

214. Diterpenoide Chinomethane, vinyloge Chinone und ein Phyllocladan-Derivat aus *Plectranthus purpuratus* HARV. (*Labiatae*)

von Seturam Bandacharaya Katti¹⁾, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

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

(14. VII. 82)

Diterpenoids from Leaf Glands of *Plectranthus purpuratus*: *p*-Quinomethanes, Extended Quinones, *p*-Acylcatechols and a Novel Phyllocladanon Derivative

Summary

From the complex mixture of terpenoids from the title plant, the following novel diterpenoids have been isolated: 11-hydroxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)- and 11-hydroxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-5, 7, 9 (11), 13-abietatetraen-12-one (**1a/1b**), 11-hydroxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)- and 11-hydroxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-7, 9 (11), 13-abietatrien-6, 12-dione (**2a/2b**), 6*a*, 11-dihydroxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)- and 6*a*, 11-dihydroxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-7, 9 (11), 13-abietatrien-12-one (**3a/3b**), 11, 12-dihydroxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)- and 11, 12-dihydroxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-8, 11, 13-abietatrien-7-one (**4a/4b**), and (16*R*)-17, 19-diacetoxy-16-hydroxy-13 β -kauran-3-one (= (16*R*)-17, 19-diacetoxy-16-hydroxyphyllocladan-3-one; **10**). Compounds **2** and **3** are derivatives of taxodione and taxodone, respectively, **4** is a derivative of cryptojaponol. The structure of **10** is based on a single-crystal-X-ray analysis and CD. data.

1. Einleitung. – Die im Titel genannte, in Südafrika heimische *Plectranthus*-Art²⁾ besitzt halbsukkulente, fleischige Blätter, die auf der unteren Seite durch Anthocyanine purpurrot gefärbt und zudem reich mit bernsteingelben, ringförmigen Drüsen besetzt sind. Milde Extraktion mit Äther und Verteilung der Extrakte zwischen Hexan/Benzol 1:1 und Methanol/Wasser 4:1 reicherte die gefärbten Terpenoide in der Epiphase an. Nach chromatographischer Trennung an *Sephadex LH-20* und Kieselgel³⁾ erhielten wir die Verbindungen **1a/1b**, **2a/2b**, **3a/3b**, **4a/4b**

¹⁾ Gast am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich, 1981; Central Drug Research Institute, Lucknow-226001 (India).

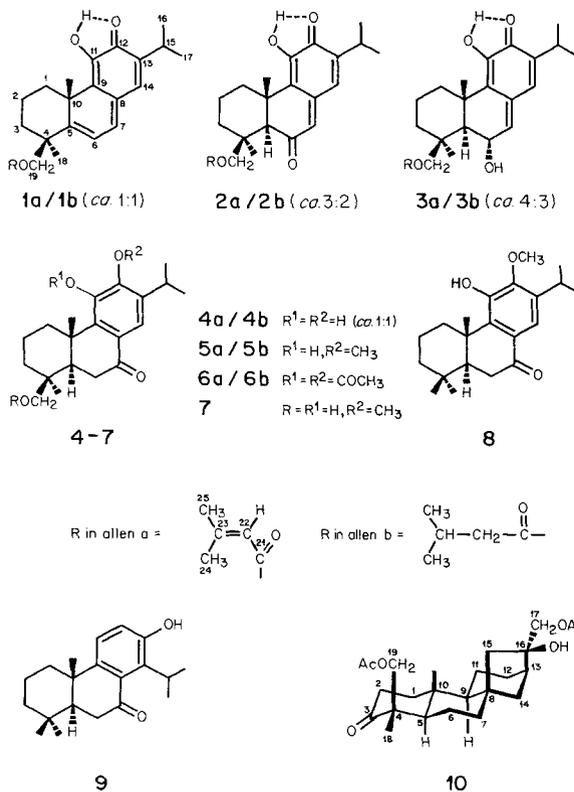
²⁾ Originalstandorte Kapprovinz, Südafrika [1]. Stecklinge verdanken wir Prof. J. P. Brenan, Royal Botanical Gardens, Kew (März 1975; Accessionsnummer 319-65.31901). Die Aufzucht und Vermehrung erfolgte in den Sommern 1975–1980 im Freien in der Nähe von Zürich.

³⁾ Vgl. die vorangehende [2] sowie frühere Arbeiten über Drüsenfarbstoffe von Labiaten.

und **10**. Ausser bei **10** handelt es sich um Abietanderivate, welche an C(19) hydroxyliert und jeweils mit 3-Methyl-2-butensäure (Seneciosäure) bzw. 3-Methylbutansäure (Isovaleriansäure) verestert sind. Die Trennung dieser Ester in reine Einzelkomponenten liess sich nur bei **2a/2b** durchführen. Das gemeinsame spektroskopische Charakteristikum stammt von der hydroxylierten C(19)-Methylgruppe, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Singulett oder als *AB*-System mit $^2J = 11$ Hz (vgl. [3] [4]) erscheint. Die entsprechende OH-Gruppe ist in den genuinen Verbindungen **1–4** mit Seneciosäure (1,91 und 2,18 ppm, je *d*, $^4J = 1,3$ Hz; 5,68 *m*) und Isovaleriansäure (0,98 ppm, *d*, $^3J = 6,5$ Hz) verestert (**a**- bzw. **b**-Reihe).

2. Strukturen der isolierten Verbindungen (Schema). – Parviflorone **1**⁴). Orange-rotes Öl (96 mg)⁵), das sich im chromatographischen Verhalten sowie in UV./VIS.-

Schema



4) IUPAC-Namen: 11-Hydroxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)-5,7,9(11),13-abietatetraen-12-on (**1a**) und 11-Hydroxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-5,7,9(11),13-abietatetraen-12-on (**1b**).

5) Ausbeuteangaben beziehen sich auf chromatographisch einheitliche Verbindungen (gegebenenfalls chromatographisch nicht weiter auftrennbare Estergemische) aus 500 g lufttrockenem Pflanzenmaterial (Blätter und dünne Stengel).

und IR.-Spektren als identisch mit Parvifloron A (**1a**) aus *P. parviflorus* [3] erwies. Gegenüber **1a** weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Signale des Senecioesters nur *ca.* die halbe Intensität auf, während ein zusätzliches Dublett (0.92 ppm, $^3J = 6,5$ Hz, *ca.* 3 H) und im MS. ein M^+ mit m/z 398 ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_4$) Isovaleriansäure als zusätzliche Esterkomponente nahelegen. Dieser Befund wird durch das Fragment-Ion m/z 85 (20%, Acylium-Ion), durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (s. *Exper. Teil* und [5]) sowie durch die gas-chromatographische Analyse der Carbonsäuren aus **1a/1b** bestätigt.

*19-Seneciolyoxy-taxodion*⁶⁾ (**2a**). Goldgelbe, zugespitzte Plättchen (63 mg)⁷⁾, Smp. 144–144,5°, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (M^+ 412); auf DC.-Platten mit NH_3 -Dampf Violettfärbung. Das UV./VIS.-Spektrum entspricht dem eines vinylogen Chinons vom Taxodion-Typus; vgl. [6] [7]. Im IR.-Spektrum tritt neben den Banden des Chinons eine prominente Esterbande bei 1718 cm^{-1} auf. Durch die C(6)-Carbonylgruppe ist jetzt $\text{H}_2\text{C}(19)$ gegenüber **1a** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um *ca.* 0,4 ppm paramagnetisch verschoben. Ein nahezu identischer Kurvenverlauf des CD.-Spektrums von **2a** verglichen mit 14-Hydroxytaxodion [7] erlaubt den Schluss auf die absolute Konfiguration.

*19-Isovalerolyoxy-taxodion*⁸⁾ (**2b**). Goldgelbe, feine Nadelchen (41 mg)⁷⁾, Smp. 145,5–146°, $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (M^+ 414). Chromatographisch und in UV./VIS.- und IR.-Spektren ist zu **2a** kaum ein Unterschied festzustellen. Hingegen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale des Senecioesters durch ein Dublett bei 0,97 ppm mit $^3J = 6,5$ (6 H) ersetzt.

Taxodon-Derivate 3. Goldgelbe, labile Verbindung (19 mg)⁵⁾, die nicht kristallisiert werden konnte. Sie zeigt mit NH_3 -Dampf auf DC.-Platten keine Farbveränderung. Nach UV./VIS.-Spektren liegt ein Chinomethan-Typus vor [6]. Das $\text{H}_\beta\text{-C}(6)$ -Signal ergibt ein Multiplett bei 4,75 ppm mit $w_{1/2} = 22$ Hz; $\text{H-C}(7)$ erscheint bei 6,58 ppm als $d \times d$ mit $^3J_{7,6\beta} = 2,6$ und $^4J_{7,5a} = 1,9$ Hz, während $\text{H-C}(14)$ gegenüber **2** kaum eine Verschiebung erleidet. Nach NMR.-Spektren liegt ein *ca.* (4:3)-Gemisch von **3a/3b** vor. Beim Stehenlassen einer Lösung von **3a/3b** z. B. in Chloroform bildeten sich in sehr guter Ausbeute die vinylogen Chinone **2**. Aus deren bekannten absoluten Konfiguration kann auf diejenige von **3** geschlossen werden. Die Verbindung **3a** ist somit *6a, 11-Dihydroxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)-7, 9(11), 13-abietatrien-12-on* und **3b** ist *6a, 11-Dihydroxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-7, 9(11), 13-abietatrien-12-on*.

Kryptojaponol-Derivate 4–7. Erhalten wurden von **4** 40 mg⁵⁾ farblose Nadeln, Smp. 145–146°. Das MS. zeigt mit M^+ 416 und 414, dass ein Gemisch der $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$ - und $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$ -Verbindungen **4a/4b** vorliegt. Im UV.-Spektrum erkennt man einen C-Acylbrenzcatechin-Chromophor, vgl. [8] [9]. Im IR.-Spektrum sind starke Banden bei 1715 (Ester) und 1670 cm^{-1} (Arylketon) signifikant. $\text{H-C}(14)$ ist wegen der benachbarten Carbonylgruppe nach 7,63 ppm verschoben. Milde Methylierung ($\text{CH}_3\text{I}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Aceton}$) ergab das Gemisch der 12-*O*-Methyläther

6) IUPAC-Name: 11-Hydroxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)-7,9(11),13-abietatrien-6,12-dion (**2a**).

7) Ausbeute an kristallinem **2a/2b** 120 mg. Daraus konnten durch Chromatographie (s. *Exper. Teil*) und Kristallisation 63 mg **2a** und 41 mg **2b** erhalten werden.

8) IUPAC-Name: 11-Hydroxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-7,9(11),13-abietatrien-6,12-dion (**2b**).

5a/5b, farblose Prismen, Smp. 115–118° und Acetylierung mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ die Diacetylverbindungen **6a/6b**, farblose Nadeln, Smp. 150–152°. Die UV.-Spektrn dieser Verbindungen sind praktisch identisch mit denjenigen der entsprechenden Derivate von Carnosolon [9]. Verseifung von **5a/5b** lieferte den Alkohol **7** als farblose Prismen mit dem Doppel-Smp. 112°/163,5–164°. Das UV.-Spektrum entspricht jetzt genau demjenigen von Kryptojaponol⁹⁾ (**8**). Bei 200 MHz liess sich das Dreiprotonensystem von H–C(5) und H₂C(6) als *ABX*-System analysieren, mit H–C(5) bei 2,00 ppm (*X*-Teil, $|J_{AX}+J_{BX}| = 17,5$ Hz), H _{β} –C(6) bei 2,63 (*B*-Teil, $^2J = 17$, $^3J_{6\beta,5a} = 13$ Hz) und H _{α} –C(6) bei 2,77 ppm (*A*-Teil, $^2J = 17$, $^3J_{6a,5a} = 4,5$ Hz). Da ausser $[\alpha]_D = +25,3^\circ$ für **8** keine weiteren chiroptischen Daten bekannt geworden sind, haben wir die CD.-Kurve von **7** mit derjenigen von 7-Oxototarol (**9**)¹⁰⁾ verglichen und gute Übereinstimmung in der Lage der Extrema und im allgemeinen Kurvenverlauf gefunden. Somit ist **4a** *11,12-Dihydroxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)-8,11,13-abietatrien-7-on* und **4b** ist als *11,12-Dihydroxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-8,11,13-abietatrien-7-on* zu bezeichnen.

3-Oxophyllocladan-Derivat 10. Farblose Nadeln (70 mg)⁵⁾, Smp. 156°; aus Massenspektren und dem ¹³C-NMR.-Spektrum folgt C₂₄H₃₆O₆. Die starken Banden bei 1730 und 1710 cm⁻¹ wurden als Ester- und 6-Ring-Carbonylabsorption gedeutet. Da im ¹H-NMR.-Spektrum nur 2 Gerüst-CH₃ (1,12 und 1,14 ppm, je *s*) nachgewiesen werden konnten und eine der geminalen H₃C–C(4) und eine weitere Methylgruppe acetoxy-substituiert sind (*AB*-System bei 3,90 und 4,60 ppm mit $^2J = 11,5$ Hz und *s* bei 4,22 ppm, 2 H), folgt, dass ein tetracyclisches Diterpen vorliegen muss. Im ¹³C-NMR.-Spektrum treten u. a. Dublette bei 39,5, 49,6, 51,0 und

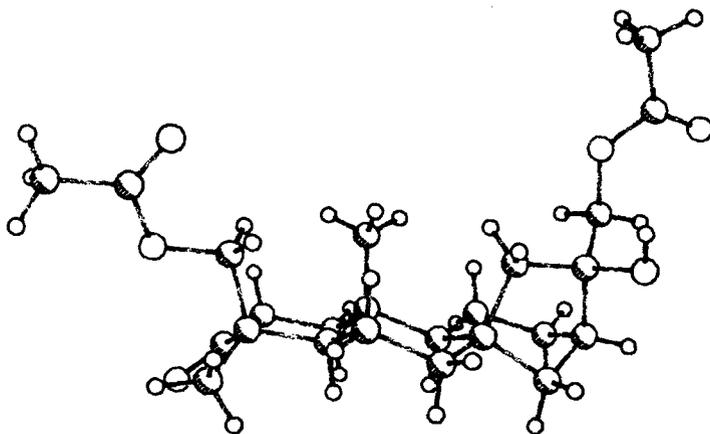


Fig. Stereoprojektion von **10**¹¹⁾

⁹⁾ Isolierung aus *Cryptomeria japonica* und Konstitutionsvorschlag [8], Isolierung aus *Podocarpus ferrugineus* und Partialsynthesen sowie Festlegung der absoluten Konfiguration [10][11].

¹⁰⁾ Absolute Konfiguration [12], CD.-Daten [13].

Singulette bei 33,1, 38,6 und 46.0 ppm auf, die mit C(13), C(5), C(9), C(10), C(8) und C(4) von Kauranen bzw. 13 β -Kauranen gut übereinstimmen [14] [15]. Durch Spektrenvergleich liessen sich die folgenden funktionellen Gruppen lokalisieren: O-Acetylgruppen an C(17) und C(19), eine tertiäre Hydroxygruppe an C(16) (73,3 ppm, *s*) und die Carbonylgruppe an C(3) (189,2 ppm, *s*). Dass tatsächlich ein 13 β -Kauran-Derivat (= Phyllocladan-Derivat) vorliegt, geht aus der Röntgenstrukturanalyse (s. *Figur*¹¹) und aus dem positiven Cotton-Effekt bei 292 nm mit $\Delta\epsilon = +1,54$ hervor. Er entspricht somit dem Phyllocladan-Derivat Calliterpenon [16] und beweist, dass eine enantiomere Struktur ausgeschlossen werden kann¹²). Somit ist **10** als (16R)-17,19-Diacetoxy-16-hydroxy-13 β -kauran-3-on (= (16R)-17,19-Diacetoxy-16-hydroxyphyllocladan-3-on) zu bezeichnen.

3. Bemerkungen. – Das Oxygenierungs- und Dehydrierungsmuster der bisher isolierten Abietanoide aus *P. purpuratus* zeigt einerseits eine konstante Hydroxylierung der C(19)-Methylgruppe und andererseits ein in dieser Vielfalt noch nie beobachtetes Nebeneinander der folgenden 4 Chromophore: Acylbrenzcatechin (Verbindung **4**), vinyloges Chinon (**2**), *p*-Chinomethan (**3**) und sein Vinyloges (**1**). Diese Befunde erhellen biogenetische Zusammenhänge: Nach erfolgter Aromatisierung von Ring C des Abietans und Hydroxylierung zum Brenzcatechin, wird die Benzylstellung (C(7)) hydroxyliert¹³). Damit ist die Möglichkeit zur weiteren Oxydation, entweder zu den Kryptojaponol-Typen **4** oder zu C(6), C(7)-Diolen gegeben. Eine 1,6-Eliminierung am entstandenen *p*-Hydroxybenzylalkohol führt direkt zu **3**, Wasserabspaltung in **3** zu **1** und Oxydation von **3** zu **2**. Es ist das erste Mal, dass der Taxodon-Taxodion-Typus in einer dikotylen Pflanze entdeckt worden ist¹⁴).

Überraschend ist das Auftreten des Phyllocladan-Derivates **10** neben den Abietanoiden **1–4**. Gesicherte Phyllocladan-Strukturen sind zudem sehr rar¹⁵). Gemeinsames Merkmal ist wieder die Hydroxylierung von CH₃(19).

Wir danken Herrn Prof. J. P. *Brenan*, Royal Botanical Gardens, Kew, U.K., für die Überlassung von Stecklingen von *P. purpuratus*; dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung, den Herren Dr. J. H. *Bieri* und R. *Prewo* für die Röntgenstrukturanalyse von **10** sowie den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Verbrennungsanalysen, IR-, NMR- und Massenspektren.

¹¹) Durchgeführt von den Herren Dr. J. H. *Bieri* und R. *Prewo* am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich; weitere röntgenographische Daten auf Anfrage.

¹²) Zur modifizierten Oktantenregel von 3-Oxo-triterpenen und 3-Oxo-diterpenen s. [17].

¹³) Die Bedeutung dieses Schrittes wurde erstmals von *Wenkert et al.* erkannt [18].

¹⁴) Isolierung von Taxodon und Taxodion aus der Diterpenfraktion von Samen von *Taxodium distichum* (Taxodiaceae) [6]; Isolierung von 14-Hydroxytaxodion aus Blattdrüsen von *Plectranthus grandidentatus* [19]; Isolierung von (15*S*)-14,16-Dihydroxytaxodion (= Lanugon O) aus *P. lanuginosus* [2].

¹⁵) Vgl. [20] [21].

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Arbeitstechniken und verwendete Geräte s. [2]. Wenn nichts anderes vermerkt, wurden $^1\text{H-NMR}$ - bei 80 MHz und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei 20 MHz (*Varian FT-80A*) aufgenommen.

1. *Isolierung der Diterpene aus P.purpuratus.* Lufttrockene Blätter (500 g) von *P.purpuratus* wurden 3mal während 2 Std. mit je 4 l Äther bei RT. extrahiert und die Extrakte i.V. schonend eingedampft. Der Rückstand (11,0 g) wurde in 500 ml 80proz. Methanol gelöst und 5mal mit je 500 ml Hexan/Benzol 1:1 extrahiert. Eindampfen und Trocknen ergaben 8,5 g epiphatische (unpolare) und 2,0 g hypophatische (polare) Anteile. In der Hypophase wurden keine farbigen Verbindungen festgestellt. Die Epiphase wurde in 150 ml Methanol gelöst und die Lösung 2 Std. bei -10° aufbewahrt. Nach Dekantieren von einem braun-grünen Niederschlag (2,5 g) und Eindampfen der Lösung (Rückstand 6,0 g) erfolgte Chromatographie an 60 g *Sephadex LH-20* mit einem Lösungsgradienten Hexan/Methylenchlorid 1:2 \rightarrow Methylenchlorid/Aceton 9:1. Isoliert wurden die Hauptfraktionen A, B, C und D (steigende Polarität). In C wurden keine Diterpene aufgefunden.

Rechromatographie von A an Kieselgel mit Hexan/Aceton 99:1 ergab 96 mg **1a/1b** unmittelbar gefolgt von **2a/2b** (120 mg gelbe Kristalle aus Hexan, Smp. 143–149°). Eine weitere Auftrennung von **2a/2b** gelang an DC-Alufolien (SiO_2 , *Merck* Nr. 5554) mit Hexan/Aceton 22:3 (mehrfach steigend). Dabei verhält sich **2a** etwas polarer als **2b**. Aus 12 mg **2a/2b** erhielten wir nach Kristallisation aus Pentan bei -25° 6,3 mg **2a** und 4,1 mg **2b**.

Die Hauptfraktion B ergab nach Kristallisation aus Äther/Hexan das Phyllocladan-Derivat **10** (70 mg). Die Mutterlauge wurde an einer Kieselgelsäule mit Benzol \rightarrow Benzol/Methanol 49:1 chromatographiert und gab 2 Farbstoffzonen, deren polarere nach präp. DC. an Kieselgel mit a) Chloroform und b) Hexan/Äther 1:1 19 mg DC.-reines **3a/3b** lieferte. Die unpolare Zone enthielt nach DC. ein komplexes Gemisch von *p*-Hydroxybenzochinonen (Royleanone, violett mit NH_3 -Dampf), woraus noch keine reine Verbindung isoliert werden konnte.

Chromatographie der Hauptfraktion D an Kieselgel mit Benzol \rightarrow Benzol/Methanol 19:1 ergab aus der blassgelben Hauptzone nach Kristallisation aus Äther/Hexan 40 mg **4a/4b**.

2. *Daten der Parviflorone 1a/1b.* Orange-rotes Öl, sehr leicht löslich in Pentan; Rf 0,75 (SiO_2 , Hexan/Aceton 4:1). – UV./VIS. (Äther): 248 S (3,55), 442 br. (4,00). – IR. (CHCl_3): nahezu deckungsgleich mit demjenigen von **1a** [3]. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): s. **1a** [3]; zusätzliche Signale bei 0,92 (*d*, $^3J=6,5$, ca. 3 H, $\text{H}_3\text{C}(24)$ und $\text{H}_3\text{C}(25)$ von **1b**). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3 , ^1H -'off-resonance'-entkoppelt): 18,2 (*t*, C(2)); 20,3 (*qa*, C(24) von **1a**); 21,7 und 21,9 (je *qa*, C(16) und C(17)); 22,5 (*qa*, C(24) und C(25) von **1b**); 24,2 und 24,3 (je *qa*, C(20)); 25,6 (*d*, C(23) von **1b**); 26,9 (*d*, C(15)); 27,3 (*qa*, C(25) von **1a**); 28,1 (*qa*, C(18)); 33,8 (*d* \times *d*, C(1)); 36,0 (*t*, C(3)); 41,3 und 41,5 (je *s*, C(4)); 42,9 (*t*, C(22) von **1b**); 43,5 (*s*, C(10)); 69,7 und 70,3 (je *t*, C(19)); 115,9 (*d*, C(22) von **1a**); 121,3 und 121,4 (je *d*, C(6)); 127,8 (*s*, C(8)); 127,9 (*s*, C(9)); 133,2 (*d*, C(14)); 137,7 und 137,9 (je *d*, C(7)); 141,8 (*s*, C(13)); 146,4 (*s*, C(11)); 157,0 (*s*, C(23) von **1a**); 161,4 und 161,8 (je *s*, C(5)); 166,6 (*s*, C(21) von **1a**); 173,0 (*s*, C(21) von **1b**); 178,5 (*s*, C(12)). – MS.: 398 (2, M^+ , **1b**), 396 (1,4, M^+ , **1a**), 314 (19, M^+ – Ester), 295 (32, 314 – H_2O), 229 (16), 228 (40), 227 (27) (Benzotropylumtriade), 85 (20, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+$), 83 (100, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}\equiv\text{O}^+$), 57 (55, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$), 55 (23), 43 (19), 41 (24).

3. *Daten von 19-Seneciolyoxy-taxodion (2a).* Goldgelbe, zugespitzte Plättchen, Smp. 144–144,5°; Rf 0,46 (SiO_2 , *Merck* Nr. 5554, Hexan/Aceton 22:3, 2mal steigend). – UV./VIS. (Äther): 304 S (4,06), 317,5 (4,30), 331,5 (4,32), ca. 395 (3,42). – CD. (Dioxan, *c*=0,082 mg/ml, *d*=5 mm, RT.): 257 (–3,12), 281 (–1,41), 308 S (–4,32), 320 (–6,73), 327 (–6,33), 336 (–7,34), ca. 370 (–2,21), 408 (0), ca. 445 (+2,11), 392 (0). – IR. (CHCl_3): 3325, 2965, 2930, 2870, 2855, 1718, 1678, 1646, 1630, 1620, 1603, 1423, 1392, 1357, 1247, 1228, 1188, 1144, 1076, 1051, 1026, 992, 980, 907, 850. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,16 und 1,18 (je *d*, $^3J=7$, je 3 H, $\text{H}_3\text{C}(16)$ und $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,20 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,29 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 1,90 (*d*, $^4J=1,2$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(25)$); 2,18 (*d*, $^4J=1,2$, 3 H, $\text{H}_3\text{C}(24)$); 2,78 (*s*, 1 H, H–C(5)); 2,99 (br. *qi*, $^3J=7$, $^4J_{15,14}<1$, 1 H, H–C(15)); 4,62 (br. *s*, $w_{1/2}\approx 5$, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(19)$); 5,69 (γ' -artiges *m*, $^4J=1,2$, 1 H, H–C(22)); 6,22 (*s*, 1 H, H–C(7)); 6,88 (br. *s*, $w_{1/2}\approx 4$, $^4J_{14,15}<1$, 1 H, H–C(14)); 7,58 (*s*, 1 H, HO–C(11)). – $^{13}\text{C-NMR}$. ((D_6) Aceton; 0–65 ppm: ^1H -'off-resonance'-entkoppelt; 65–210 ppm: ^1H -gekoppelt)¹⁶⁾: 18,9 (*t*, C(2)); 20,3 (*qa*, C(24) von **2a**); 21,5 und 21,9 (je *qa*, C(16), C(17)); 22,8 (*qa*, C(24), C(25) von **2b**); 23,0 (*qa*, C(20)); 26,4 (*d*, C(23) von **2b**); 27,3 (*qa*, C(25) von **2a**); 27,5

¹⁶⁾ Gemessen an einem ca. (1:1)-Gemisch von **2a/2b**.

(*qa*, C(18)); 28,0 (*d*, C(15)); 36,2 (*d* × *d*, C(1)); 37,6 (*t*, C(3)); 37,7 (*s*, C(4)); 43,4 (*s*, C(10)); 43,9 (*t*, C(22) von **2b**); 63,9 (*d*, C(5)); 64,1 und 64,7 (je *t*, C(19)); 116,9 (*d* × *qa*-ähnliches *m*, $^1J = 165$, C(22) von **2a**); 125,7 (*m*, $w_{1/2} \approx 18$, C(9)); 134,1 (*d* × *d*, $^1J = 167$, $^3J_{C(7),H-C(14)} = 4,95$, C(7)); 136,9 (*d* × *d* × *d*, $^1J = 163$, $^3J_{C(14),H-C(7)} = 5,2$, $^3J_{C(14),H-C(15)} = 7,5$, C(14)); 141,5 (*d*, $^2J_{C(8),H-C(14)} = 2,8$, $^2J_{C(8),H-C(7)} \approx 0$, C(8)); 146,1 (*m*, $w_{1/2} \approx 20$, C(13)); 146,5 (*s*, C(11)); 156,7 (*qa*-artiges *m*, C(23) von **2a**); 166,9 (*qa*-artiges *m*, C(21) von **2a**); 173,0 (*m*, C(21) von **2b**); 182,3 (*d* × *d*, $^3J_{C(12),H-C(14)}^{trans} = 10,5$, $^3J_{C(12),H-C(15)} = 3,5$, C(12)); 200,6 (*d*, $^2J_{C(6),H-C(5)} = 6,8$, $^2J_{C(6),H-C(7)} \approx 0$, C(6)). – MS.: 412 (2,5, M^+), 330 (15, M^+ – Ester), 312 (1,6, 330 – H₂O), 297 (1,3, 312 – CH₃), 269 (1, 297 – CO), 257 (2,3), 218 (4), 167 (1,7), 119 (1,9), 109 (1,5), 107 (1,2), 105 (1,2), 97 (1,8), 95 (2,3), 91 (6,7), 83 (100, (CH₃)₂C=CHC≡O⁺), 71 (2,9), 69 (4,2), 67 (2), 57 (7), 55 (18), 43 (9), 41 (7).

C₂₅H₃₂O₅ (412,50) Ber. C 72,79 H 7,82% Gef. C 72,88 H 8,02%

4. Daten von 19-Isovaleroyloxy-taxodion (**2b**). Goldgelbe, feine Nadeln, Smp. 145,5–146°; Rf 0,48 (SiO₂, Merck Nr. 5554, Hexan/Aceton 22:3, 2mal steigend). – UV./VIS. (Äther): 304 S (4,11), 317,5 (4,34), 331,5 (4,36), *ca.* 395 (3,45). – IR. (CHCl₃): 3325, 2965, 2930, 2870, 1731, 1678, 1644, 1629, 1620, 1603, 1465, 1423, 1390, 1365, 1355, 1245, 1188, 1163, 1148, 1118, 1074, 1051, 1026, 992, 980, 907, 850. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,97 (*d*, $^3J = 6,5$, 6 H, H₃C(24) und H₃C(25)); 1,16 und 1,18 (je *d*, $^3J = 7$, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,19 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,27 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,78 (*s*, 1 H, H-C(5)); 2,99 (br. *q*, $^3J = 7$, $^4J_{15,14} < 1$, 1 H, H-C(15)); 4,60 (br. *s*, $w_{1/2} \approx 5$, 2 H, H₂C(19)); 6,22 (*s*, 1 H, H-C(7)); 6,88 (br. *s*, $w_{1/2} \approx 4$, $^4J_{14,15} < 1$, 1 H, H-C(14)); 7,58 (*s*, 1 H, HO-C(11)). – ¹³C-NMR. ((D₆)Aceton): *s. Kap. 3*. – MS.: 314 (2, M^+), 330 (97, M^+ – Ester), 312 (26, 330 – H₂O), 297 (12, 312 – CH₃), 269 (5, 297 – CO), 257 (6), 231 (5), 167 (6), 119 (4), 91 (11), 85 (63, (CH₃)₂CHCH₂C≡O⁺), 57 (100, (CH₃)₃C⁺), 55 (11), 43 (23), 41 (29).

5. Daten der Taxodone **3a/3b**. Goldgelber Lack; Rf 0,55 (SiO₂, Hexan/Aceton 4:1). – UV./VIS. (Äther): 314 (4,13), 360 S (3,45). – CD. (Dioxan, *c* = 0,100 mg/ml, *d* = 10 mm, RT.): 240 (0), 264 (–0,71), *ca.* 300 (0), 392 (+1,08), *ca.* 440 (0). – IR. (CHCl₃): 3585, 3330, 2965, 2935, 2875, 1720, 1645, 1624, 1614, 1572, 1464, 1435, 1354, 1258, 1150, 1094, 1078, 1054, 1010, 997, 969, 935, 911, 853. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,98 (*d*, $^3J = 6,5$, H₃C(24), H₃C(25) von **3b**); 1,14 und 1,15 (je *d*, je 3 H, H₃C(16), H₃C(17)); 1,25 und 1,27 (je *s*, je 3 H, H₃C(18), H₃C(20)); 1,92 (*d*, $^4J = 1,3$, H₃C(25) von **3a**); 2,19 (*d*, $^4J = 1,3$, H₃C(24) von **3a**); 3,0 (br. *m*, $w_{1/2} \approx 25$, 2 H, H-C(5), H-C(15)); 4,21 und 4,47 (je *d*, $^2J = 11,5$, H₂C(19) von **2a**); 4,25 und 4,42 (je *d*, $^2J = 11,5$, H₂C(19) von **2b**); 4,75 (br. *m*, $w_{1/2} \approx 22$, 1 H, H_β-C(6)); 5,71 (*t*-artiges *m*, H-C(22) von **3a**); 6,58 (*d* × *d*, $^3J_{H(7),H(6)} = 2,6$, $^3J_{H(7),H(5)} = 1,9$, 1 H, H-C(7)); 6,80 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,50 (br. *s*, 1 H, HO-C(11)). – ¹³C-NMR. ((D₆)Aceton, ¹H-off-resonance-entkoppelt): 18,2 (*t*, C(2)); 19,8 (*qa*, C(24) von **3a**); 21,3 (*qa*, C(16) und C(17)); 21,6 (*qa*, C(24) und C(25) von **3b**); 26,0 (*d*, C(23) von **3b**); 26,8 (*qa*, C(25) von **3a**); 27,2 (*d*, C(15)); 31,1 (*qa*, C(18)); 37,2 (*d* × *d*, C(1)); 37,9 (*s*, C(4)); 38,1 (*t*, C(3)); 40,7 (*s*, C(10)); 43,5 (*t*, C(22) von **3b**); 57,6 (*d*, C(5)); 66,2 und 66,8 (je *t*, C(19)); 68,4 (*d*, C(6)); 116,4 (*d*, C(22) von **3a**); 126,7 (*s*, C(9)); 130,0 (*s*, C(8)); 136,3 (*d*, C(14)); 141,0 (*s*, C(13)); 144,1 (*s*, C(11)); 152,2 (*d*, C(7)); 156,8 (*s*, C(23) von **3a**); 166,6 (*s*, C(21) von **3a**); 172,9 (*s*, C(21) von **3b**); 181,7 (*s*, C(12)). – MS.: 416 (1,5, M^+ , **3b**), 414 (1,7, M^+ , **3a**), 332 (2) und 330 (3, M^+ – Ester), 314 (28, 332 – H₂O), 271 (5), 220 (19), 95 (15), 85 (9, (CH₃)₂CHCH₂C≡O⁺), 83 (100, (CH₃)₂C=CHC≡O⁺), 57 (35, (CH₃)₃C⁺), 55 (27), 43 (18), 41 (20).

6. Daten der Kryptojaponol-Derivate **4a/4b**. Farblose Nadeln, Smp. 145–146°; Rf 0,35 (SiO₂, Hexan/Aceton 4:1). – UV. (Äther): 276 (4,08), 311 S (3,76). – IR. (CHCl₃): 3510, 3250 br., 2960, 2935, 2870, 1715, 1670, 1610, 1560, 1460, 1445, 1347, 1280, 1188, 1150, 1100, 1077, 1000, 972, 920, 882, 850. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 0,97 (*d*, $^3J = 6,5$, H₃C(24), H₃C(25) von **4b**); 1,047 (*s*, H₃C(18) von **4b**); 1,05 (*s*, H₃C(18) von **4a**); 1,27 und 1,29 (je *d*, $^3J = 7$, je 3 H, H₃C(16), H₃C(17)); 1,435 (*s*, H₃C(20) von **4b**); 1,44 (*s*, H₃C(20) von **4a**); 1,91 (*d*, $^4J = 1$, H₃C(25) von **4a**); 2,02 (4 Linien, X-Teil, $|J_{AX} + J_{BX}| = 17,5$, 1 H, H-C(5)); 2,18 (*d*, $^4J = 1$, H₃C(24) von **4a**); *ca.* 2,6–2,9 (*AB*-artiges *m*, 2 H, H₂C(6)); 3,22 (br. *d*, $^2J = 13$, 1 H, H_β-C(1)); 4,10, 4,13 und 4,36 (je *d*, $^2J = 11$, 2 H, H₂C(19)); 5,66 (br. *s*, $w_{1/2} \approx 5$, H-C(22) von **4a**); 5,73 (br. *s*, $w_{1/2} \approx 7$, 2 H, HO-C(11), HO-C(12)); 7,63 (*s*, 1 H, H-C(14)). – MS.: 416 (10, M^+ , **4b**), 414 (12, M^+ , **4a**), 401 (1, 416 – CH₃), 399 (1, 414 – CH₃), 330 (10), 317 (23), 299 (19), 231 (14), 219 (24), 205 (7), 179 (6), 85 (8, (CH₃)₂CHCH₂CO⁺), 83 (100, (CH₃)₂C=CHCO⁺), 57 (14, (CH₃)₃C⁺), 55 (20), 43 (9), 41 (14).

7. Herstellung von 11-Hydroxy-12-methoxy-19-(3-methyl-2-butenoyloxy)-8,11,13-abietatrien-7-on (**5a**) und 11-Hydroxy-12-methoxy-19-(3-methylbutanoyloxy)-8,11,13-abietatrien-7-on (**5b**). Die Lösung von 46 mg **4a/4b** in 2 ml Jodmethan wurde mit 30 mg K₂CO₃ in 10 ml Aceton bei RT. 15 Std. gerührt. Nach Auf-

arbeitung, präp. DC. an Kieselgel mit Methylenechlorid und Kristallisation aus Äther/Hexan erhielt man 25,8 mg **5a/5b**: farblose Prismen, Smp. 115–118°; Rf 0,72 (SiO₂, Methylenechlorid). – UV. (Äther): 268 (3,98), 309 (3,53). – IR. (KBr): 3350, 2980, 2930, 2870, 1738, 1722, 1675, 1599, 1460, 1420, 1325, 1315, 1232, 1205, 1150, 1137, 1100, 1030, 999, 886, 875, 850. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,96 (*d*, ³*J* = 6,5, H₃C(24) und H₃C(25) von **5b**); 1,05 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,25 (*d*, ³*J* = 7, 6 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,43 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,90 (*d*, ⁴*J* = 1, H₃C(25) von **5a**); 2,17 (*d*, ⁴*J* = 1, H₃C(24) von **5b**); *ca.* 2,7 (*m*, 2 H, H₂C(6)); *ca.* 3,1 (*m*, 2 H, H_β-C(1), H-C(15)); 3,80 (*s*, 3 H, H₃CO-C(12)); 4,16 und 4,32 (je *d*, ²*J* = 12, je 1 H, H₂C(19)); 5,65 (*m*, H-C(22) von **5a**); 6,09 (*s*, 1 H, HO-C(11)); 7,58 (*s*, 1 H, H-C(14)). – MS.: 430 (23, *M*⁺, **5b**), 428 (20, *M*⁺, **5a**), 415 (<1, 430-CH₃), 413 (<1, 428-CH₃), 344 (14, 430-C₅H₁₀O), 331 (25), 313 (37), 271 (10), 245 (14), 233 (23), 219 (9), 91 (8), 85 (11, (CH₃)₂CHCH₂CO⁺), 83 (100, (CH₃)₂C=CHCO⁺), 57 (31, (CH₃)₃C⁺), 55 (30), 43 (18), 41 (30).

8. Herstellung von 11,12-Diacetoxy-19-(3-methyl-2-butenyloxy)-8,11,13-*abietatrien-7-on* (**6a**) und 11,12-Diacetoxy-19-(3-methylbutanyloxy)-8,11,13-*abietatrien-7-on* (**6b**). Die Lösung von 60 mg **4a/4b** und 100 mg Na-Acetat in 5 ml Acetanhydrid wurde 15 Std. bei RT. stehengelassen; nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie an Kieselgel mit Methylenechlorid und Kristallisation aus Äther/Hexan erhielt man 45 mg HPLC.-reines **6a/6b**: farblose Nadeln, Smp. 150–152°; Rf 0,55 (SiO₂, Methylenechlorid). – UV. (Äther): 254 (4,11), 289,5 (3,28), 300 *S* (3,22). – IR. (CHCl₃): 2970, 2935, 2875, 1776, 1715, 1690, 1650, 1608, 1467, 1370, 1346, 1310, 1190, 1175, 1152, 1140, 1077, 1014, 967, 910, 878. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,96 (*d*, ³*J* = 6,5, H₃C(24) und H₃C(25) von **4b**); 1,05 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,21 und 1,23 (je *d*, ³*J* = 7, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,36 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,91 (*d*, ⁴*J* = 1,3, H₃C(25) von **4a**); 2,17 (*d*, ⁴*J* = 1,3, H₃C(24) von **4a**); 2,31 (*s*, 6 H, AcO-C(11), AcO-C(12)); 2,5–2,95 (*m*, 3 H, H₂C(6), H-C(15)); 4,00, 4,02 und 4,30 (je *d*, ²*J* = 11, 2 H, H₂C(19)); 5,68 (*qa*-artiges *m*, H-C(22) von **4a**); 8,02 (*s*, 1 H, H-C(14)). – MS.: 500 (5, *M*⁺, **4b**), 498 (5, *M*⁺, **4a**), 498 (3, 500-Keten), 456 (3, 498-Keten), 416 (52, 500-2 Keten), 414 (39, 498-2 Keten), 317 (10), 314 (17), 231 (9), 219 (25), 85 (16, (CH₃)₂CHCH₂CO⁺), 83 (100, (CH₃)₂C=CHCO⁺), 69 (16), 57 (46, (CH₃)₃C⁺), 55 (40), 43 (98), 41 (33).

9. Herstellung von 19-Hydroxy-kryptojaponol (= 11,19-Dihydroxy-12-methoxy-8,11,13-*abietatrien-7-on*; **7**). Die Lösung von 22 mg **5a/5b** und 25 mg NaOH in 10 ml Methanol wurde unter N₂ 2 Std. gekocht. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Äther/Hexan erhielt man 10 mg **7**, Smp. 132–135°. Nachreinigung mit präp. DC. an Kieselgel (*Merck* Nr. 5554) mit Methylenechlorid/Methanol 50:1 (2mal steigend) und mehrfache Umkristallisation aus Methylenechlorid/Hexan ergab 5 mg reinstes **7**, farblose Prismen, Smp. 163,5–164°¹⁷⁾; Rf 0,35 (SiO₂, Methylenechlorid). – UV. (Methanol): 229 (4,15), 273,5 (3,95), 316 (3,51). UV. (Äther): 264 (4,02), 308 (3,58). – CD. (Dioxan, *c* = 0,053 mg/ml, *d* = 10 mm, RT.): 240 (0), 272 (-1,44), 300 (0), 320 (+0,82), 346 *S* (+0,55), 372 (0). – IR. (CHCl₃): 3495, 2965, 2930, 2865, 1678, 1605, 1471, 1450, 1417, 1358, 1319, 1168, 1128, 1160, 1015, 997, 891, 873. – ¹H-NMR. (200 MHz, CDCl₃): 1,05 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,24 und 1,25 (je *d*, ³*J* = 7, je 3 H, H₃C(16) und H₃C(17)); 1,41 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,85 (br. *d*, ²*J* = 13, 1 H, H_α-C(1)); 2,00 (4 Linien, *X*-Teil, |*J*_{AX} + *J*_{BX}| = 17,5, 1 H, H_β-C(5)); 2,63 (*d* × *d*, ²*J* = 17, ³*J* = 13, 1 H, H_β-C(6)); 2,77 (*d* × *d*, ²*J* = 17, ³*J* = 4,5, 1 H, H_α-C(6)); 3,24 (*qi*, ³*J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,29 (br. *d*, ²*J* = 13, 1 H, H_β-C(1)); 3,63 und 3,83 (je *d*, ²*J* = 11, je 1 H, H₂C(19)); 3,81 (*s*, 3 H, H₃CO-C(12)); 6,11 (*s*, 1 H, HO-C(11)); 7,61 (*s*, 1 H, H-C(14)). – MS.: 346 (69, *M*⁺), 331 (36, *M*⁺ - CH₃), 313 (22, 331-H₂O), 301 (24, 331-CH₂O), 273 (15), 271 (12), 245 (33), 233 (51), 219 (26), 203 (10), 193 (15), 91 (15), 81 (39), 55 (65), 43 (91), 41 (100).

10. Daten vom 3-Oxo-phylloladan-Derivat **10**. Farblose Nadeln, Smp. 156°; [*α*]_D²⁰ = -17,8° (CHCl₃, *c* = 0,44); Rf 0,45 (SiO₂, Benzol/Methanol 19:1). – UV. (Dioxan): 285 (2,53). – CD. (Dioxan, *c* = 0,350 mg/ml, *d* = 5 mm, RT.): 255 (0), 292 (+1,54), 315 (0), 324 (-0,46), 350 (0). – IR. (KBr): 3540, 3005, 2985, 2945, 2910, 2860, 2842, 1730, 1710, 1462, 1450, 1435, 1400, 1388, 1352, 1301, 1250, 1240, 1190, 1173, 1032, 1015, 998, 985, 955, 648. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,12 und 1,14 (je *s*, je 3 H, H₃C(18) und H₃C(20)); 1,99 und 2,11 (je *s*, je 3 H, AcO-C(17) und AcO-C(19)); 3,90 und 4,60 (je *d*, ²*J* = 11,5, je 1 H, H₂C(19)); 4,22 (*s*, 2 H, H₂C(17)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃, ¹H-'off-resonance'-entkoppelt): 13,3 (*qa*, C(20)); 17,5 (*t*, C(6)); 18,5 (*t*, C(11)); 18,6 (*qa*, 2 C, 2 CH₃CO); 18,9 (*qa*, C(18)); 23,6 (*t*, C(2)); 30,8 (*t*, C(12)); 33,1 (*s*, C(10)); 34,3 (*t*, C(14)); 36,4 (*t*, C(7)); 38,6 (*s*, C(8)); 39,5 (*d*, C(13)); 39,6 (*t*, C(1)); 42,6 (*t*, C(15)); 46,0 (*s*, C(4)); 49,6 (*d*, C(5)); 51,0 (*d*, C(9)); 58,8 (*t*, C(19)); 60,1 (*t*, C(17)); 73,3 (*s*, C(16)); 151,7 und

¹⁷⁾ Die Verbindung schmilzt bei 112°; beim weiteren Aufheizen bilden sich feine Nadeln, welche bei 163,5–164° schmelzen.

152,0 (je s. 2 CH₃CO); 189,2 (s, C(3)). – MS.: 420 (1,3, M⁺), 402 (< 1, M⁺ – H₂O), 378 (2, M⁺-Keten), 360 (12, M⁺ – HOAc), 347 (63), 342 (4), 287 (26), 107 (10), 93 (10), 81 (11), 57 (11), 55 (14), 43 (100), 41 (16).

C₂₄H₃₆O₆ (420,52) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,09 H 8,38%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. H. Harvey*, 'Thesaurus Capensis', Vol. I, S. 53 (Tafel 83), Hodges, Smith & Co., Dublin 1859.
- [2] *P. Rüedi, J. M. Schmid & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2164 (1982).
- [3] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 709 (1978).
- [4] *K. Grob, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 871 (1978).
- [5] *M. Uchida, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 225 (1980).
- [6] *S. M. Kupchan, A. Karim & C. Marcks*, *J. Org. Chem.* **34**, 3912 (1969); *idem*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5923 (1968).
- [7] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2219 (1981).
- [8] *T. Kondo, M. Suda & M. Teshima*, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **82**, 1252 (1962).
- [9] *F. Yoshizaki, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2754 (1979).
- [10] *E. Wenkert, J. de Pavia Campello, J. D. McChesney & D. Watts*, *Phytochemistry* **13**, 2545 (1974); *E. Wenkert, J. D. McChesney & D. Watts*, *J. Org. Chem.* **35**, 2422 (1970).
- [11] *T. Matsumoto, Y. Ohsuga, S. Harada & K. Fukui*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 266 (1977).
- [12] *Y. L. Chow & H. Erdtman*, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1305 (1962).
- [13] *R. C. Cambie, L. N. Mander, A. K. Bose & M. S. Manhas*, *Tetrahedron* **20**, 409 (1964).
- [14] *J. R. Hanson, G. Savona & M. Siverns*, *J. Chem. Soc., Perkin I* **1974**, 2001; *J. R. Hanson, M. Siverns, F. Piozzi & G. Savona*, *ibid.* **1976**, 114.
- [15] *D. K. M. Duc, M. Fétizon, S. Lazare, P. K. Grant, M. J. Nicholls, H. T. L. Liao, M. J. Francis, J. Poisson, J.-M. Bernassau, N. F. Roque, P. M. Workulich & E. Wenkert*, *Tetrahedron* **37**, 2371 (1981).
- [16] *E. Fujita, M. Ochiai, I. Ichida, A. Chatterjee & S. K. Desmukh*, *Phytochemistry* **14**, 2249 (1975).
- [17] *P. Witz, H. Herrmann, J. M. Lehn & G. Ourisson*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 1101.
- [18] *C. H. Brieskorn, A. Fuchs, J. B.-son Bredenberg, J. D. McChesney & E. Wenkert*, *J. Org. Chem.* **29**, 2293 (1964).
- [19] *M. Uchida, T. Miyase, F. Yoshizaki, J. H. Bieri, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2227 (1981).
- [20] *W. Karrer*, «Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe», Birkhäuser, Basel 1958; Nr. 1958a (Gemisch!), Nr. 1959, Nr. 1960 (fraglich); *W. Karrer, E. Cherbuliez & C. H. Eugster*, *Ergänzungsband 1*, Birkhäuser, Basel 1977; ergänzte Struktur zu 1959 (unrichtige Stereochemie!); Nr. 3666, Nr. 3676; *W. Karrer, H. Hürlimann & E. Cherbuliez*, *Ergänzungsband 2*, Teil 1, Birkhäuser, Basel 1981; Nr. 1959, 3666.
- [21] *E. Fujita*, 'The Chemistry on Diterpenoids', *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **43**, 290 (1965); **47**, 534 (1969); **52**, 707 (1974); **53**, 341 (1975); **54**, 207 (1976); **55**, 333 (1977); **57**, 270 (1979); **58**, 492 (1980).