographischer Auftrennung des entstandenen Gemisches die folgenden zwei Verbindungen in reiner Form isolieren: 1) Gelbe Prismen, Smp. 120,6–122,0° (Zers.), $C_{22}H_{26}O_7$. Nach Reaktionen, UV./VIS.- und IR.-Spektren, handelt es sich um ein 1,4-Benzochinon, jedoch nicht um ein Royleanon, da die Violett-färbung beim Bedampfen von Dünnschichtchromatogrammen mit NH_3 ausbleibt. Beide UV.-Maxima sind gegenüber Royleanon um *ca.* 15 nm hypsochrom verschoben (256,5, *ca.* 385 nm). Der Vergleich der 1H -NMR.-Spektren mit Lanugon D (**24**) zeigt einerseits weitgehende Übereinstimmung der Signale von Ring A und

¹²⁾ Vgl. 6 β -Hydroxyroyleanon [14] [18] [19].

¹³⁾ Es handelt sich um vorläufige Versuche, die aus äusseren Gründen unterbrochen werden mussten.

Ring B, hingegen ist eine deutliche paramagnetische Verschiebung von $H_2C(17)^2$ der Allylgruppe zu beobachten, und das Singulett der chelierten $HO-C(12)$ fehlt. Dafür tritt bei 6,51 ppm ein neues Triplett mit $^4J = 1$ Hz (1 H) auf. Dies entspricht in Lage und Aufspaltung einem Proton am 1,4-Benzochinon mit einer vicinalen Methylengruppe [20]. Wenn man eine weitergehende molekulare Umlagerung ausschliesst, kommt dafür nur ein unsubstituiertes C(12) in Frage. Folglich muss es sich um das 12-Deshydroxyroyleanon **26** handeln¹⁴⁾; 2) Eine gelbe, chlorhaltige Verbindung, $C_{22}H_{27}ClO_7$, die noch nicht kristallisiert erhalten wurde. Auch sie ist nach Spektren ein 12-Deshydroxyroyleanon, denn $H-C(12)$ ist wiederum allylisch aufgespalten (6,62 ppm, t , $^4J = 1$). Anstelle der Allylgruppe wie in **26** liegt eine 2-Chlorpropyl-Seitenkette vor. Wir postulieren Struktur **27** mit (16S)-Konfiguration²⁾.



Bei analogem Umsatz von 12-Desacetylcoleon N (**28**) [12] wurden zwei weitere Verbindungen isoliert: 1) Gelbe Nadeln, Smp. 176,5–177,0° (Zers.), $C_{22}H_{26}O_5$. Die 1H -NMR.-Spektren sind im unveränderten Molekelbereich dem Ausgangsmaterial sehr ähnlich, andererseits treten die bei **26** bereits erwähnten Abweichungen auf. Es liegt demzufolge Struktur **29** vor; 2) Blassgelbe Prismen, Smp. 172,5–174,0° (Zers.), $C_{22}H_{27}ClO_5$. Spektren zeigen, dass das ganze Molekelgerüst, Spirocyclopropan-Teilstruktur inbegriffen, unverändert geblieben ist. Abweichend ist nur das um 0,08

¹⁴⁾ Die Umwandlung eines Cyclohexendionspirocyclopropan-Derivates in ein 12-Deshydroxyroyleanon wurde erstmals von Zelnik *et al.* bei der Hydrogenolyse von Barbatusin beobachtet [21].

ppm paramagnetisch verschobene Signal von H–C(12). Wir schliessen deshalb auf Struktur **30**.

Für die Bildung der aufgefundenen neuen Produkte können plausible – wenn auch nicht bewiesene – Reaktionsmechanismen angenommen werden: **30** dürfte sich nach einer S_N1 -Reaktion gebildet haben; die zu **27** führende Reaktion könnte als ein *homo-S_N2'*-Typus aufgefasst werden, wobei offen bleibt, ob der Angriff von Chlorid intramolekular (*Weg c*) oder intermolekular (*Weg b*) erfolgt. Verwandte Beispiele sind von *Julia* [22] und *Corey* [23] veröffentlicht worden. Ganz unerwartet ist die Bildung der Allylchinone **26** und **29**. Für den formulierten *Weg a* ist uns allerdings kein passendes Beispiel bekannt¹⁵). Insgesamt gewinnt man den Eindruck, dass die aufgefundenen Produkte ihre Entstehung einer Ausweichreaktion verdanken, weil, wie bereits erwähnt wurde, die Cyclopropylmethyl-Kation \rightleftharpoons Cyclobutylmethyl-Ion-Umlagerung nicht begünstigt ist.

Die 12-Deshydroxyroyleanone sind recht empfindliche Substanzen. Reine Produkte konnten erst nach extensiver chromatographischer Reinigung gewonnen werden. Möglicherweise kommen 12-Deshydroxyroyleanone auch in der Natur vor, sind aber, da die üblichen Reaktionen auf Royleanone nicht ansprechen, bisher übersehen worden¹⁶).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn PD Dr. H. Heimgartner für Literaturhinweise und Diskussionen und den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Spektren und Verbrennungsanalysen.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Allgemeine Arbeitstechniken, verwendete Geräte und Angabe der Spektraldaten, s. [2] [14]. Ergänzungen: Fluoreszenzspektren (qualitativ) auf Spektrometer *Beckman* DK 2 unter Verwendung des Filters *Beckman* 22630 mit Transmissionsmaximum zwischen 320 und 380 nm für die Anregung.

1. *Bildung von Methyl[(2'S)-11,12,14-triacetoxy-13-(2'-acetoxypropyl)-6,19-epoxy-13-desisopropylabieta-6,8(9),11,13-tetraen-7-yl]keton (2)*. Die Lösung von 10 mg (0,029 mmol) Lanugon L (**1**) in ca. 1 ml trockenem Pyridin wurde mit 1 ml Essigsäureanhydrid (*puriss. p. a.; Fluka*) versetzt und 15 Std. bei RT. stehen gelassen. Darauf wurde i. V. eingedampft und der Rückstand durch präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1) aufgetrennt. Aus der farblosen polarsten Zone mit Rf 0,21 wurden nach Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther 2,2 mg (14%) farblose Kristalle von **2** erhalten, Smp. 175–177°. – UV. (Methanol): 219 (4,40), 272 (4,01), ca. 282 S (4,00), ca. 298 S (3,89). – IR. (CHCl₃, Mikrozeile (0,2 mm)): 3615, ca. 3460, 3025, 2963, 2935, 2896, 2875, ca. 1775, 1728, 1676, 1625, 1425, ca. 1377, 1370, 1307, 1120, 1104, ca. 1044, 1013, 951, 924, ca. 895, 873. – ¹H-NMR. (80 MHz, CDCl₃)²: 1,11 (*d*, ³J_{MY} ≈ 6, 3 H, H₃C(17)); 1,16 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,21 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,00, 2,21, 2,26, 2,27 und 2,31 (je *s*, je 3 H, 5 AcO); ca. 2,3–2,9 (*m*, 2 H, H₂C(15)); 2,54 (*s*, 1 H, H–C(5)); 4,13 und 4,38 *AB*-System ²J_{AB} = 9, je 1 H, H₂C(19)); 4,7–5,4 (*m*, 1 H, H–C(16)). – MS.: 559 (<1, M⁺ + 3), 558 (<1, M⁺ + 2), 557 (2, M⁺ + 1), 556 (6, M⁺, C₃₀H₃₆O₁₀), 514 (5, M⁺ – Keten), 497 (7, M⁺ – CH₃COO), 472 (2, 514 – Keten), 455 (9, 497 – Keten), 454 (6), 430 (1, 472 – Keten), 412 (10), 395 (4, 455 – HOAc), 370 (23, 430 – HOAc), 353 (2, 395 – Keten), 328 (3, 370 – Keten), 327 (3), 95 (4), 81 (4), 55 (8), 43 (100), 41 (8).

2. *Partialsynthese von Lanugon O (4)*. 2.1. *Herstellung von (15S)-5,6-Dihydrocoleon C (9)*. Die Lösung von 94 mg (0,26 mmol) (15S)-Coleon C (**8a**) in 15 ml Eisessig (*p. a.; Merck*) nahm mit 111 mg PtO₂ (*Adams*) innert 19 Min. 2 Mol-Äquiv. H₂ auf und wurde blassgelb. Nach Filtration (→ grüne Lösung) und Eindampfen bei 50° i. V. wurde der Rückstand in Äther/Aceton aufgenommen (braunviolette Lösung), erneut filtriert, eingedampft und i. V. bei 60° getrocknet. Zur Vervollständigung der Oxydation

¹⁵) Der in [21] postulierte Mechanismus kann hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, da die hydrogenolytische Bildung der Isopropylgruppe aus dem Cyclopropanring entfällt.

¹⁶) Vorversuche haben gezeigt, dass der sogenannte *Craven*-Test [24] möglicherweise zu einem Nachweis benutzt werden kann.

wurde in Aceton gelöst und 50 Min. unter Durchsaugen von Luft gerührt. Durch Säulenchromatographie *Typ B* [2] (Säule $3 \times 11,5$ cm, Probe auf *Celite* aufgezogen, Benzol \rightarrow Benzol/Äther 9:1) wurde aufgetrennt: *Zone 1* (gelb) enthält Spuren von **8a** sowie eine UV-fluoreszierende Komponente. *Zone 2* (gelb) lieferte 35 mg rohes **9**. *Zone 3* (braungelb) enthielt neben **9** sehr geringe Mengen von **6a** und zwei weitere, nicht untersuchte Komponenten. Kristallisation von **9** aus Äther/Benzol und CH_2Cl_2 /Pentan gab 28 mg (30%), stechend hellgelbe Kristalle. Smp.: oberhalb ca. 135° Umwandlung in eine andere Kristallmodifikation; wird *rasch* auf etwas über 135° erhitzt, so schmilzt zunächst die ganze Probe; nach ca. $\frac{1}{2}$ -1 Min. treten erneut Kristalle auf, deren Smp. $185,5$ – $187,5^\circ$ beträgt; wird *langsamer* erhitzt, so tritt die Modifikationsumwandlung ohne Schmelzen ein, und die Probe schmilzt bei $185,5$ – $187,5^\circ$. – UV. (Äther): 218 (4,14), 249 (3,89), 293 (4,06), 368 (3,81). – Fluoreszenz (Äther): 517. – IR. (KBr): ca. 3390–3430, ca. 2950, 2925, 2860, ca. 1622 *S*, ca. 1615 *S*, 1590, 1450, ca. 1430, 1392, 1370, 1340, 1274, ca. 1240, 1210, 1180, 1120, 1088, 1048, 972, 958, 948, 895, 834, 785, 678. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, (D_6)Aceton): 1,08 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,29 (*d*, $^3J = 7$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,37 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,60 (*d*, $^3J = 2,5$, 1 H, $\text{H-C}(5^4)$); 1,80 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,7–3,3 (Buckel, ca. 1 H, HO); 3,38 (*m*, $^2J \approx 14$, $w_{1/2} \approx 20$, 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,6–4,2 (*m*, 3 H, $\text{H-C}(15)$, $\text{H}_2\text{C}(16)$); 4,48 (*m*, $w_{1/2} = 6$, 1 H, $\text{H-C}(6)$); 4,75–4,90 (*m*, 1 H, HO); 13,90 (*s*, 1 H, $\text{HO-C}(14)$). – MS.: 366 (< 1 , $M^+ + 2$), 365 (5, $M^+ + 1$), 364 (20, M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$), 362 (< 1 , $M^+ - 2$), 347 (3, $M^+ - \text{HO}$), 346 (17, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 328 (15, $346 - \text{H}_2\text{O}$), 315 (11), 313 (6), 304 (4), 295 (4), 285 (6), 259 (7), 245 (10), 231 (9), 219 (6), 217 (6), 205 (5), 155 (5), 141 (6), 127 (9), 113 (12), 111 (7), 109 (6), 99 (20), 97 (14), 95 (7), 85 (48), 83 (19), 71 (70), 69 (25), 57 (100), 55 (28), 43 (54), 41 (28), 31 (23).

Die Lösung von 22,9 mg (0,063 mmol) (15*S*)-Coleon D (**7a**) in 5 ml Eisessig (*p. a.*; Merck) nahm mit 23 mg PtO_2 (*Adams*) innert 2 Std. 2,7 Moläquiv. H_2 auf. Gemäss DC. war nach der Aufarbeitung die Produktverteilung qualitativ dieselbe wie oben.

2.2. *Herstellung von (15S)-6 β ,16-Dihydroxyroyleanon (6a)*. Die Lösung von 371 mg (1,03 mmol) (15*S*)-Coleon C (**8a**) in 40 ml Eisessig (*p. a.*; Merck) nahm mit 99 mg PtO_2 (*Adams*) innert 3 Std. 3 Mol-Äquiv. H_2 auf. Nach Filtration und Eindampfen i. V. bei 50° wurde durch Säulenchromatographie *Typ B* [2] (Säule 3×13 cm, Probe auf *Celite* aufgezogen, Benzol/Äther 9:1) aufgetrennt: Zwei blassgelbe Vorzonen (verworfen), *Zone 1* (orange), *Zone 2* (braun und gelb). *Zone 1* wurde durch präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1) weiter fraktioniert: Aus einer gelbbraunen Zone (Rf ca. 0,35; 8 mg (2%) Rohprodukt) liessen sich aus CH_2Cl_2 /Hexan 4 mg (1,1%) reines *Lanugon O* (**4**) erhalten, das gemäss DC.-Verhalten, Smp., Misch-Smp., UV./VIS. (qualitativ), $^1\text{H-NMR}$. und MS. mit natürlichem **4** identisch war. Aus einer blassgelben, bei 366 nm stark fluoreszierenden Zone (Rf 0,27) wurden 15,8 mg (4,2%) rohes **9** gewonnen. *Zone 2* wurde durch Säulenchromatographie *Typ B* [2] (Säule $3 \times 11,5$ cm, Probe auf Kieselgel aufgezogen, Hexan \rightarrow Hexan/Aceton 9:1 \rightarrow 7:1) von polaren Anteilen befreit. Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan lieferte 114 mg (32%) rohes **6a**⁵.

2.3. *Herstellung von (15S)-16-Acetoxy-6 β -hydroxyroyleanon (10)*. Die Lösung von 79 mg **6a** in 5 ml Essigsäureanhydrid (*puriss. p. a.*; Fluka) wurde mit einer Spatelspitze frisch getrocknetem AcONa versetzt und 45 Min. bei RT. umgesetzt. Darauf wurde mit Äther verdünnt, mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, hierauf bei 55° i. V. eingedampft und der Rückstand bei 80° getrocknet. Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan lieferte praktisch quantitativ **10**; feine gelbe Nadeln, Smp. $157,5$ – $158,5^\circ$. – UV./VIS. (Äther): 216 (3,72), 275 (4,13), ca. 395 (2,75). – IR. (KBr): 3550, ca. 3220, 2980, 2930, 2870, 1715, 1660, 1630, 1607, 1460, 1385, 1368, 1348, 1332, 1313, 1255, 1235, 1160, 1140, 1093, 1037, 1022, 962, 905, 875, 740. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 1,04 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,23 (*d*, Y_3 -Teil von ABMY_3 -System, $^3J_{MY} = 7$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,27 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,46 (*br. d.* *X*-Teil von ABMX -System, $^3J_{MX} = 4$, $\text{H-C}(5)$); 1,66 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,00 (*s*, 3 H, $\text{AcO-C}(16)$); 2,56 (*d* \times *d.* *B*-Teil von ABMX -System, $^2J_{AB} = 21$, $^3J_{BM} = 5$, 1 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(7)$); 2,84 (*d* \times *br. d.* *A*-Teil von ABMX -System, $^2J_{AB} = 21$, $^3J_{AM} < 1$, ca. 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 2,86 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, $^3J = 14$, ca. 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,36 (*m*, *M*-Teil von ABMY_3 -System, $^3J_{MY} = 7$, 1 H, $\text{H-C}(15)$); 4,17 und 4,36 (*AB*-Teil von ABMY_3 -System, $^2J_{AB} = 11$, $^3J_{AM} = 2$, $^3J_{BM} = 1,5$, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(16)$); 4,67 (*m*, *M*-Teil von ABMX -System, $w_{1/2} \approx 10$, 1 H, $\text{H-C}(6)$, pos. NOE. mit $\text{H}_3\text{C}(18)$); 7,38 (*s*, 1 H, $\text{HO-C}(12)$). – MS.: 392 (< 1 , $M^+ + 2$), 391 (2, $M^+ + 1$), 390 (9, M^+ , $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6$), 388 (< 1 , $M^+ - 2$), 375 (< 1 , $M^+ - \text{CH}_3$), 372 (< 1 , $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 362 (4, $M^+ - \text{CO}$), 357 (< 1 , $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 349 (10), 348 (44, $M^+ - \text{Keten}$), 332 (12), 331 (22), 330 (99, $M^+ - \text{HOAc}$), 318 (23), 315 (30), 312 (19), 297 (36), 287 (15), 285 (17), 269 (20), 243 (19), 231 (19), 229 (19), 217 (30), 215 (20), 205 (17), 203 (17), 109 (16), 105 (9), 95 (16), 91 (15), 83 (16), 69 (31), 55 (30), 43 (100), 41 (42).

2.4. *Herstellung von (15S)-16-Acetoxy-12-O-acetyl-6 β -hydroxyroyleanon (11)*. Die Lösung von 100 mg (0,287 mmol) **6a** in 12 ml CHCl_3 wurde auf 0° gekühlt und mit 4 ml Pyridin/Essigsäureanhydrid 3:1 (beide *puriss. p. a.*; Fluka) versetzt und 30 Min. bei 0° stehen gelassen. Dann wurde i. V. bei RT. einge-

dampft, der Rückstand zwischen Äther und Wasser verteilt, die Ätherphase mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und erneut i. V. eingedampft. Kristallisation und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan lieferten 77 mg (62%) reines **11**, gelbe Kristalle. Smp.: **11** wandelt sich zwischen ca. 60 und ca. 83° in eine andere Kristallmodifikation um; wird rasch auf wenig über 84° erhitzt, so schmilzt die Probe vollständig; erhitzt man rasch auf zwischen 60 und 83° und hält dann die Temp. konstant, so wird teilweises Schmelzen der Probe beobachtet; nach ca. 2 Min. tritt teilweise eine neue Kristallmodifikation auf (kenntlich am weissen Leuchten im polarisierten Licht), teilweise bleibt die Probe geschmolzen; der Smp. der zweiten Modifikation liegt zwischen 114 und 123°. – UV. (Äther): 263 (4,15), 337 (2,54). – IR. (KBr): 3530, 2930, 2870, 1780, 1745, 1728, 1660–1670, ca. 1650, ca. 1450–1470, 1375, ca. 1270–1280, ca. 1235, ca. 1180, 1155, 1143, 1129, 1110, 1040, 1002, 965, 909, ca. 870–880, 845, 810, 743. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 1,01 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,21 (d, Y_β -Teil von $ABMY_3$ -System, $^3J_{MY}=7$, ca. 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,25 (s, ca. 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,66 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,99 (s, 3 H, $\text{AcO-C}(16)$); 2,31 (s, 3 H, $\text{AcO-C}(12)$); 2,54 ($d \times d$, $^2J=20$, $^3J=5$, ca. 1 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(7)$); 2,83 ($d \times \langle d \rangle$, $^2J=20$, $^3J \approx 2$, $^4J < 1$, ca. 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 3,36 (m, M -Teil von $ABMY_3$ -System, $^3J_{MY}=7$, 1 H, $\text{H-C}(15)$); 4,15 und 4,34 (AB -Teil von $ABMY_3$ -System, $^2J_{AB}=11$, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}(16)$); 4,68 (m, $w_{1/2} \approx 10$, 1 H, $\text{H-C}(6)$). – MS.: 433 (1, $M^+ + 1$), 432 (4, M^+ , $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_7$), 390 (14, M^+ -Keten), 372 (6, M^+ -HOAc), 348 (37, 390 - Keten), 330 (78, 390 - HOAc), 318 (10), 315 (15), 312 (20), 297 (20), 287 (12), 269 (13), 243 (11), 217 (13), 109 (10), 105 (6), 99 (9), 97 (7), 95 (9), 91 (8), 85 (24), 83 (12), 71 (34), 69 (24), 57 (49), 55 (25), 43 (100), 41 (33).

Die Lösung von 25 mg **10** in 6 ml CHCl_3 wurde auf 0° gekühlt, mit 2 ml Pyridin/Essigsäureanhydrid 3:1 (beide *puriss. p. a.*; Fluka) versetzt und bei 0° 30 Min. stehen gelassen. Aufarbeitung wie bei 2.4. Es wurde quantitativ **11** erhalten.

2.5. Jones-Oxydation von **11**. Die Lösung von 7,4 mg **11** in 2 ml Aceton (*puriss.*, Merck, frisch über KMnO_4 destilliert) wurde auf 0° gekühlt und mit einigen Tropfen Jones-Reagens [8] versetzt. Nach 5 Min. wurde Methanol zugegeben, mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, eingedampft und der Rückstand i. V. getrocknet. Das Gemisch (7,8 mg) zeigte im DC. vier Komponenten (Hauptprodukt mit R_f ca. 0,15–0,23, charakteristischer, nach hinten auslaufender braunvioletter Fleck, nach Bedampfen mit NH_3 rotbraun). Spektraldaten des Rohgemisches (**12/13** enthaltend): UV. (Äther): 261 (1), ca. 303 S (0,29), 312 (0,39), 324 (0,35). – IR. (KBr): ca. 3390–3430, 2980, 2935, 2870, 1780, ca. 1740, ca. 1725 S , 1668, ca. 1655 S , 1627, 1594, ca. 1460, 1373, ca. 1280–1290, ca. 1230, ca. 1180, ca. 1175, ca. 1145, ca. 1130, 1097, 1038, 1018, ca. 960, ca. 900, 880, 865, 812, 798, 752. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 1,03 (s, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,24 (d, $^3J=6$, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,27 und 1,32 (je s, $\text{H}_3\text{C}(19)$, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,01 (s, $\text{AcO-C}(16)$); 2,33 (s, $\text{AcO-C}(12)$); 2,48 (br. s, $\text{H-C}(5)$); 3,07 und 3,43 (AB -System, $^2J_{AB}=22$, $\text{H}_2\text{C}(7)$); 3,35 (m, $^3J=7$, $\text{H-C}(15)$); 4,24 (d, $J=7$, $\text{H}_2\text{C}(16)$); 6,92 (s, 1 H, $\text{H-C}(7)$).

Durch anal. DC. (Fertigplatte Kieselgel 60 F_{254} , Schichtdicke 0,25 mm (Merck), Hexan/Aceton 2:1) wurde das Hauptprodukt in geringer Menge abgetrennt. – UV./VIS. (Äther): ca. 260–270 (ca. 0,35), ca. 303 S (0,78), 312 (1), 324 (0,86), ca. 360 S (0,06). Nach der Aufnahme dieses Spektrums wurde der Äther mit N_2 abgeblasen, der Rückstand 2 Min. i. V. bei 50° getrocknet und in CHCl_3 gelöst: UV./VIS. (CHCl_3): ca. 262–272 (ca. 0,43), ca. 307 S (0,80), 316 (1), ca. 328 S (0,85), ca. 361 S (0,07). Erneutes Abblasen des Lösungsmittels mit N_2 , 5 Min. Trocknen i. V. bei 50° und Lösen in Äther: UV. (Äther): 262 (0,55), ca. 303 S (0,78), 312 (1), 324 (0,87), ca. 360 S (0,11).

Ein anschliessend an die UV.-Messungen durchgeführtes DC. zeigte wieder alle vier Komponenten des ursprünglichen Rohgemisches, darunter eine unpolare Komponente (R_f 0,32, Fleck im DC. nach einiger Zeit braun). Letztere wurde aus dem Rohgemisch der Jones-Oxydation ebenfalls durch anal. DC. (s. oben) abgetrennt. – UV./VIS. (Äther): 263 (1), ca. 325 S (0,04).

2.6. Herstellung von **11,14,16-Tri-O-acetyllanugon O** (15). Die Lösung von 23 mg (0,053 mmol) **11** wurde wie unter 2.5 oxidiert. Das Gemisch wurde nach dem Trocknen i. V. 1 Std. mit 1,5 ml Essigsäureanhydrid (*puriss. p. a.*; Fluka) und einer Spatelspitze AcONa bei RT. umgesetzt. Darauf wurde zwischen Äther und Wasser verteilt, die Ätherphase mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, eingedampft und i. V. bei 40° getrocknet. Durch präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1) wurde das Hauptprodukt (R_f 0,34, gelbe Zone) abgetrennt: 7,7 mg (roh 31%) **15**, gelber Lack. – UV. (Äther): ca. 298 S (0,64), 309 (1), 321 (1). – IR. (CHCl_3 , Mikrozelle): 2980, 2935, 2870, 1778, 1735, 1680, 1645, 1593, ca. 1455–1464, 1389, 1372, 1353, 1335, 1293, 1280, 1176, 1146, 1120, 1094, 1068, ca. 1037, 1019, 1007, 977, 960, 908. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 1,10 (s, ca. 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,21 (d, $^3J=7$, ca. 3 H, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,24 (s, ca. 3 H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,29 (s, ca. 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,98 (s, ca. 3 H, $\text{AcO-C}(16)$); 2,33 und 2,37 (je s, je ca. 3 H, $\text{AcO-C}(11)$, $\text{AcO-C}(14)$); 2,66 (br. s, ca. 1 H, $\text{H-C}(5)$); ca. 3,2 (m, ca. 1 H, $\text{H-C}(15)$); 4,25 ($\langle d \rangle$, AA' -Teil, Li-nienabstand = 7, ca. 2 H, $\text{H}_2\text{C}(16)$); 6,29 (br. s, ca. 1 H, $\text{H-C}(7)$). – MS.: 473 (<1, $M^+ + 1$), 472 (1, M^+ ,

C₂₆H₃₂O₈, 430 (2, M⁺ – Keten), 412 (1, M⁺ – HOAc), 389 (4), 388 (14, 430 – Keten), 370 (1, 412 – Keten), 346 (3, 388 – Keten), 330 (9), 329 (25), 328 (100, 370 – Keten, 388 – HOAc), 315 (9), 313 (12), 300 (12), 259 (9), 285 (8), 259 (7), 246 (6), 84 (7), 69 (8), 57 (7), 55 (9), 49 (10), 43 (74), 41 (11).

2.7. *Herstellung von Lanugon O (4)*. Die Lösung von 14 mg (0,033 mmol) **11** wurde wie unter 2.5 oxydiert. Das getrocknete, frische Reaktionsgemisch wurde in 4 ml Methanol (*puriss.*; *Fluka*) gelöst und unter Luftausschluss und N₂-Durchleiten mit ca. 1 ml ges. Lösung von K₂CO₃ in Methanol (mit N₂ von Sauerstoff befreit) versetzt und 8 Std. bei RT. gehalten. Dann wurde i. V. bei RT. eingedampft, der Rückstand zwischen Äther und ges. NaCl-Lösung verteilt, die Ätherphase noch 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und schliesslich eingedampft. Nach Reinigung über eine kurze Säule (Säulenchromatographie *Typ A* [2], Säule 2 × 4 cm, Probe gelöst aufgetragen, Äther) wurden 9,6 mg (85%) rohes, in DC. reines **4** erhalten, das sich nach Kristallisation aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther in DC.-Eigenschaften, Smp., Misch-Smp., UV./VIS. (qualitativ), CD., ¹H-NMR. und MS. als identisch mit dem Naturprodukt **4** [2] erwies.

3. *Herstellung von Lanugon Q (16)*. Durch eine Lösung von 14,1 mg (0,041 mmol) Lanugon O (**4**; aus *P. edulis* [9]) in 15 ml über Alox gereinigtem Dioxan (*purum*) wurde 3 Min. HCl-Gas geleitet und die Lösung darauf 7 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde bei 40° i. V. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und erneut eingedampft (DC.: **4** und **16** sowie einige Nebenprodukte). Durch Säulenchromatographie *Typ A* [2] (Säule 1,6 × 10 cm, Probe gelöst aufgetragen, Hexan/Aceton 4:1) wurde aufgetrennt in Zone 1 (dunkelgelb) und Zone 2 (stechend gelb). *Zone 1* lieferte 3,3 mg (25%¹⁷) rohes, nach Kristallisation aus Diisopropyläther 1,1 mg (8%¹⁷) reines **16**, in DC.-Eigenschaften, Smp., Misch-Smp., UV./VIS. (qualitativ), CD., ¹H-NMR. und MS. identisch mit natürlichem **16** [2].

4. *Herstellung von 13-Allyl-6β,7α-dihydroxy-13-desisopropylroyleanon (18)*. Eine Lösung von 6,6 mg (0,0175 mmol) Lanugon G (**17**) in ca. 0,7 ml (D₆)Aceton (Isotopenreinheit ≥99,5% D, *Merck Sharp & Dohme*) wurde 100 Tage unter Lichtausschluss bei RT. aufbewahrt. Im DC. neben 17 ca. acht Produkte (mehrere violette, mit NH₃-Dampf rotviolette Komponenten). Auftrennung durch anal. DC. (Kieselgel-Alufolien (*Merck*), 20 × 20 cm, Dichlormethan/Methanol 20:1). Die violette Zone (Rf 0,47) lieferte 0,5 mg (8%) rohes **18** als gelben Lack. – UV./VIS. (Äther): 272 (1), ca. 400 (0,13). – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 1,06 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,25 (s, ca. 3 H¹⁸, H₃C(19)); 1,62 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,50–2,70 (m, 1 H, H_β-C(1)); 2,90 (m, 1 H, HO); 3,20 (m, ³J = 7, 2 H, H₂C(15)); 4,48 (m, w_{1/2} = 8, 1 H, H-C(6)); 4,54 (d, ³J_{7,6} = 2, 1 H, H-C(7)); 5,05 und 5,13 (je d × qa, je 1 H, ³J_{trans} = 17, ³J_{cis} = 10, H₂C(17)); 5,85 (m, 1 H, H-C(16)). – MS.: 348 (1, M⁺ + 2), 347 (8, M⁺ + 1), 346 (39, M⁺, C₂₀H₂₆O₅), 344 (1, M⁺ – 2), 332 (1), 331 (5), 330 (13), 329 (9), 328 (35), 314 (16), 313 (66), 301 (23), 300 (89), 299 (19), 295 (20), 286 (14), 285 (59), 281 (14), 271 (15), 267 (18), 259 (28), 258 (23), 257 (30), 246 (34), 245 (47), 244 (42), 243 (55), 233 (100), 231 (92), 230 (37), 229 (51), 217 (54), 101 (42), 69 (75), 55 (92).

5. *Herstellung von (2'S)-6β,19-Dihydroxy-7α-methoxy-13-(2'-methoxypropyl)-13-desisopropylroyleanon (20)*. In 3 Ansätzen wurden je 40 mg (je 0,095 mmol) **19** in 20 ml Methanol (*puriss.*) gelöst und ca. 15 Std. bei 40° gehalten. Das vereinigte Gemisch wurde i. V. bei 40° eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit 5proz. wässriger NaHCO₃-Lösung mehrfach extrahiert. Die vereinigten Hypophasen wurden mit 2M H₂SO₄ vorsichtig angesäuert, mit Äther rückextrahiert und die Ätherextrakte mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther lieferte 22 mg gelbe Kristalle von **20**. Smp. ca. 160–165° (Zers. ab ca. 130°). – UV./VIS.: (Methanol): 271 (4,04), ca. 407 (2,86). – UV. (nach Zugabe von wenig NaOH; qualitativ): 223, 274, ca. 515. – IR. (KBr): ca. 3330, 2930, 1670, 1640, 1616, 1450, 1382, 1361, 1328, 1252, 1233, 1161, 1129, 1082, 1022, 959, 907. – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₆)Aceton/wenig D₂O): 1,07 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,08 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,58 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,83 (m, 1 H, HO); 3,30 (s, 3 H, CH₃O); 3,45 (s, 3 H, CH₃O); 3,76 (s, 1 H, HO); 4,98 (m, 1 H, HO). – ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin/wenig D₂O): 1,21 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,27 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,97 (s, 3 H, H₃C(20)); ca. 2,95 (m, 2 H, H₂C(15)); 3,34 (s, 3 H, CH₃O); 3,62 (s, 3 H, CH₃O); 3,54 und 4,42 (AB-System, ²J_{AB} = 11, H₂C(19)); ca. 3,77 (m, 1 H, H-C(16)); 4,72 (br. s, w_{1/2} ≈ 6, 1 H, H-C(6)); 4,77 (d, ³J = 2, 1 H, H-C(7)). – MS.: M⁺ fehlt, 390 (0,2, M⁺ – H₂O), 376 (0,1, M⁺ – CH₃OH), 360 (4), 358 (3), 344 (1), 342 (2), 328 (8), 326 (3), 312 (3), 311 (3), 310 (4), 302 (5), 301 (8), 300 (24), 299 (7), 286 (4), 285 (6), 284 (20), 59 (100), 43 (7), 32 (9), 31 (17), 29 (11).

¹⁷) Unter Berücksichtigung der aus Zone 2 zurückisolierten Menge **4**.

¹⁸) Überlagert durch das Signal einer vermutlich paraffin-artigen Verunreinigung.

Durch Aufarbeiten der Benzol-Epiphase liessen sich noch 19 mg **19** isolieren. Die Nebenprodukte wurden nicht untersucht.

6. Herstellung von (2'S)-6 β ,19-Diacetoxy-12-O-acetyl-7 α -methoxy-13-(2'-methoxypropyl)-13-desisopropylroyleanon (**21**). Die Lösung von 9 mg (0,022 mmol) **20** wurde mit 3 ml Pyridin/Essigsäureanhydrid ca. 1:1 17 Std. bei RT. stehen gelassen. Darauf wurde mit N₂ bei 40° eingedampft, der Rückstand i. V. getrocknet und durch präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1) aufgetrennt. Aus einer gelben Zone (Rf 0,49) wurden 7 mg (59%) rohes **21** erhalten; gelbbrauner Lack. – UV. (Methanol): 260 (qualitativ). – IR. (CHCl₃): 2975, 2930, 1775, 1732, 1669, 1655, 1612, 1460, 1446, 1395, 1380, 1371, 1280, 1128, 1090, 1031, 1011, 958, 907. – ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃)²: 1,09 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,15 (d, 3 H, ³J=6, H₃C(17)); 1,59 (s, 3 H, H₃C(20)); 1,80 (br. s, 1 H, H-C(5)); 2,03 und 2,04 (je s, je 3 H, AcO-C(19), AcO-C(6)); 2,29 (s, 3 H, AcO-C(12)); ca. 2,57 (m, 2 H, H₂C(15)); 3,25 und 3,60 (je s, je 3 H, 2 CH₃O); ca. 3,45 (m, 1 H, H-C(16)); 3,93 und 4,49 (AB-System, ²J_{AB}=11, je 1 H, H₂C(19)); 4,13 (d, ³J=2,5, 1 H, H-C(7)); 5,54 (m, w_{1/2}≈6, ³J_{5,6}≈1, ³J_{6,7}≈2,5, 1 H, H-C(6)). – MS.: 535 (0,3 M⁺ + 1), 534 (0,4, M⁺, C₂₈H₃₈O₁₀), 532 (0,2, M⁺-2), 502 (0,9, M⁺-CH₃OH), 492 (0,3, M⁺-Keten), 490 (0,2, M⁺-CO₂), 476 (6), 474 (0,3, M⁺-HOAc), 460 (3), 446 (4), 445 (13), 444 (47), 434 (6), 418 (1), 416 (2), 403 (10), 402 (37), 386 (6), 374 (8), 360 (13), 358 (6), 344 (19), 342 (10), 328 (6), 301 (10), 300 (38), 284 (10), 282 (13), 269 (8), 268 (11), 59 (100), 43 (13), 28 (46).

7. Acetylierung von Lanugon J (**19**) unter Öffnung des Cyclopropanringes¹⁹). Die Lösung von 30 mg **19** in 4,5 ml Ac₂O/Py 1:2 wurde unter N₂ 8 Std. bei RT. stehen gelassen. Nach Eindampfen i. V. wurde der Rückstand an 1 g SiO₂ (Mallinckrodt) mit Aceton/Hexan 1:2 chromatographiert. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit Hexan/CH₂Cl₂/CH₃OH 27:5:1 an Kieselgel (Merck) unter gelindem Druck (N₂) weitergereinigt. Aus der weniger polaren Fraktion wurden aus Aceton/Hexan 5,4 mg **22** als farbloses Pulver erhalten; die polarere Fraktion gab aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther 3,4 mg **23** als feine, farblose Nadeln.

Bei der Acetylierung von 50 mg **19** in 1,5 ml Ac₂O/Py 1:2 während 4 Std. bei 62° und analoger Aufarbeitung wurden nur 5,8 mg **22** erhalten.

Behandlung von 10 mg 6,12-Di-O-acetyl-**19** [1][2] mit 1,5 ml Ac₂O/Py 1:2 während 3,5 Std. bei RT. gab ebenfalls **22** (1,2 mg).

Wurden 210 mg **19** in 10 ml Ac₂O mit 61 mg 4-Dimethylaminopyridin 48 Std. unter N₂ bei RT. umgesetzt, so ergaben Aufarbeitung und Chromatographie 25,7 mg **22** und 23,7 mg **23**.

Die Acetolyse von 20,2 mg 6,12-Di-O-acetyl-**19** [1][2] in 1 ml Ac₂O in Gegenwart von 4,88 mg 4-Dimethylaminopyridin ergab 2,3 mg **22** und 7,4 mg **23**. 6 β ,7 ξ ,11,12,14-Pentaacetoxy-13-allyl-19-formyloxy-13-des-isopropylabieta-8(9),11,13-trien (**22**): ohne definierten Smp. – UV. (Äthanol): 223 (3,98), 254 S (3,06), 266 S (3,00), 276 S (2,89), 296 S (2,32). – IR. (KBr): 2933, 2820, 1781, 1773 S, 1754, 1725, 1432, 1371, 1240, 1201, 1180, 1025, 965, 932, 873. – IR. (CHCl₃): 2930, 2855, 1772 br., 1750, 1722, 1427, 1366, 1237, 1175, 1021, 964, 932, 875. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃)²: 1,09 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,56 (br. s, 3 H, H₃C(20)); 2,04 und 2,07 (je s, je 3 H, AcO-C(6), AcO-C(7)); 2,23, 2,26 und 2,32 (je s, je 3 H, AcO-C(11), AcO-C(12), AcO-C(14)); 2,51 (m, w_{1/2}≈23, 1 H, H β -C(1)); 3,14 (d x m, ³J=6, 2 H, H₂C(15)); 3,95 und 4,59 (AB-System, ²J=11, je 1 H, H₂C(19)); 5,01 (d x «qa», ²J≈⁴J≈2, ³J=10, 1 H, H_{cis}-C(17)); 5,05 (d x «qa», ²J≈⁴J≈2, ³J=17, 1 H, H_{trans}-C(17)); 5,45 (d x d, ³J_{6,7}=4, ³J_{6,5}=2, 1 H, H-C(6)); 5,70 (d x d x t, ³J=17, 10 und 6, 1 H, H-C(16)); 5,87 (m, w_{1/2}≈12, 1 H, H-C(7)); 8,04 (s, 1 H, HCOO-C(19)). – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₆)Aceton)²: 1,13 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,64 (br. s, 3 H, H₃C(20)); 2,04 und 2,05 (je s, je 3 H, AcO-C(6), AcO-C(7)); 2,25, 2,33 und 2,38 (je s, je 3 H, AcO-C(11), AcO-C(12) und AcO-C(14)); 3,20 (m, w_{1/2}≈13, 2 H, H₂C(15)); 4,00 und 4,65 (AB-System ²J=12, je 1 H, H₂C(19)); 5,01 (d x «qa», ²J≈⁴J≈2, ³J=10, 1 H, H_{cis}-C(17)); 5,13 (d x «qa», ²J≈⁴J≈2, ³J=17, 1 H, H_{trans}-C(17)); 5,52 (br. s, w_{1/2}≈6, 1 H, H-C(6)); 5,72 (d x d x t, ³J=17, 10 und 6, 1 H, H-C(16)); ca. 5,9 (m, 1 H, H-C(7)); 8,18 (s, 1 H, HCOO-C(19)). – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₆)Benzol)²: 1,08 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,66 (br. s, 3 H, H₃C(20)); 1,73 (s, 6 H); 1,77, 1,78 und 2,01 (je s, je 3 H, 3 AcO); 2,13 (s, 1 H, H-C(5)); 2,58 (m, w_{1/2}≈22, 1 H, H β -C(1)); 3,18 (d x m, ³J=6, 2 H, H₂C(15)); 4,02 und 4,66 (AB-System, ²J=12, je 1 H, H₂C(19)); 4,88 (d x «qa», ²J≈⁴J≈2, ³J=10, 1 H, H_{cis}-C(17)); 4,99 (d x «qa», ²J≈⁴J≈2, ³J=17, 1 H, H_{trans}-C(17)); 5,81 (d x d x t, ³J=17, 10 und 6, 1 H, H-C(16)); 5,83 (d, ³J=2, 1 H, H-C(6)); 6,42 (m, w_{1/2}≈11, 1 H, H-C(7)); 7,65 (s, 1 H, HCOO-C(19)). – MS.: M⁺ nicht sichtbar, 500 (83, M⁺-HOAc - Keten), 458 (82, 500 - Keten), 440 (1, 500 - HOAc), 416 (77, 500 - 2 Keten), 412 (16, 458 - HCOOH), 401

¹⁹) Acetylierung unter Erhaltung des Spirocyclopropanringes, s. [1][2].

(1, 416 – CH₃), 398 (18, 458 – HOAc), 374 (91, 416 – Keten), 370 (64, 416 – HCOOH), 359 (2, 374 – CH₃), 328 (85, 416 – HOAc), 352 (9, 398 – HCOOH), 341 (8, 356 – CH₃), 328 (100, 374 – HCOOH), 313 (5, 328 – CH₃), 310 (55, 356 – HCOOH), 295 (19, 310 – CH₃), 242 (30).

6 β , 7 ζ , 11, 12, 14-Pentaacetoxy-13-(2'-acetoxypropyl)-19-formyloxy-13-desisopropylabieta-8(9), 11, 13-trien (23). Smp. 181,5–182,5°. – UV. (Äthanol): 218 S (4,17), 269,5 (2,87), 276 (2,86). – IR. (KBr): 2937, 2870, 1779, 1770, 1754 S, 1737, 1720, 1430, 1370, 1240, 1197, 1172, 1096, 1022, 971, 961, 938, 927, 908, 880, 871, 864. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃)²: 1,08 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,15 (d, ³J=7, 3 H, H₃C(17)); 1,54 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,00, 2,05 und 2,08 (je s, je 3 H, 3 aliph. AcO); 2,02 (s, 1 H, H–C(5)); 2,308, 2,314 und 2,34 (je s, je 3 H, 3 arom. AcO); ca. 2,4 (m, 1 H, H β -C(1)); 2,58 und 2,80 (je m, je 1 H, H₂C(15)); 3,94 und 4,59 (AB-System, ²J=13, je 1 H, H₂C(19)); 4,98 (m, w_{1/2}≈22, 1 H, H–C(16)); 5,44 (m, w_{1/2}≈7, 1 H, H–C(6)); 5,79 (m, w_{1/2}≈17, 1 H, H–C(7)); 8,04 (s, 1 H, HCOO–C(19)). – ¹H-NMR. (200 MHz, (D₆)Aceton)²: 1,11 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,15 (d, ³J=7, 3 H, H₃C(17)); 1,59 (br. s, 3 H, H₃C(20)); 1,97, 2,02 und 2,09 (je s, je 3 H, 3 aliph. AcO); 2,28, 2,37 und 2,38 (je s, je 3 H, 3 arom. AcO); 3,96 und 4,61 (AB-System, ²J=11, je 1 H, H₂C(19)); 4,95 (m, w_{1/2}≈20, 1 H, H–C(16)); 5,47 (m, w_{1/2}≈7, 1 H, H–C(6)); 5,75 (m, w_{1/2}≈18, 1 H, H–C(7)); 8,12 (s, 1 H, HCOO–C(19)). – ¹H-NMR. ((D₆)Benzol)²: 1,08 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,10 (d, ³J=6, 3 H, H₃C(17)); 1,67 (s, 3 H, H₃C(20)); 1,68 (s, 6 H), 1,76 (s, 9 H) und 1,78 (s, 3 H, total 6 AcO); 2,10 (d, ³J=2, 1 H, H–C(5)); 3,98 und 4,65 (AB-System, ²J=12, je 1 H, H₂C(19)); 5,23 (m, w_{1/2}≈20, 1 H, H–C(16)); 5,82 (m, w_{1/2}≈7, 1 H, H–C(6)); 6,37 (m, w_{1/2}≈20, 1 H, H–C(7)); 7,60 (s, 1 H, HCOO–C(19)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 18,4, 19,2, 20,1, 20,4, 20,5, 20,7, 20,8, 20,9, 23,6 (qa), 26,9 (qa), 31,4 (t), 35,1 (t), 37,1 (s), 38,2 (qa), 38,6 (s), 47,6 (d), 65,2 (d), 66,3 (t), 66,8 (d), 69,1 (d), 122,5 (s), 123,4 (s), 139,3 (s), 141,3 (s), 143,5 (s), 147,8 (s), 160,7 (d), 167,1 (s), 167,3 (s), 168,5 (s), 168,8 (s), 169,2 (s), 170,1 (s). – MS.: M⁺ nicht sichtbar, 560 (7, M⁺ – HOAc – Keten), 518 (3, 560 – Keten), 500 (2, 560 – HOAc), 476 (2, 518 – Keten), 458 (4, 518 – HOAc), 434 (2, 476 – Keten), 430 (11, 476 – HCOOH), 416 (10, 476 – HOAc), 415 (<1, 430 – CH₃), 412 (<1, 458 – HCOOH), 398 (3, 458 – HOAc), 388 (2, 434 – HCOOH), 374 (5, 434 – HOAc), 373 (<1, 388 – CH₃), 370 (4, 416 – HCOOH), 359 (<1, 374 – CH₃), 356 (21, 416 – HOAc), 355 (2, 370 – CH₃), 352 (<1, 398 – HCOOH), 341 (<1, 355 – CH₃), 328 (7, 374 – HCOOH), 313 (<1, 328 – CH₃), 310 (6, 356 – HCOOH), 295 (1, 310 – CH₃), 85 (21), 83 (35), 47 (12), 45 (54), 43 (100), 41 (15).

C₃₃H₄₂O₁₄ (662,65) Ber. C 59,81 H 6,39% Gef. C 60,08 H 6,61%

8. Herstellung von 13-Allyl-6 β ,19-dihydroxy-13-desisopropylroyleanon (25). Zur Lösung von 20 mg Lanugon D (24) in 2 ml Äther wurden bei 0° 20 mg LiAlH₄ gegeben. Nach 2 Std. wurde Essigester zugegeben, hierauf mit Eis versetzt und mit verd. HCl-Lösung angesäuert. Während 20 Min. wurde Luft durch die Lösung geblasen. Nach Extraktion mit Äther und üblicher Aufarbeitung wurden die gebildeten Chinone an Kieselgel mit Hexan/Aceton 7:3 chromatographiert. Aus der gelben Hauptzone wurden nach Kristallisation aus Aceton/Diisopropyläther 4,1 mg 25 als orangefarbene Prismen erhalten.

In analoger Weise gaben 9,6 mg 22 0,8 mg 25 von Smp. 157–158°. – UV./VIS. (Äthanol): 276,5 (4,07), ca. 405 (2,69). – IR. (KBr): 3433, 3264 br., 2928, 2868, 2854, 1656 S, 1653, 1639, 1627, 1607, 1374, 1359, 1343, 1255, 1217, 1147, 1090, 1061, 1033, 1021, 1014, 989, 973, 932, 920, 900. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃)²: 1,11 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,66 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,59 (d × d, ²J=20, ³J_{1 α ,6 α }=5, 1 H, H α -C(7)); 2,72 (d × m, ²J=13, 1 H, H β -C(1)); 2,94 (d × t, ²J=20, ³J_{7 β ,6 α }=4, ³J_{7 β ,5 α }=1,5, 1 H, H β -C(7)); 3,19 (d × m, ³J=7, 2 H, H₂C(15)); 3,37 und 4,34 (je d, ²J=11, je 1 H, H₂C(19)); 4,59 (br. d, ³J_{6 α ,7 α }=5, 1 H, H α -C(6)); 5,03 (d × «qa», ²J≈⁴J≈2, ³J=11, 1 H, H_{cis}-C(17)); 5,13 (d × «qa», ²J≈⁴J≈2, ³J=16, 1 H, H_{trans}-C(17)); 5,85 (d × d × t, ³J=16, 11 und 7, 1 H, H–C(16)); 7,22 (br. s, 1 H, HO–C(12)). – MS.: 346 (65, M⁺), 328 (33, M⁺ – H₂O), 313 (27, M⁺ – H₂O – CH₃), 298 (40, 328 – 2 CH₃), 297 (40, 328 – CH₃OH), 295 (36, 313 – H₂O), 285 (28, 313 – CO), 283 (91), 281 (32), 269 (28), 267 (28), 265 (30), 255 (39), 243 (42), 242 (42), 241 (54), 231 (50), 227 (43), 217 (75), 216 (100), 211 (49), 203 (57), 179 (50), 177 (56), 95 (75), 91 (80), 81 (68), 79 (55), 77 (59), 67 (54), 55 (83), 53 (52).}}}}

9. Herstellung von 13-Allyl-7 α ,19-bis(formyloxy)-6 β -hydroxy-12-deshydroxy-13-desisopropylroyleanon (26) und (2'S)-13-(2'-Chlorpropyl)-7 α ,19-bis(formyloxy)-6 β -hydroxy-12-deshydroxy-13-desisopropylroyleanon (27). Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 19 (46 mg) in abs. CH₂Cl₂ wurden unter starkem Rühren 5 Tropfen (ca. 100 mg) N,N-Dimethylformamid und dann 5 Tropfen (ca. 150 mg) SOCl₂ gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei RT. wurde i. HV. eingedampft, der gelbe Rückstand an Kieselgel (Mallinckrodt) mit Benzol → Benzol/Äther 9:1 chromatographiert und die zuletzt eluierte Fraktion an Kieselgel 60 (Merck) unter leichtem N₂-Überdruck mit Hexan/Diisopropyläther/CH₃OH 27:5:1 nachgereinigt. Die so aus der unpolaren Fraktion erhaltenen Kristalle (4,2 mg) ergaben nach Umkristallisation aus Hexan/Diisopropyläther 2,5 mg 26, gelbe Prismen, Smp. 120,6–122,0° (Zers.). – UV./VIS. (Äthanol): 256,5

(4,15), *ca.* 385 (*ca.* 2,6). – IR. (KBr): 3458, 2936, 1727, 1703, 1656, 1606, 1287, 1234, 1179, 1169, 1145, 1075, 979, 945. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃/D₂O²): 1,03 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,62 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,82 (*d* × *m*, ²*J* = 13, 1 H, H_α-C(1)); 2,68 (*d* × *m*, ²*J* = 13, 1 H, H_β-C(1)); 3,17 (*d* × *m*, ³*J* = 6, 2 H, H₂C(15)); 4,38 (*m*, *w*_{1/2} ≈ 4, 1 H, H-C(6)); 4,50 und 4,59 (*AB*-System, ²*J* = 12, je 1 H, H₂C(19)); 5,18 (*d* × *qa*, ²*J* ≈ ⁴*J* ≈ 2, ³*J* = 16, 1 H, H_{trans}-C(17)); 5,21 (*d* × *qa*, ²*J* ≈ ⁴*J* ≈ 2, ³*J* = 10, 1 H, H_{cis}-C(17)); 5,82 (*d* × *d* × *t*, ³*J* = 16, 10 und 6, 1 H, H-C(16)); 5,89 (*d* × *d*, ³*J* = 4 und 1,5, 1 H, H-C(7)); 6,51 (*t*, ⁴*J* = 1, 1 H, H-C(12)); 8,06 (*d*, ³*J* = 1,5, 1 H, HCOO-C(7)); 8,15 (*s*, 1 H, HCOO-C(19)). – MS.: 402 (2,5, M⁺), 392 (2), 356 (52, M⁺ – HCOOH), 328 (24, 356 – CO), 310 (45, M⁺ – 2 HCOOH), 297 (21), 295 (27, 310 – CH₃), 281 (51), 269 (36), 267 (28, 295 – CO), 253 (14, 295 – Keten), 240 (30, 267 – CH = CH₂), 227 (22), 226 (19, 253 – Vinyl), 216 (60), 215 (31), 213 (20), 201 (21), 187 (14), 141 (12), 128 (20), 115 (22), 105 (17), 95 (43), 93 (20), 91 (37), 81 (25), 79 (24), 77 (35), 69 (17), 67 (33), 65 (34), 55 (48), 53 (28), 46 (17), 45 (14), 43 (69), 41 (100), 39 (40).

Aus der polarerer Fraktion (9,8 mg) wurde **27** als gelber Lack erhalten. – UV./VIS. (Äthanol): 256,5 (4,01), *ca.* 380 (*ca.* 2,5). – IR. (KBr): 3510, 2935, 2870, 1724, 1654, 1609, 1379, 1277, 1236, 1196, 1164, 979, 942, 910, 732. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃/D₂O²): 1,03 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,56 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,61 (*d*, ³*J* = 7, 3 H, H₃C(17)); 1,81 (*d* × *m*, ²*J* = 14, 1 H, H_α-C(1)); 2,59 (*d* × *m*, ²*J* = 15, 1 H, H-C(15)); 2,62 (*d* × *m*, ²*J* = 14, 1 H, H_β-C(1)); 2,91 (*d* × *d* × *d*, ²*J* = 15, ³*J* = 10, ⁴*J* = 1, 1 H, H-C(15)); 4,22 (*m*, *w*_{1/2} ≈ 18, 1 H, H-C(16)); 4,37 (*br. s.*, *w*_{1/2} ≈ 4, 1 H, H-C(6)); 4,49 und 4,59 (*AB*-System, ²*J* = 13, je 1 H, H₂C(19)); 5,87 (*br. s.*, *w*_{1/2} ≈ 6, 1 H, H-C(7)); 6,62 (*«tv»*, ⁴*J* = 1, 1 H, H-C(12)); 8,06 (*t*, ³*J* = 1,5, 1 H, HCOO-C(7)); 8,15 (*s*, 1 H, HCOO-C(19)). – MS.: M⁺ nicht sichtbar, 358 (52, M⁺ – Cl – HCOOH), 312 (59, M⁺ – Cl – 2 HCOOH), 297 (57, 312 – CH₃), 269 (55, 297 – CO), 255 (44, 297 – Keten), 241 (36), 229 (47), 228 (36), 227 (34), 214 (41), 201 (45), 105 (100).

10. SOCl₂-Behandlung von 12-O-Desacetylcoleon N (**28**). Analoger Umsatz (*s.* Kap. 8) von **28** (50 mg) mit *N,N*-Dimethylformamid/SOCl₂ und chromatographische Reinigung wie in Kap. 9 beschrieben ergab aus der unpolaren Zone nach Umkristallisation aus Äther/Hexan 3,7 mg 7α-Acetoxy-13-allyl-6β-hydroxy-4,18-didehydro-12-deshydroxy-13-desisopropyl-19(4→3β)abeo-royleanon (**29**), gelbe Nadeln, Smp. 176,5–177° (Zers.). – UV./VIS. (Äthanol): 256,5 (4,14), *ca.* 385 (*ca.* 2,6). – IR. (KBr): 3480, 2960, 2920, 2860, 1740, 1656 *S*, 1651, 1634, 1606, 1371, 1299, 1228, 1030, 930, 901, 893. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃²): 1,11 (*s*, 3 H, H₃C(19)); 1,33 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,05 (*s*, 3 H, AcO-C(7)); 2,25 (*m*, *w*_{1/2} ≈ 4, 1 H, H-C(5)); *ca.* 2,6 (*d* × *m*, ²*J* = 11, 1 H, H_β-C(1)); 3,17 (*d* × *m*, ³*J* = 7, 2 H, H₂C(15)); 4,28 (*m*, *w*_{1/2} ≈ 6, 1 H, H-C(6)); 4,98 und 5,12 (*je m*, *w*_{1/2} ≈ 4, je 1 H, H₂C(18)); 5,17 (*d* × *qa*, ²*J* ≈ ⁴*J* ≈ 1, ³*J* = 18, 1 H, H_{trans}-C(17)); 5,20 (*d* × *qa*, ²*J* ≈ ⁴*J* ≈ 1, ³*J* = 11, 1 H, H_{cis}-C(17)); 5,74 (*d*, ³*J* = 2, 1 H, H-C(7)); 5,81 (*d* × *d* × *t*, ³*J* = 18, 11 und 7, 1 H, H-C(16)); 6,51 (*t*, ⁴*J* = 1,5, 1 H, H-C(12)). – MS.: 370 (< 1, M⁺), 310 (62, M⁺ – HOAc), 295 (94, 310 – CH₃), 282 (40, 310 – CO), 281 (73), 279 (42), 267 (60, 282 – CH₃), 254 (32), 253 (31, 295 – Keten), 241 (37), 240 (100, 267 – CH = CH₂), 239 (32), 226 (56, 253 – CH = CH₂), 225 (42, 267 – Keten), 201 (34), 91 (33), 77 (32).

Analog zu Kap. 9 ergab die polare Fraktion nach Umkristallisation aus Äther/Hexan 9,3 mg 12-Chlor-12-desacetoxycoleon N (**30**), blassgelbe Prismen, Smp. 172,5–174,0° (Zers.). – UV. (Äthanol): 253 (3,97). – IR. (KBr): 3540, 3525, 2960, 2935, 2920, 2875, 1754 *S*, 1739 *S*, 1727, 1705, 1676, 1669, 1655, 1605, 1467, 1430, 1401, 1372, 1247, 1225, 1200, 1139, 1100, 1029, 1021, 981, 963, 930, 900, 829, 799, 702, 661, 609, 596. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 0,87 (*d* × *d*, ²*J* = 4,5, ³*J* = 7,5, 1 H, H'-C(16)²⁰); 1,11 (*d*, ³*J* = 6, 3 H, H₃C(19)); 1,28 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,29 (*d*, ³*J* = 6,5, 3 H, H₃C(17)); 2,03 (*s*, 3 H, AcO-C(7)); 2,12 (*d* × *d*, ²*J* = 4,5, ³*J* = 9, 1 H, H-C(16)²⁰); 2,30 (*br. s.*, *w*_{1/2} ≈ 4, 1 H, H-C(5)); 2,88 (*d* × *«tv»*, ²*J* = 13, ³*J* ≈ 3, 1 H, H_β-C(1)); 4,24 (*m*, *w*_{1/2} ≈ 9, und *s*, 2 H, H-C(6), H-C(12)); 4,97 und 5,16 (*je m*, *w*_{1/2} ≈ 4, je 1 H, H₂C(18)); 5,64 (*d*, ³*J* = 2,5, 1 H, H-C(7)). – MS.: M⁺ nicht sichtbar, 372 (32, M⁺ – Cl), 348 (8) und 346 (20, M⁺ – HOAc), 333 (4) und 331 (15, M⁺ – HOAc – CH₃), 317 (21), 312 (75, M⁺ – HOAc – Cl), 311 (61), 310 (46), 297 (52, 312 – CH₃), 295 (38), 294 (24, 312 – H₂O), 283 (61), 281 (100), 279 (48, 297 – H₂O), 267 (51), 255 (68), 239 (49), 227 (39), 213 (41), 201 (37).

C₂₂H₂₇ClO₅ (406,91) Ber. Cl 8,71% Gef. Cl 8,79%

²⁰) H'-C(16) ist *cis*-ständig zur H₃C(17), vgl. [11][12].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. M. Schmid*, Dissertation, Universität Zürich 1982.
- [2] *J. M. Schmid, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2136 (1982).
- [3] *P. Grünanger*, «Chinonmethide», in «Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie», Herausgeber Ch. Grundmann, 4. Aufl., Bd. VII/3b, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1979.
- [4] *P. Rüedi, M. Uchida & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2251 (1981).
- [5] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2219 (1981).
- [6] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1899 (1975).
- [7] *S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1443 (1977).
- [8] *A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones & A. J. Lemin*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2584.
- [9] *M. Uchida*, unveröffentlichte Resultate, Zürich 1978.
- [10] *H.-J. Hansen*, in 'Mechanism of Molecular Migrations', Herausgeber B. S. Thyagarajan, Vol. 3, 177 ff., Wiley, N. Y. 1971.
- [11] *S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 343 (1975); *T. Miyase, F. Yoshizaki, N'Tanda Kabengele, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *ibid.* **62**, 2374 (1979); *T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *ibid.* **63**, 95 (1980).
- [12] *K. Grob, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 871 (1978).
- [13] *A. H.-J. Wang, I. C. Paul, R. Zelnik, D. Lavie & E. C. Levy*, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 580 (1974).
- [14] *H. Meier, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 630 (1981).
- [15] *W. Kirmse*, *Topics Current Chem.* **80**, 235 ff. (1979).
- [16] *S. Jolidon & H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2581 (1979).
- [17] *B. Scholl & H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1823 (1980).
- [18] *M. Hensch, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1921 (1975).
- [19] *F. Yoshizaki, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2754 (1979).
- [20] *St. Berger & A. Rieker*, in 'The Chemistry of the Quinonoid Compounds', Herausgeber, S. Patai, Part 1, 165 ff., Wiley, N. Y. 1974.
- [21] *R. Zelnik, D. Lavie, E. C. Levy, A. H.-J. Wang & I. C. Paul*, *Tetrahedron* **33**, 1457 (1977); *R. Zelnik, H. E. Gottlieb & D. Lavie*, *ibid.* **35**, 2693 (1979).
- [22] *M. Julia & G. Le Thuillier*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 717.
- [23] *E. J. Corey & P. Ulrich*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3685.
- [24] *R. Craven*, *J. Chem. Soc.* **1931**, 1605.