

## 213. Nachweis von C(15)-epimeren Coleonen C und D in der Natur und ihre Bedeutung für den sterischen Verlauf der Bildung des Spirocyclopropanrings

von Peter Ruedi, Jean Martin Schmid und Conrad Hans Eugster

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

(22. VI. 82)

---

### Natural Occurrence of C(15)-Epimeric Coleons C and D and its Significance to the Stereochemistry of the Formation of a Spirocyclopropanring

#### Summary

In a previous paper some evidence was presented for a predominant occurrence of epimeric coleons ((15*S*)-coleon C ((15*S*)-**1a**), and (15*S*)-coleon D ((15*S*)-**2a**)) in *Plectranthus lanuginosus* [1]. The proposed structures have now been proven by careful comparison of their physical data with those of the already described C(15)-epimers whose structures were deduced by X-ray analysis of a derived *cis*-diketon **3** [5]. Examination of the epimeric purity of coleons possessing a 2-hydroxy-1-methylethyl side-chain (coleons C, D, H, I, I' and derivatives) isolated from seven different species (*Coleus*, *Plectranthus* and *Solenostemon*) has shown that these coleons always occur as a mixture of C(15)-epimers, although in most cases with one predominant epimer. The consequences for the stereochemistry of the postulated *in vivo* formation of the methyl-substituted spirocyclopropane substructure is discussed.

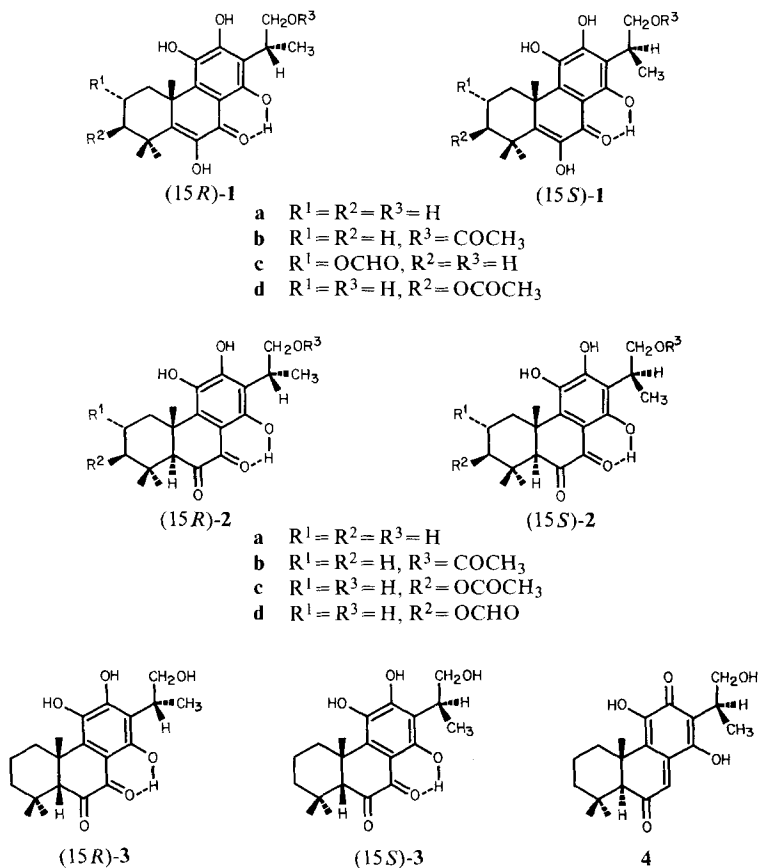
---

In der vorangehenden Arbeit [1] haben wir erwähnt, dass *Plectranthus lanuginosus* (15*S*)-Coleon C ((15*S*)-**1a**) und (15*S*)-Coleon D ((15*S*)-**2a**) in beträchtlichen Mengen enthält (*Schema 1*). Es handelt sich somit um die C(15)-Epimeren der früher beschriebenen Coleone C [2][3] und D [3][4]. Die vorliegende Arbeit bringt die Beweise für die postulierten Strukturen. Darüber hinaus werden verschiedene Spezies der Genera *Coleus*, *Plectranthus* und *Solenostemon* auf das Vorkommen von epimeren Coleonen mit 2-Hydroxy-1-methyläthyl-Seitenketten untersucht und Schlüsse auf die Bildung von stereoisomeren methylsubstituierten Spirocyclopropan-Substrukturen gezogen.

Da die Erkennung der Epimerie an C(15) nicht trivial war<sup>1)</sup>, werden die Epimeren im folgenden miteinander genau verglichen (s. *Tab. 1*). Grundlage für die Strukturzuordnung bildet das reine (15*R*)-*cis*-Diketon (15*R*)-**3**, welches aus Coleon C

<sup>1)</sup> Ausgangspunkt für die Vermutung, dass C(15)-Epimere vorkommen, war die Beobachtung, dass die Smp. der aus *P. lanuginosus* isolierten Coleone C und D trotz vielfacher Umkristallisation die in [3] angegebenen Werte nicht erreichten.

## Schema 1



und Coleon D, isoliert aus der *Plectranthus sp. nov.* (W. RAUH, Ma 7313), hergestellt worden war [3] und dessen absolute Konfiguration am Zentrum C(15) mittels einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde [5].

Sofern reine Verbindungen vorliegen, kann die Strukturzuordnung, wie *Tabelle 1* ergibt, am einfachsten aus Smp. und  $[\alpha]_D$ -Werten erfolgen. Zudem sind die Kristalle der (15R)-Epimeren generell dunkler gefärbt. Zur Bestimmung der Epimerenverhältnisse im Gemisch erwies sich die  $^1H$ -NMR.-Spektroskopie als bisher geeignetste Methode<sup>2)</sup>: In den Diosphenolen **1** absorbiert  $H_3C-C(15)$  bei (15R)-Konfiguration um ca. 3,5 Hz bei höherem Feld als bei (15S)-Konfiguration, während in den *trans*-Diketonen **2** dasselbe Signal beim Übergang von (15S)- zu (15R)-Konfiguration um denselben Betrag paramagnetisch verschoben wird. Da

<sup>2)</sup> Epimerentrennungen mittels HPLC.-Techniken blieben bisher erfolglos. Der sichere Nachweis mittels  $^1H$ -NMR.-Spektroskopie ist auf ca. 10% eines Epimeren beschränkt.

Tabelle 1. Vergleich der an C(15) epimeren Coleone C (1a), Coleone D (2a) und cis-Coleone D (3)

	(15R)-1a	(15S)-1a	(15R)-2a	(15S)-2a	(15R)-3	(15S)-3
Farbe und Kristallform (Lösungsmittel der Umkristallisation)	goldgelbe Prismen (Methanol)	schwefelgelbe Prismen (Methanol)	scharlachrote Prismen (Aceton/Toluol)	blassrote Blättchen (Aceton/Toluol)	tiefrote Prismen (Aceton/Toluol)	hellrote Plättchen (Aceton/Toluol)
Smp.	236–238°	202–204°	238–240°	190–193°	233–234° [3] 230,9–231,2 <sup>ea</sup> )	233,9–234,1°
$[\alpha]_D^{20}$ (Methanol) <sup>b</sup> ) MS. <sup>c</sup> ), UV./VIS. <sup>c</sup> ), CD. <sup>d</sup> )	+46,8°	–34,7°	+387,5°	+248,0°	–408,5°	–576,6°
IR. (KBr) <sup>e</sup> )	3515, ca. 2650 br.	3465	3510, 3395, ca. 2540 br.	3485, 3345, ca. 2440 br.	3515, 3380, 1709, 1590	3460, 3395, 1704, 1599
<sup>1</sup> H-NMR. <sup>e</sup> ) (D <sub>6</sub> )Aceton)						
H <sub>3</sub> C–C(15)	1,301 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,3)	1,318 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,4)	1,308 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,4)	1,291 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,5)	1,320 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,4)	1,307 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,4)
H–C(5)	–	–	3,150 ( <i>s</i> )	3,116 ( <i>s</i> )	2,390 ( <i>s</i> )	2,390 ( <i>s</i> )

<sup>a</sup>) Neue Messung an parallel zu (15S)-3 hergestelltem (15R)-3. <sup>b</sup>) *c* = 0,02. <sup>c</sup>) Paarweise identische Spektren; Werte s. [3]. <sup>d</sup>) Siehe Fig. 1 und Exper. Teil. <sup>e</sup>) Nur diagnostisch relevante Werte; weitere Daten siehe Exper. Teil. <sup>f</sup>) 200 MHz ( $\delta$  in ppm, TMS = 0, *J* in Hz); die Unterschiede sind auch bei 80 MHz (Varian FT-80A) eindeutig erkennbar.

diese Unterschiede nur bei Verbindungen mit freier aliphatischer Hydroxylgruppe beobachtet werden, ist auf einen entscheidenden Einfluss von intramolekularen H-Brücken zur konformativen Fixierung der 2-Hydroxy-1-methyläthyl-Gruppe zu schliessen; vgl. [5].

Aufgrund der neuen Befunde mussten alle bisher beschriebenen Coleone mit einer 2-Hydroxy-1-methyläthyl-Seitenkette auf ihre Epimerenreinheit überprüft werden (Coleone C, D, H, I, I' und Derivate). Die in Tabelle 2 zusammengefassten Resultate ergeben, dass eine diastereoselektive Hydroxylierung bisher nur bei *C. somaliensis* wahrscheinlich ist, und dass in allen anderen Fällen Gemische gebildet werden. Erstaunlich ist, dass aus ein und derselben Pflanze stammende Strukturisomere oder Derivate eine verschiedenartige Epimerenzusammensetzung aufweisen können; Beispiele sind die epimeren Coleone C und D aus *C. aquaticus* und Coleon D und seine 16-O-Acetylverbindung aus *C. coeruleascens*. Inwieweit Anreicherungen der einzelnen Epimeren durch die Kristallisation erfolgt sind, können wir noch nicht beurteilen. Möglicherweise spielen auch unterschiedliche Standorte und Erntezeiten eine Rolle. Systematische Untersuchungen in dieser Hinsicht werden erst nach Entwicklung von geeigneten HPLC.-Techniken möglich sein.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist auf die noch nicht festgelegte Konfiguration von C(15) in folgenden Diterpenen hinzuweisen: Hyptol [6], Lycoxanthol [7], Edulon A [8], Nelliol [9], Coleone K und L [10], Coleon W [11–

Tabelle 2. Epimerenzusammensetzung bei bisher isolierten Coleonen mit einer 2-Hydroxy-1-methyläthyl-Seitenkette<sup>a)</sup>

		(15R)	(15S)
<i>C. aquaticus</i> [2] [4]	Coleon C ( <b>1a</b> ) <sup>b)</sup>	65%	35%
	Coleon D ( <b>2a</b> )	> 90%	
<i>C. coeruleus</i> [12]	Coleon C ( <b>1a</b> )	35%	65%
	Coleon D ( <b>2a</b> )	25%	75%
	16-O-Acetylcoleon C ( <b>1b</b> ) <sup>c)</sup>	> 90%	
	16-O-Acetylcoleon D ( <b>2b</b> ) <sup>c)</sup>		
<i>P. lanuginosus</i> [1] <sup>d)</sup>	Coleon C ( <b>1a</b> )		> 90%
	Coleon D ( <b>2a</b> )	10%	90%
	Lanugon O ( <b>4</b> ) <sup>e)</sup>		> 90%
<i>P. sp. nov.</i> (W. RAUH, Ma 7313)	Coleon C ( <b>1a</b> )	> 90%	
	Coleon D ( <b>2a</b> )	85%	15%
	Coleone I/I' ( <b>2c/2d</b> )	> 90%	
<i>C. somaliensis</i> [10] <sup>f)</sup>	Coleon H ( <b>1d</b> )		> 90%
	Coleon I ( <b>2c</b> )		> 90%
<i>Sol. monostachys</i> [14] <sup>g)</sup>	Coleon C ( <b>1a</b> )	45%	55%
	2 $\alpha$ -Formyloxycoleon C ( <b>1c</b> )	25%	75%

<sup>a)</sup> Verhältnisbestimmung aufgrund der relativen Signalintensitäten von H<sub>3</sub>C–C(15) in <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren (nur ungefähre Werte, vgl. Fussnote 2; > 90% bedeutet, dass das andere Epimer nicht nachgewiesen werden konnte).

<sup>b)</sup> Vgl. die Doppelsignale von H<sub>3</sub>C–C(15) in Fig. 3 in [2].

<sup>c)</sup> Messung nach Verseifung; Doppelbestimmung an beiden aus der Reaktion (vgl. [3]) entstehenden Tautomeren **1a** und **2a**.

<sup>d)</sup> Annähernd gleiche Verhältnisse auch in den Rohfraktionen und Mutterlaugen.

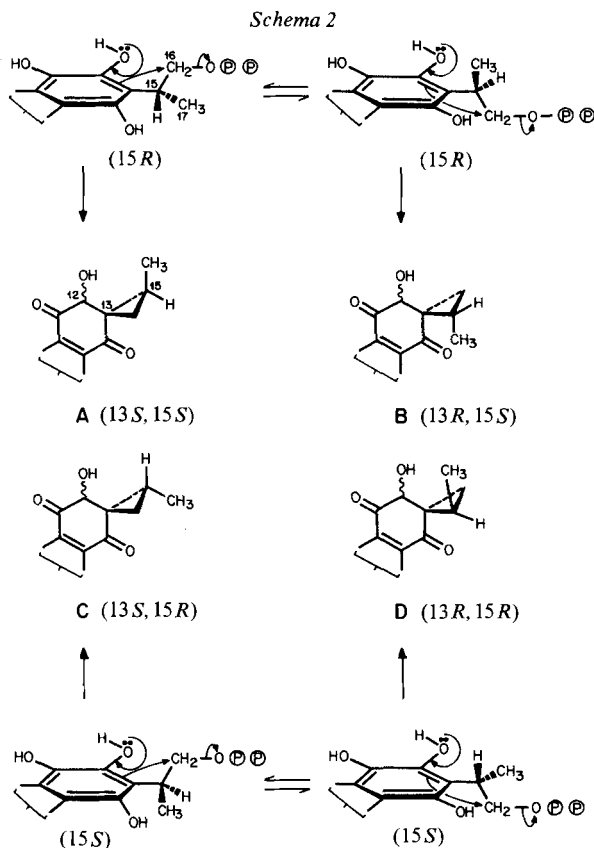
<sup>e)</sup> Bisher ist nur ein Epimer bekannt geworden [1]. Eine Differenzierung nach a) ist nicht sicher möglich. Die (15S)-Konfiguration von **4** ist durch die Partialsynthese aus (15S)-**1a** bzw. (15S)-**2a** [15] gesichert.

<sup>f)</sup> Neue Aufarbeitung 1982, Messungen an Rohfraktionen.

<sup>g)</sup> Die in [14] in geringen Mengen gefundene, aufgrund von Smp., UV./VIS.- und Massenspektren als Coleon H (**1d**) bezeichnete Verbindung erwies sich später (FT.-<sup>1</sup>H-NMR.-Messung) als Coleon W.

[14] und Coleon X [13]. Auch diese Verbindungen müssen auf einen möglichen Gehalt an Epimeren überprüft werden.

**Konsequenzen für den sterischen Verlauf der Bildung des Spirocyclopropanrings.** – Zur plausiblen Herleitung der 2-Hydroxypropyl- und Allylseitenketten an C(13) von Coleon E [16] und Coleon F [17] hatten wir reaktive Spirocyclopropan-Verbindungen als Zwischenprodukte postuliert [16]. Notwendige Voraussetzungen für ihre Bildung sind das Vorliegen einer Abgangsgruppe an der Isopropylseitenkette und eine *o*- oder *p*-ständige Hydroxylgruppe am Phenolring; Bedingungen, die beispielsweise bei Coleon C mit einem Diphosphorsäureester in der Seitenkette erfüllt sind. Kurz darauf wurden die postulierten methylsubstituierten Spirocyclopropanstrukturen in *Coleus*-, *Plectranthus*- und *Solenostemon*-Arten entdeckt [18–20]. Der Spiro-Ringschluss führt je nach Konfiguration und Konformation der 2-Hydroxy-1-methyläthyl-Gruppe zu vier Diastereomeren **A–D** (s. *Schema 2*), und



unter Berücksichtigung der Epimerie an C(12), zu acht möglichen Stereoisomeren<sup>3</sup>). Die Isomeren A–D unterscheiden sich u. a. in der *trans*- bzw. *cis*-Stellung von CH<sub>3</sub>(17) und CO(14). Letztere wurden von uns bisher [20], in Analogie zu Arbeiten von Hansen & Schmid über den Mechanismus der sog. anomalen Claisen-Umlagerung [21], als nicht isolierbare Zwischenprodukte angesprochen, in der plausiblen Annahme, dass auch sie einer äusserst raschen homosigmatropen [1,5]-H-Verschiebung unterliegen und dabei in die entsprechenden Allylderivate, z. B. in Coleon F übergehen. Der kürzlich in [1] erbrachte Nachweis der Existenz eines *cis*-Typus, zwingt, die Strukturen der natürlichen Spiroditerpene sehr genau zu überprüfen und insbesondere auch zuverlässige Kriterien für die spektroskopische Strukturherleitung zu erarbeiten. Bisher sind in Naturprodukten die Typen A und C bekannt geworden (mit jeweils HO<sub>α</sub>-C(12)). Da auch die entsprechenden (15R)- und (15S)-Vorläufer in einzelnen Spezies vorkommen (s. Tab. 2), scheint sich ein klarer struktureller Zusammenhang abzuzeichnen (s. Schema 2).

<sup>3</sup>) Die *in-vitro*-Bildung von Spirocyclopropanen mit *ortho*-Hydroxybenzolderivaten als nucleophilen Partnern ist uns aus der Literatur nicht bekannt geworden. Sofern die 2-Hydroxy-1-methyläthyl-Gruppe nicht die im Schema 2 gezeichneten Konformationen einnimmt, d. h. mit zu den  $\pi$ -Orbitalen parallel stehender C(15), C(16)-Bindung, dürften Dihydrofurane Hauptprodukte darstellen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit und den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Spektren.

### Experimenteller Teil

**Vorbemerkungen.** Arbeitstechniken und verwendete Geräte s. [1]. Schmelzpunkte (korrigierte Werte) wurden an einem Mettler-Schmelzpunktsautomaten, Typ 5/52,  $[a]_D$ -Werte an einem Perkin-Elmer-Polarimeter, Mod. 241, aufgenommen ( $d=10$  cm). Die physikalischen Daten der Epimerenpaare **1a**, **2a**, und **3** (s. auch *Tab. I*) wurden für diese Arbeit neu an jeweils parallel umkristallisierten Proben unmittelbar nacheinander unter identischen Bedingungen (Konz., Temp., usw.) gemessen.

**Weitere Spektraldaten. (15R)-Coleon C ((15R)-1a):** CD. (Dioxan,  $c=0,036$  mg/ml,  $d=10$  mm, RT., s. *Fig. 1a*): 222 (0), 232 (–1,68), 251 (0), 273 *S* (+4,85), 283 (+5,84), 296 (0), 304 (–2,77), ca. 340 (0), ca. 390 (–0,30), ca. 430 (0). – IR. (KBr): 3515, 3330, 3005, 2960, 2930, 2875, ca. 2650 br., 1642, 1597, 1572, 1530, 1451, 1415, 1401, 1380, 1341, 1334, 1322, 1287, 1268, 1255, 1230, 1168, 1150, 1110, 1069, 1035, 985, 957, 903, 856, 800, 789, 764, 705, 658, 637. –  $^1\text{H-NMR}$ . (200 MHz,  $(\text{D}_6)$ Aceton): 1,301 (*d*,  $^3J=7,3$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,446 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,466 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ); 1,685 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ); 3,22 (*m*, *M*-Teil von *ABM*,  $w_{1/2}=23$ , 1 H,  $\text{H-C}(15)$ ); 3,78 (*m*,  $w_{1/2}=15$ , 1 H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$ ); 3,915 ( $d \times d$ , *B*-Teil von *ABM*,  $^2J_{AB}=10,5$ ,  $^3J_{BM} \approx 1,6$ , 1 H,  $\text{H-C}(16)$ ); 4,070 ( $d \times d$ , *A*-Teil von *ABM*,  $^2J_{AB}=10,5$ ,  $^3J_{AM} \approx 3,6$ , 1 H,  $\text{H-C}(16)$ ); 13,135 (*s*, 1 H,  $\text{HO-C}(14)$ ).

**(15S)-Coleon C ((15S)-1a):** CD. (Dioxan,  $c=0,036$  mg/ml,  $d=10$  mm, RT.; s. *Fig. 1a*): 237 (0), 270 (+6,51), 275 (+5,41), 284 (+6,41), 296 (0), 305 (–4,51), 346 (–0,60), 390 (–1,80), ca. 450 (0). – IR. (KBr): 3465, 3330, 3005, 2960, 2930, 2875, 1642, 1597, 1572, 1530, 1458, 1415, 1401, 1380, 1376, 1365, 1343, 1327, 1290, 1250, 1237, 1168, 1150, 1105, 1080, 1069, 1038, 985, 965, 957, 903, 856, 805, 789, 764, 705, 692, 660, 612. –  $^1\text{H-NMR}$ . (200 MHz,  $(\text{D}_6)$ Aceton): 1,318 (*d*,  $^3J=7,4$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,446 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,446 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ); 1,691 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ); 3,24 (*m*, *M*-Teil von *ABM*,  $w_{1/2}=23$ , 1 H,  $\text{H-C}(15)$ ); 3,78 (*m*,  $w_{1/2}=15$ , 1 H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$ ); 3,984 ( $d \times d$ , *B*-Teil von *ABM*,  $^2J_{AB}=10,5$ ,  $^3J_{BM} \approx 1,8$ , 1 H,  $\text{H-C}(16)$ ); 4,065 ( $d \times d$ , *A*-Teil von *ABM*,  $^2J_{AB}=10,5$ ,  $^3J_{AM} \approx 3,7$ , 1 H,  $\text{H-C}(16)$ ); 13,144 (*s*, 1 H,  $\text{HO-C}(14)$ ).

**(15R)-Coleon D ((15R)-2a):** CD. (Dioxan,  $c=0,044$  mg/ml,  $d=10$  mm, RT. s. *Fig. 1b*): 239 (+1,63), 249 (+0,65), 280 (+4,49), 293 (+3,10), 301 (+3,43), 326 (+0,16), 350 (+1,31), 375 (0), 398 (–1,22), 418 (0), 443 (+3,76), 520 (0). – IR. (KBr): 3510, 3395, 3000, 2975, 2930, 2865, ca. 2540 br., 1722, 1620, 1590, 1449, 1438, 1389, 1374, 1355, 1338, 1299, 1273, 1245, 1218, 1174, 1117, 1099, 1068, 1046, 1020, 973, 950, 925, 890, 854, 840, 793, 782, 755, 713. –  $^1\text{H-NMR}$ . (200 MHz,  $(\text{D}_6)$ Aceton): 1,035 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,308 (*d*,  $^3J=7,4$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,395 und 1,404 (je *s*, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ); 3,150 (*s*, 1 H,  $\text{H-C}(5)$ ); 3,45 (*m*, *M*-Teil von *ABM*,  $w_{1/2}=21$ , 1 H,  $\text{H-C}(15)$ ); 3,78 ( $m^4$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$ ); 3,917 ( $d \times d$ , *B*-Teil von *ABM*,  $^2J_{AB}=10,5$ ,  $^3J_{BM} \approx 1,5$ , 1 H,  $\text{H-C}(16)$ ); 4,070 ( $d \times d$ , *A*-Teil von *ABM*,  $^2J_{AB}=10,5$ ,  $^3J_{AM} \approx 3,8$ , 1 H,  $\text{H-C}(16)$ ); 13,59 (*s*, 1 H,  $\text{HO-C}(14)$ ).

**(15S)-Coleon D ((15S)-2a):** CD. (Dioxan,  $c=0,044$  mg/ml,  $d=10$  mm, RT.; s. *Fig. 1b*): 233 (+3,43), 252 (+0,41), 281 (+3,02), 287 (+2,78), 298 (+3,84), 314 (0), 328 (–1,71), 348 (0), 360 (+0,65), 380 (0), 398 (–0,82), 415 (0), 446 (+2,94), 520 (0). – IR. (KBr): 3485, 3345, 3000, 2975, 2930, 2865, ca. 2440 br., 1722, 1620, 1590, 1449, 1438, 1389, 1374, 1355, 1338, 1299, 1275, 1245, 1218, 1174, 1117, 1095, 1068, 1046, 1020, 973, 950, 925, 890, 854, 840, 791, 755, 713. –  $^1\text{H-NMR}$ . (200 MHz,  $(\text{D}_6)$ Aceton): 1,028 (*s*, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1,291 (*d*,  $^3J=7,5$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1,404 und 1,405 (je *s*, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$ ); 3,116 (*s*, 1 H,  $\text{H-C}(5)$ ); 3,45 (*m*, *M*-Teil von *ABM*,  $w_{1/2}=21$ , 1 H,  $\text{H-C}(15)$ ); 3,78 ( $m^4$ ,  $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$ ); 3,919 ( $d \times d$ , *B*-Teil von *ABM*,  $^2J_{AB}=10,5$ ,  $^3J_{BM} \approx 1,5$ , 1 H,  $\text{H-C}(16)$ ); 4,090 ( $d \times d$ , *A*-Teil von *ABM*,  $^2J_{AB}=10,5$ ,  $^3J_{AM} \approx 3,8$ , 1 H,  $\text{H-C}(16)$ ); 13,58 (*s*, 1 H,  $\text{HO-C}(14)$ ).

**(15R)-cis-Coleon D ((15R)-3):** CD. (Dioxan,  $c=0,043$  mg/ml,  $d=10$  mm, RT.; s. *Fig. 1c*): 254 (+0,92), 279 (+2,10), 304 (+0,5), 314 *S* (+0,76), 330 *S* (+2,10), 347 (+4,20), 364 *S* (3,49), 384 (0), 420 (–3,11), 449 (0), 460 (+1,09), ca. 550 (0). – IR. (KBr): 3515, 3380, 2980, 2955, 2925, 2890, 2860, ca. 2470 br., 1709, 1618, 1590, 1467, 1449, 1422, 1375, 1367, 1320, 1310, 1283, 1268, 1228, 1199, 1146, 1090, 1068, 1010, 990, 967, 944, 924, 822, 796, 780, 746, 710, 678. –  $^1\text{H-NMR}$ . (200 MHz,  $(\text{D}_6)$ Acet-

4) Auch nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch teilweise verdeckt durch  $\text{HO}$ -Signal.

5) In den *cis*-Diketonen wird das  $\alpha$ -ständige  $\text{H-C}(1)$  durch  $\text{HO-C}(11)$  paramagnetisch verschoben.

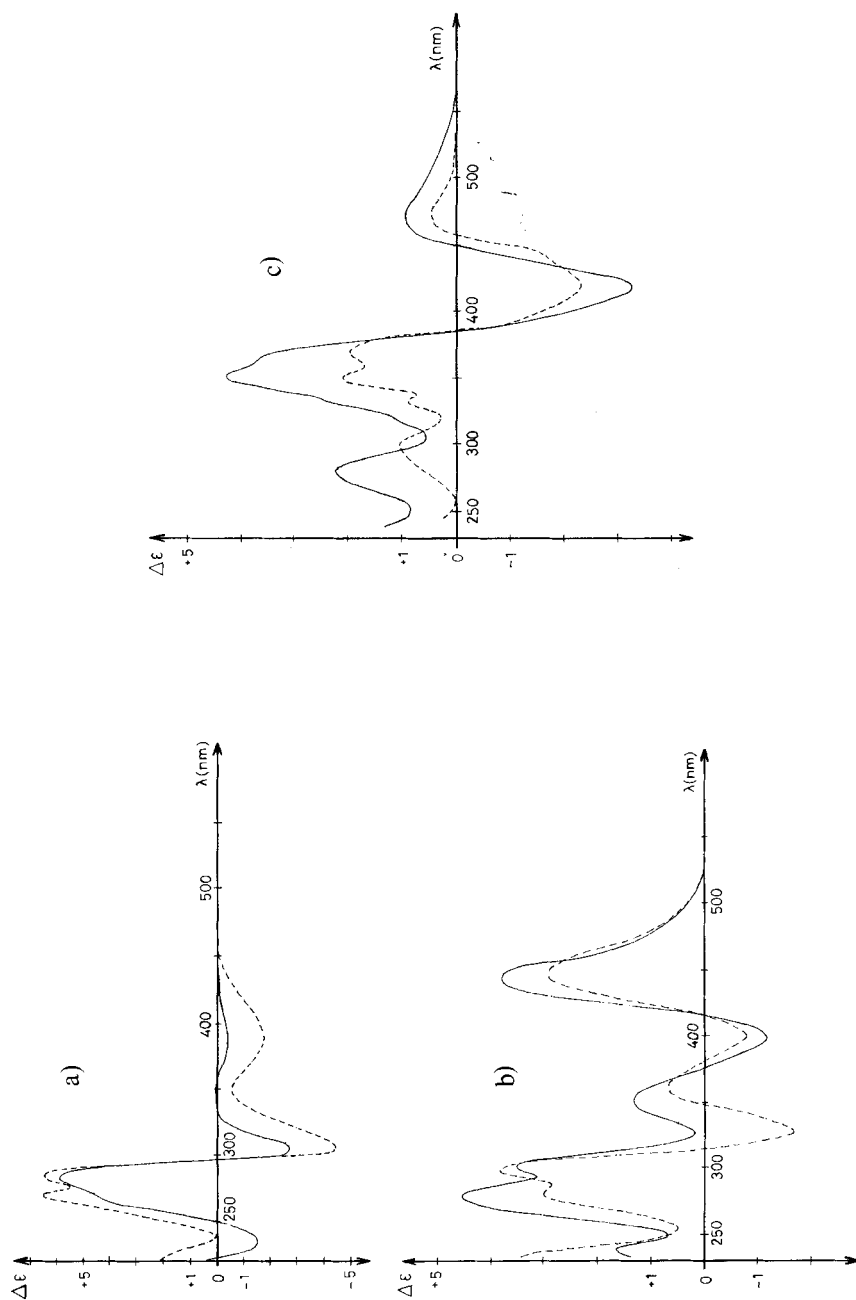


Fig. 1. CD.-Spektren der an C(15) epimeren Coleone C (1a, Fig. 1a), D (2a, Fig. 1b) und cis-D (3, Fig. 1c) in Dioxan. (15R) —; (15S) - - -.

ton): 0,630 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(18)); 0,886 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(19)); 1,229 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C(20)); 1,320 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 7,4, 3 H, H<sub>3</sub>C(17)); 2,390 (*s*, 1 H, H–C(5)); 3,65 (*br. d*, <sup>2</sup>*J* = 14, *w*<sub>1/2</sub> = 23, 1 H, H<sub>α</sub>–C(1))<sup>5</sup>; 3,77 (*m*, *X*-Teil von *ABX*, *w*<sub>1/2</sub> = 18, 1 H, H–C(15)); 3,958 (*d* × *d*, *B*-Teil von *ABX*, <sup>2</sup>*J*<sub>AB</sub> = 10,5, <sup>3</sup>*J*<sub>BX</sub> ≈ 1,6, 1 H, H–C(16)); 4,099 (*d* × *d*, *A*-Teil von *ABX*, <sup>2</sup>*J*<sub>AB</sub> = 10,5, <sup>3</sup>*J*<sub>AX</sub> ≈ 3,6, 1 H, H–C(16)); 14,15 (*s*, 1 H, HO–C(14)).

(15*S*)-*cis*-Coleon D ((15*S*)-**3**): CD. (Dioxan, *c* = 0,043 mg/ml, *d* = 10 mm, RT.; *s. Fig. 1c*): 260 (0), 298 (+1,01), 322 (0,25), 328 (+0,84), 335 (+0,76), 352 (+2,02), 359 (+1,81), 367 (+1,93), 384 (0), 420 (–2,35), 440 *S* (–1,90), 454 (0), 460 (+0,42), *ca.* 500 (0). – IR. (KBr): 3460, 3395, 2960, 2920, 2860, *ca.* 2500 *br.*, 1704, 1623, 1599, 1450, 1422, 1390, 1370, 1335, 1327, 1299, 1280, 1268, 1240, 1250, 1228, 1201, 1146, 1077, 1014, 985, 964, 944, 904, 890, 880, 828, 796, 780, 746, 710, 680. – <sup>1</sup>H-NMR. (200 MHz, (D<sub>6</sub>)Aceton): alle Signale wie in (15*R*)-**3** ausser: 1,307 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 7,4, H<sub>3</sub>C(17)); 4,107 (*d* × *d*, *A*-Teil von *ABX*, <sup>2</sup>*J*<sub>AB</sub> = 10,5, <sup>3</sup>*J*<sub>AX</sub> ≈ 3,6, 1 H, H–C(16)).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. M. Schmid, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 65, 2136 (1982).
- [2] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 54, 1606 (1971).
- [3] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 58, 1899 (1975).
- [4] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 55, 1736 (1972).
- [5] H. P. Weber, T. J. Petcher, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 59, 1221 (1976).
- [6] F. Delle Monache, F. Marletti, G. Marini-Bettolo, J. F. De Mello & I. L. D'Albuquerque, *Gazz. Chim. Ital.* 107, 319 (1977).
- [7] R. H. Burnell, L. Mo & M. Moinas, *Phytochemistry* 11, 2815 (1972); R. H. Burnell, M. Néron-Desbiens & S. Savard, *Synth. Commun.* 12, 11 (1982).
- [8] G. Buchbauer, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 61, 1969 (1978).
- [9] Ch. Bheemasankara Rao, T. Namosiva Rao & E. K. S. Vijayakumar, *Indian J. Chem.* 18B, 513 (1979).
- [10] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 56, 2534 (1973); P. Rüedi & C. H. Eugster, *ibid.* 60, 1233 (1977).
- [11] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 60, 2770 (1977).
- [12] K. Grob, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 61, 871 (1978).
- [13] T. Miyase, F. Yoshizaki, N'Tanda Kabengele, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 62, 2374 (1979).
- [14] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 63, 95 (1980).
- [15] J. M. Schmid, M. Uchida, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 65, 2164 (1982).
- [16] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 55, 1994 (1972).
- [17] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 56, 1129 (1973).
- [18] A. H.-J. Wang, I. C. Paul, R. Zelnik, K. Mizuta & D. Lavie, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 598 (1973).
- [19] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 56, 2539 (1973).
- [20] S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 58, 343 (1975).
- [21] H.-J. Hansen in 'Mechanisms of Molecular Migrations', Herausgeber B. S. Thyagarayan, Wiley-Interscience, N. Y. 1971, Vol. 3, S. 177.