

37. Spirocoleone: Synthese und Charakterisierung von vier diastereomeren Spiro (methylcyclopropan)-Substrukturen; Revision der Konfiguration an C(12) und C(15) von Coleon P und Derivaten sowie von Coleon-Z-Derivaten; Röntgenstrukturanalysen von Lanugon J und weiteren Spirocoleonen

von Peter Rüedi, Jean Martin Schmid, Roland Prewo, Jost Hans Bieri und Conrad Hans Eugster
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(16.XII.82)

Spirocoleons: Synthesis and Characterization of Four Diastereomeric Spiro (methylcyclopropane) Substructures; Revision of the Configuration at C(12) and C(15) of Coleon P and Derivatives and Coleon-Z Derivatives; X-Ray Analysis of Lanugon J and of Further Spirocoleons

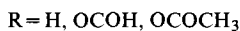
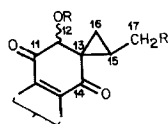
Summary

X-ray analyses show the correctness of the previously published structure of coleon Q (**1**), establish the structure of lanugon J (**4a**), and necessitate a revision of the configuration at C(12) and C(15) in coleon P (**3a**) and its derivatives **3b** and **3c**, and furthermore of the coleon Z derivatives **11a–11d**. Two further diastereomeric spiro(methylcyclopropane) substructures have been generated by photoisomerization of lanugon J (**4a**) and 12-*O*-desacetylcoleon N (**8**); they represent the novel *cis*-type **B** with (12*R*, 13*R*, 15*S*)- and the novel *trans*-type **D** with (12*R*, 13*R*, 15*R*)-configuration (*Scheme 1*). The structures of the photoproducts **5a** ((12*R*, 13*R*, 15*R*)-lanugon J) and **7a** ((12*R*, 13*R*, 15*S*)-lanugon J) were established by X-ray analysis. So far, only two of the eight possible diastereomers of the spiro(methylcyclopropane) substructure **I** have been detected in nature, *i.e.* the *trans*-type **A** with (12*R*, 13*S*, 15*S*)- and the *cis*-type **C** with (12*R*, 13*S*, 15*R*)-configuration. The four diastereomers **A–D**, all possessing (12*R*)-configuration, show very similar properties. However, careful comparison of spectral and chiroptical data allow a differentiation, even in the case of functionalization of H₃C(17). The (12*S*)-counterparts could not yet be prepared.

1. Einleitung. – Spirocoleone wurden 1972 als reaktive Zwischenprodukte postuliert [1] und 1973 erstmals aufgefunden [2] [3]. Heute sind 35 strukturell verschiedene Vertreter bekannt¹⁾. Alle besitzen das modifizierte Abietan-Gerüst mit der Substruktur **I**.

Das schwierige Problem einer korrekten Zuordnung zu einem der acht möglichen Diastereomeren (s. *Schema 1*) wurde bisher mit folgenden Korrelationen

¹⁾ S. Zusammenfassung [4] und neueste Mitteilung [5b].

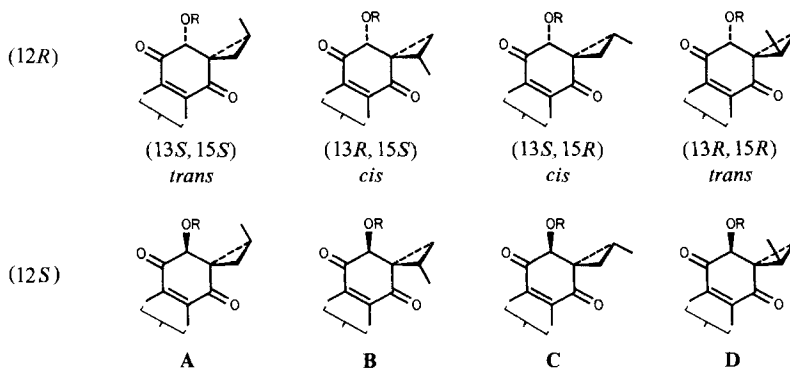


I

und Argumenten gelöst²⁾: a) eingehender spektroskopischer Vergleich mit dem durch Röntgenstrukturanalyse geklärten Barbatusin [2]; b) Nichtberücksichtigung der Typen **B** und **C** (s. *Schema 1*), da sie eine zur CO (14) *cis*-ständige Methylgruppe aufweisen und aufgrund von reaktionsmechanistischen Überlegungen³⁾ als nicht isolierbar betrachtet wurden; c) Konformationsanalysen, bei denen vor allem die Beeinflussung der chemischen Verschiebungen von H₃C (17) und der Cyclopropanprotonen durch die CO (14)-Gruppe berücksichtigt wurden.

Die Coleone G und J [3] und M, N, O, Q und R [6] zeigten im Vergleich mit Barbatusin ausgezeichnete Übereinstimmung der ¹H-NMR.-Spektren im Bereich der Substruktur **I**, sodass ihnen die (12*R*, 13*S*, 15*S*)-Konfiguration (Typus **A**) zugeordnet werden konnte. Hingegen wichen die analogen Spektren von Coleon P und seiner Derivate sowie einiger Coleon-Z-Derivate [6] [8] [10] [11] vom Typus **A** so stark ab, dass wir auf Epimerie an C (12) schlossen. Für Coleon P wurde Struktur **2** aufgestellt [6]. Allerdings lagen keine überzeugenden Argumente gegen den Typus **D** vor, und zudem konnten die durch (D₅)Pyridin induzierten Lösungsmittelleffekte nicht befriedigend gedeutet werden, da entgegen den Erwartungen⁴⁾ nur beim

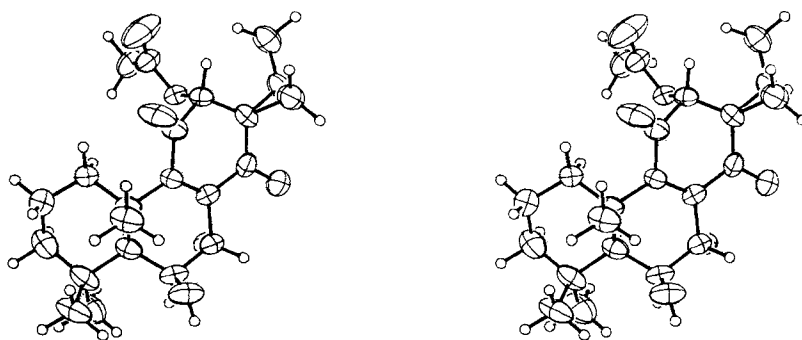
Schema 1

(A–D nach *Schema 2* in [5b])

²⁾ S. z. B. [6–8].

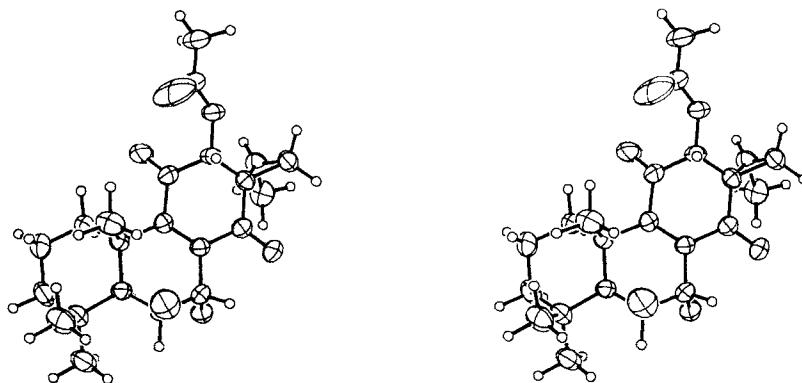
³⁾ In Anlehnung an die Untersuchungen von *Hansen & Schmid* über den Mechanismus der anomalen *Claisen*-Umlagerung, vgl. [9].

⁴⁾ ¹H-NMR.- und CD.-Spektren von Coleon P und Derivaten liessen auf eine andere Konformation von Ring C schliessen; vgl. [6]. Die 1,3-diaxiale Entschirmung von H₃C (17) (δ ca. 1,25 ppm in den (12*R*)-Epimeren bzw. 1,00 ppm in den postulierten (12*S*)-Epimeren) sollte bei der *a*-C(12)-Funktion grösser sein. Somit wäre auch eine wesentliche Entschirmung durch (D₅)Pyridin zu erwarten gewesen.

Fig. 1. Stereozeichnung⁵⁾ von Coleon Q (1)

postulierten 12β -Epimeren eine signifikante paramagnetische Verschiebung von $H_3C(17)$ beobachtet wurde [12].

2. Röntgenstrukturanalysen von Coleon Q, Coleon P und Lanugon J. – Aus diesem Grund und im Zusammenhang mit der Strukturbestimmung von neuen Spirocoleonen aus *Plectranthus lanuginosus* [5 a] wurden Einkristalle von Coleon Q (1) und Coleon P (3 a) röntgenstrukturanalytisch untersucht⁵⁾. Die Strukturen sind in Figur 1 und 2 dargestellt. Sie zeigen, dass Coleon Q die publizierte Struktur 1 besitzt, dass hingegen Coleon P die unerwartete Struktur 3 a mit einer *cis*-Stellung von $H_3C-C(15)$ und $CO(14)$ (Typus C) besitzt. Mit diesem Befund ist eine wesentliche Grundlage unserer Strukturargumente hinfällig geworden, da jetzt alle acht möglichen Diastereomere der Substruktur I auftreten können. Eine weitere Röntgenstrukturanalyse von Lanugon J (s. Fig. 3) zeigte, dass auch hier der Typus C mit 12α -O-Funktion vorliegt⁶⁾.

Fig. 2. Stereozeichnung⁵⁾ von Coleon P (3 a)

⁵⁾ Ausgeführt im Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie (Dr. J.-P. Declercq & Dr. G. Germain), Université de Louvain, Place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgien. J.H.B. dankt den genannten Herren für ihre Hilfe bei der Strukturbestimmung.

⁶⁾ In [5a] und [13] ist diese Struktur vorweggenommen worden.

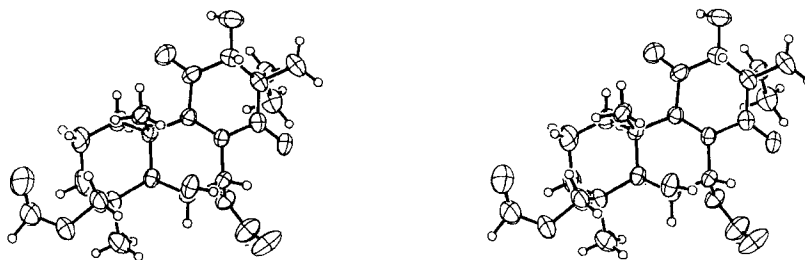


Fig. 3. Stereozeichnung von Lanugon J (4a). Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Nachfolgend werden Partialsynthesen der noch unbekanntenen Typen B und D mit (12*R*)-Konfiguration beschrieben.

3. Photoisomerisierung von Lanugon J (4a); s. Schema 2. – Bestrahlung einer benzolischen Lösung von 4a mit einem Hg-Hochdruckbrenner ($\lambda > 300$ nm) lieferte bereits nach 75 Min. in 78proz. Ausbeute ein Produktgemisch, in dem das Ausgangsmaterial nicht mehr nachzuweisen war. Auftrennung mittels HPLC. (s. Fig. 4a) ergab die Photoprodukte 5a (Smp. 164–165°), 6a (Smp. 148–149°) und 7a (Smp. 151–152°) im Verhältnis 1,6:1:2. Alle drei neuen Verbindungen zeigten dieselben Massenspektren wie Lanugon J (4a). Auch waren in ihren UV-, IR- und NMR-Spektren bezüglich der Ringe A und B sowie des Endion-Systems im Ring C keine Unterschiede feststellbar. Einzig die für die Konfiguration an C(12), C(13)

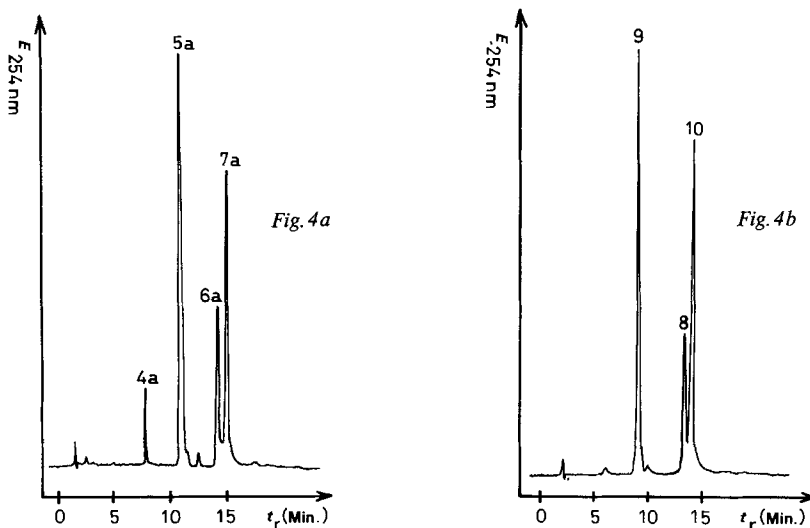


Fig. 4. Hochleistungsflüssigchromatogramme (HPLC.) der Photoisomerisierungsprodukte a) von Lanugon J (4a) und b) von 12-O-Desacetylcoleon N (8) (SI-60, 7 μ ; 22,5 \times 250 mm; Hexan/CHCl₃/CH₃OH 7:5:0,1; 40 bar, 25 ml/Min.)

Schema 2

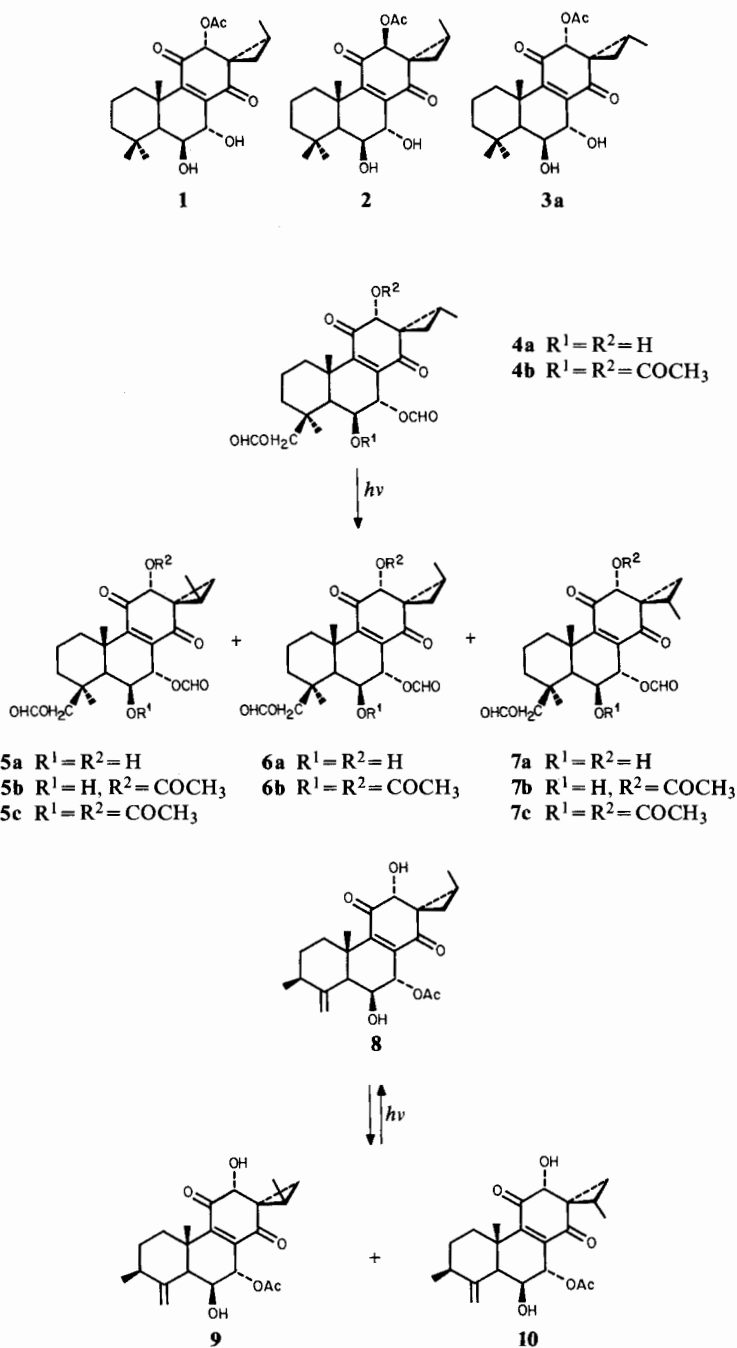


Tabelle 1. Wichtigste physikalische Daten der diastereomeren Spiro(methylcyclopropane) aus Lanugon J (4a)

	4a (12R, 13S, 15R)	5a (12R, 13R, 15R)	6a (12R, 13S, 15S)	7a (12R, 13R, 15S)
Smp.	169–170° (Zers.)	164–165° (Zers.)	148–149° (Zers.)	151–152° (Zers.)
$[\alpha]_D^{25}$ (MeOH) ^{a)}	+ 99,5°	+ 100,0°	+ 181,0°	+ 147,5°
UV. (Äthanol)	235 S (4,00) 244 (4,02)	235 (4,04)	234 (4,01)	235 (4,02)
CD. (MeOH) ^{b)}	340 (– 1,08)	336 (– 0,28)	325 (– 0,52) 383 (+ 0,27)	340 (+ 0,25) 402 (– 0,10)
H _β -C (12) (CDCl ₃)	4,69 (s)	4,41 (s)	4,11 (s)	3,93 (s)
((D ₅)Pyridin)	4,64 (s)	4,39 (s)	4,35 (s)	4,07 (s)
$\Delta\delta^c$	– 0,05	– 0,02	0,24	0,14
H ₃ C (17) (CDCl ₃)	0,89 (d, J = 7)	1,26 (d, J = 6)	1,27 (d, J = 6)	1,27 (d, J = 6)
((D ₅)Pyridin)	1,08 (d, J = 6)	1,16 (d, J = 6)	1,27 (d, J = 6)	0,91 (d, J = 6)
$\Delta\delta^c$	0,19	– 0,10	0,00	– 0,36
C (12) ^{d)}	75,6 (d)	75,3 (d)	77,6 (d)	81,7 (d)
C (15) ^{d)}	20,4 (d)	27,3 (d)	20,8 (d)	25,3 (d)
C (16) ^{d)}	16,9 (t)	21,5 (AB)	26,5 (t)	18,8 (t)
C (17) ^{d)}	11,5 (qa)	13,4 (qa)	13,1 (qa)	11,1 (qa)
$^2J_{C(11),H-C(12)}$	2,1	4,2	4,4	3,8

a) $c = 0,1$.

b) Nur Bereich 300–500 nm.

c) $\Delta\delta = \delta_{(D_5)Pyridin} - \delta_{CDCl_3}$, vgl. [7]; δ in ppm bzgl. TMS (= 0 ppm), J in Hz.d) ^{13}C -NMR.-Spektren in (D₆)Aceton, nur 1H -'off-resonance'-Multiplizität angegeben.

und C (15) massgebenden Signale wiesen deutliche Unterschiede auf; s. *Tabelle 1*. Somit liegen Diastereomere von **4 a** vor. Da sich die Verbindung **6 a** in allen relevanten Spektraldaten (s. *Tab. 1*) als identisch mit Derivaten von Coleon Q zeigte, ordnen wir **6 a** die (12R, 13S, 15S)-Konfiguration zu.

Da mit spektroskopischen Methoden keine sichere Strukturzuordnung für die Hauptprodukte **5 a** und **7 a** möglich war, wurden Röntgenstrukturanalysen ausgeführt (s. *Fig. 5* und *Fig. 6*). Darnach besitzt **5 a** die (12R, 13R, 15R)-Konfiguration (Typus **D** im *Schema 1*) und **7 a** die (12R, 13R, 15S)-Konfiguration (Typus **B**).

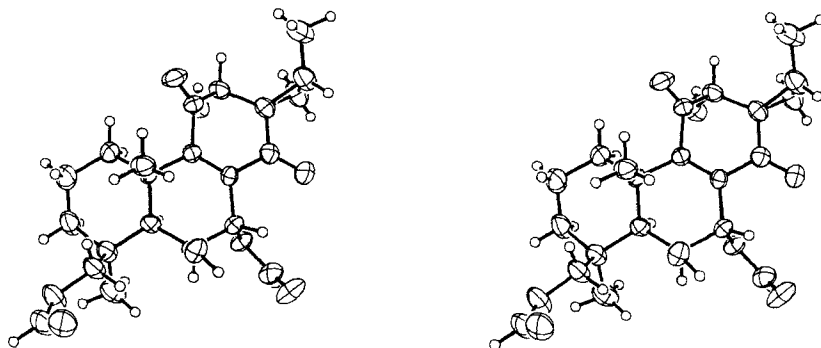


Fig. 5. Stereozeichnung von (12R, 13R, 15R)-Lanugon J (**5a**). Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

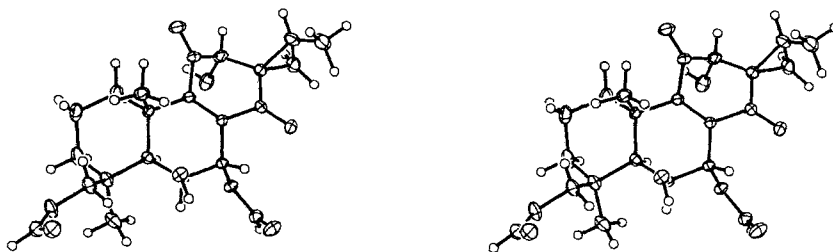


Fig. 6. Stereozeichnung von (12*R*,13*R*,15*S*)-Lanugon *J* (7*a*). Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden entsprechend 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

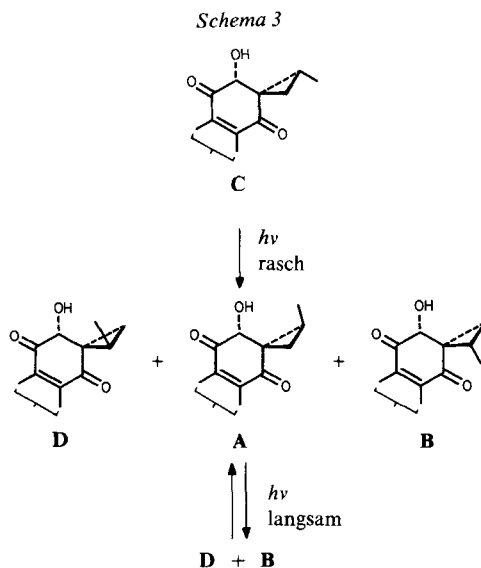
4. Photoisomerisierung von 12-*O*-Desacetylcoleon *N* (8); s. Schema 2. – Zur Absicherung der in Kap. 3 erhaltenen Ergebnisse haben wir **8** [7] einer analogen Photoreaktion unterworfen. Sie verlief viel langsamer als an **4a**. Erst nach 8 Std. wurde ein photostationärer Zustand erreicht. Nach HPLC.-Trennung (s. Fig. 4*b*) wurden neben **8** die Hauptprodukte **9** und **10** (Verhältnis 1:5:4, total 13%) erhalten. Sie wiesen im Bereich der Substruktur **1** nahezu identische spektrale Charakteristika wie die aus **4a** hergestellten Verbindungen auf; s. Tabelle 2. Das Ausgangsmaterial **8** verhielt sich spektroskopisch wie **6a**. Die physikalischen Daten von **9** und **10** konnten zu **5a** bzw. **7a** in Parallele gesetzt werden, sodass sich die (12*R*,13*R*,15*R*)-Konfiguration für **9** und die (12*R*,13*R*,15*S*)-Konfiguration für **10** ergab.

Tabelle 2. Vergleich der wichtigsten Spektraldaten der diastereomeren Spiro(methylcyclopropane) aus 12-*O*-Desacetylcoleon *N* (8)

	8 (12 <i>R</i> ,13 <i>S</i> ,15 <i>S</i>)	9 (12 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,15 <i>R</i>)	10 (12 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,15 <i>S</i>)
CD. (MeOH) ^a)	326 (–0,38) 382 (+0,32)	ca. 420 br. (ca. –0,2)	ca. 350 br. (+0,20) ca. 415 br. (–0,13)
H _β -C (12) (CDCl ₃)	4,16 (s)	4,47 (s)	4,06 (s)
((D ₅)Pyridin)	4,35 (s)	4,44 (s)	4,10 (s)
Δδ ^a)	0,19	–0,03	0,04
H ₃ C (17) (CDCl ₃)	1,28 (d, <i>J</i> =6)	1,28 (d, <i>J</i> =6,5)	1,21 (d, <i>J</i> =6,5)
((D ₅)Pyridin)	1,27 (d, <i>J</i> =6)	1,14 (d, <i>J</i> =6)	0,91 (d, <i>J</i> =6)
Δδ ^a)	–0,01	–0,14	–0,30

^a) S. Tabelle 1.

5. Schlussfolgerungen und Interpretation der Daten. – Die Coleon-P-Derivate (Typus C) sind photolabiler als das untersuchte Coleon-N-Derivat (Typus A). Erstere reagieren schnell und vollständig zu den drei anderen (12*R*)-Diastereomeren (s. Schema 3). Das in der Photoisomerisierung von **8** intermediär gebildete Spirocoleon vom Typus C kann daher unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht aufgefunden werden, da es unmittelbar zu den Typen B und D weiter-



reagiert (s. *Schema 3*). Dieser Befund muss, zusammen mit den relativen Mengen, die bei der Photoisomerisierung von **8** gebildet werden, als unabhängiger Beweis für die Struktur von **6a** gewertet werden.

Bisher konnten keine Isomeren aufgefunden werden, deren Spektraldaten auf eine 12 β -O-Funktion schliessen lassen. Ihre Synthese muss weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

Die eingehende spektroskopische Charakterisierung der Typen A–D mit (12*R*)-Konfiguration (s. *Tab. 1–3* sowie *Exper. Teil* für ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR.-Spektren) erlaubt die folgenden Schlussfolgerungen⁷⁾:

Tabelle 3. Vergleich der wichtigsten Spektraldaten von diastereomeren, 12 α -O-acetylierten Spiro(methylcyclopropanen)

	1 (12 <i>R</i> ,13 <i>S</i> ,15 <i>S</i>)	3a (12 <i>R</i> ,13 <i>S</i> ,15 <i>R</i>)	4b (12 <i>R</i> ,13 <i>S</i> ,15 <i>R</i>)	5c (12 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,15 <i>R</i>)	6b (12 <i>R</i> ,13 <i>S</i> ,15 <i>S</i>)	7c (12 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,15 <i>S</i>)
CD. (MeOH) ^{a)}	325 (–0,55) 380 (+0,43)	332 (–1,57)	338 (–1,28)	335 (–0,63)	326 (–0,70) ca. 335 br.	ca. 335 br. (–0,14) 385 (+0,14)
H β -C(12) (CDCl ₃)	4,93 (s)	5,61 (s)	5,47 (s)	5,05 (s)	4,86 (s)	4,64 (s)
((D ₅)Pyridin)	5,28 (s)	5,76 (s)	5,99 (s)	5,32 (s)	5,27 (s)	5,01 (s)
$\Delta\delta^a$	0,35	0,15	0,52	0,27	0,41	0,37
H ₃ C(17) (CDCl ₃)	1,13 (d, <i>J</i> =6)	1,03 (d, <i>J</i> =6)	1,00 (d, <i>J</i> =6)	1,29 (d, <i>J</i> =6)	1,12 (d, <i>J</i> =6)	1,04 (d, <i>J</i> =6)
((D ₅)Pyridin)	1,01 (d, <i>J</i> =6)	1,08 (d, <i>J</i> =6)	1,03 (d, <i>J</i> =6)	1,08 (d, <i>J</i> =6)	0,99 (d, <i>J</i> =6)	0,85 (d, <i>J</i> =6)
$\Delta\delta^a$	–0,12	–0,05	0,03	–0,21	–0,13	–0,19

^{a)} S. *Tabelle 1*.

⁷⁾ Unter Einbeziehung von Daten aus früheren Mitteilungen dieser Reihe. Selbstverständlich sind alle Argumente solange als vorläufig zu bezeichnen, bis auch die Daten der 12 β -O-Derivate der Typen A–D vorliegen!

a) *Spirocoleone mit freier 12 α -Hydroxygruppe*. Im Bereich von 300–500 nm lassen CD.-Spektren charakteristische Unterschiede erkennen (s. Fig. 7), sodass sie als Argument für die Konfiguration am Cyclopropanring benutzt werden können.

Nur in den Coleon-P-Derivaten (Typus C mit (12*R*, 13*S*, 15*R*)-Konfiguration) absorbieren H β -C(12) bei sehr tiefem (*ca.* 4,7 ppm) und H $_3$ C(17) bei hohem Feld (*ca.* 1,0 ppm). Im ASIS.-Experiment mit Pyridin wird letztere paramagnetisch verschoben ($\Delta\delta$ *ca.* 0,2 ppm).

In den Typen A, B und D absorbiert H $_3$ C(17) bei tiefem Feld (*ca.* 1,25 ppm). Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens mit (D $_5$)Pyridin ist eine Differenzierung jedoch möglich: kaum eine Beeinflussung bei Typus A, mässige Verschiebung mit $\Delta\delta$ *ca.* –0,1 ppm bei Typus D und kräftige diamagnetische Verschiebung von *ca.* –0,3 ppm beim Typus B.

Die 13 C-NMR.-Spektren sind für die verschiedenen Typen je paarweise gleichartig: in den *trans*-Verbindungen (Typen A und D) absorbieren C(16) und C(17)

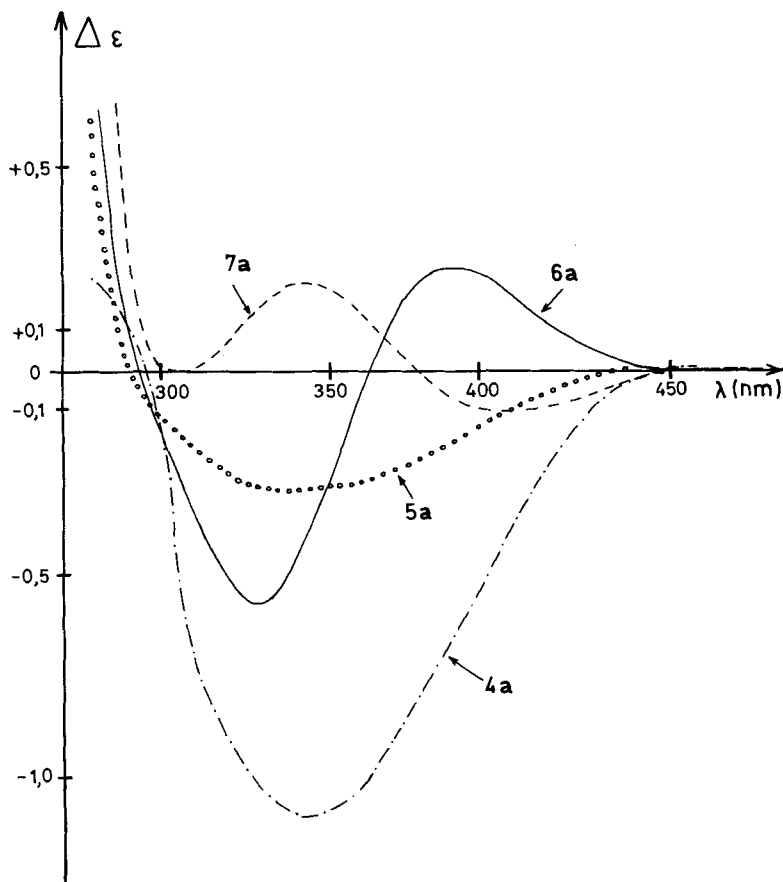


Fig. 7. Vergleich der CD.-Spektren (CH $_3$ OH) der Diastereomeren 4a (— · — · —), 5a (○○○○), 6a (—) und 7a (---) mit freier HO-C(12) im Bereich von 300–500 nm

bei tieferem Feld als in den *cis*-Verbindungen (Typen **B** und **C**), während C(15) in den Typen **A** und **C** gegenüber **B** und **D** um *ca.* 6 ppm diamagnetisch verschoben ist. Auffallend ist die starke paramagnetische Verschiebung von C(12) (81,7 ppm) im Typus **B**. Ob sie diagnostisch von Wert ist, kann erst nach Vorliegen der Daten von Spirocoleonen mit (12*S*)-Konfiguration entschieden werden. Bei den Typen **A** und **C** liegt das Signal für C(12) im engen Bereich von 75–77 ppm.

Die Grösse der $^2J(\text{C}(11), \text{H}-\text{C}(12))$ -Kopplung in ^1H -gekoppelten Spektren (s. *Tab. 1* und *Exper. Teil*) gibt offensichtlich nur Aufschluss über die Konformation von Ring C und kann noch nicht als Argument für die Strukturzuordnung herangezogen werden.

b) *Spirocoleone mit acetylierter 12 α -Hydroxygruppe*. Durch den Wegfall der freien Hydroxygruppe sind die ASIS.-Experimente an Coleon Q (**1**), Coleon P (**3a**) und der *O*-Acetylverbindungen **4b**, **5c**, **6b** und **7c** (s. *Tab. 3*) weniger aussagekräftig geworden. Trotzdem können auch hier die Coleon-P-Derivate (Typus **C**) aufgrund

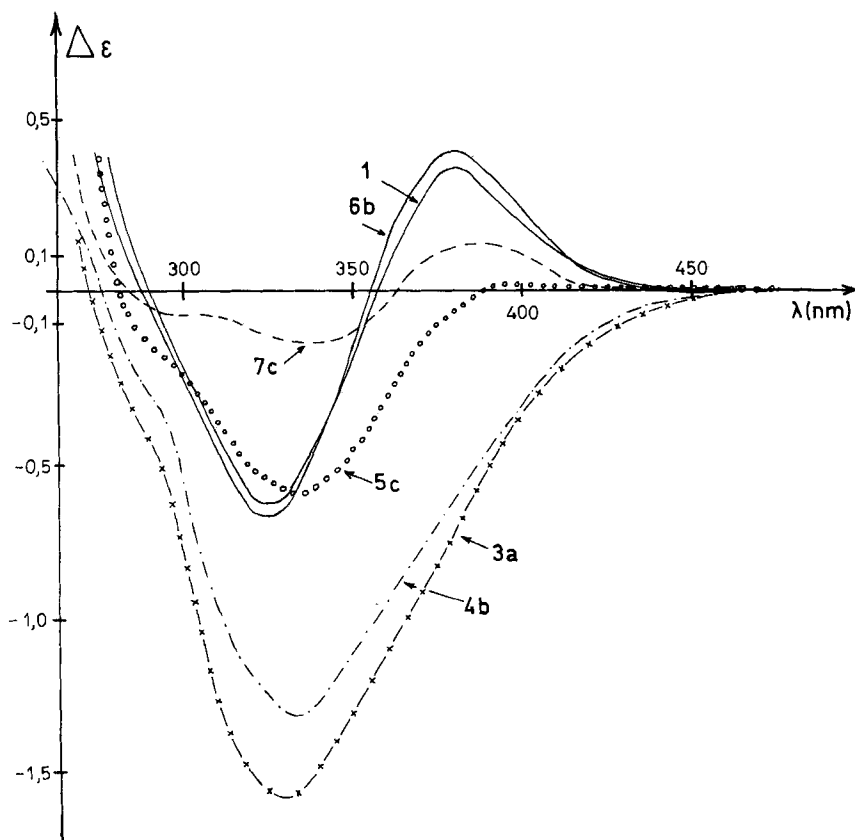


Fig. 8. Vergleich der CD.-Spektren (CH_3OH) der Diastereomeren **1** (—), **3a** (x-x-), **4b** (-·-·-), **5c** (○○○○), **6b** (—) und **7c** (---) mit $\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}(12)$ im Bereich von 300–500 nm

der starken paramagnetischen Verschiebung von H_{β} -C(12) einwandfrei identifiziert werden.

Die besten Zuordnungshilfen bieten die CD.-Spektren im Bereich von 300–500 nm (s. Fig. 8). Da sie fast deckungsgleich mit denen der Verbindungen mit freier HO-C(12) verlaufen (vgl. Fig. 7), kann, ausser im Fall der (12*R*, 13*R*, 15*S*)-Konfiguration (Typus **B**, 7c), wo eine Umkehr des Vorzeichens beobachtet wird, auf die Konfiguration am Cyclopropanring geschlossen werden. Zudem erlauben die Lage der Extrema und deren Grösse zusammen mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten Schlüsse auf die Konfiguration.

c) *Relative Stabilität der cis-Isomeren (Typus B und C)*. Der wesentliche Unterschied zwischen unseren Cyclohexendionspiro(methylcyclopropanen) und den Zwischenprodukten der anormalen *Claisen*-Umlagerung [9] besteht darin, dass in den Dienonen nur ein einziges sp^3 -C-Atom, in den Spirocoleonen jedoch zwei sp^3 -C-Atome enthalten sind. An und für sich könnte das labile *ortho*-8,11-Dien-14-on durch Enolisierung von C(11)=O entstehen. Weshalb dies nicht ohne weiteres eintritt, bedarf weiterer Untersuchungen⁸⁾.

d) *Zum Mechanismus der Photoisomerisierung*. Anders als Barbatusin, welches photochemisch leicht eine intramolekulare γ -H-Verschiebung von C(1) nach C(11) unter Bildung einer Cyclobutanverbindung eingeht [14] (*Norrish*-Typ II), ist der Hauptreaktionsweg bei unseren Spirocoleonen eine Isomerisierung von Ring D⁹⁾. Dabei wird die höchstsubstituierte Cyclopropanbindung homolysiert. Nach Rekombination bilden sich die verschiedenen Diastereomeren. Über ähnliche photochemische *cis/trans*-Isomerisierungen an substituierten Spirocyclopropanen und Cyclopropylketonen s. [15–17]. Dabei sind sterische Faktoren massgebend, ob das Diradikal in seiner ursprünglichen Konformation (und Konfiguration) rekombinieren kann. Liegt im Übergangszustand eine ekliptische Anordnung der Substituenten vor, tritt die Rekombination erst nach einer Konformationsänderung ein [17]. Offenbar ist dies bei der Photoisomerisierung von Lanugon J (**4a**) der Fall, während bei 12-*O*-Desacetylcoleon N (**8**) ein sterisch günstigerer angeregter Zustand durchlaufen wird.

6. Strukturrevisionen. – Aufgrund der in den *Kap. 1–4* erbrachten Resultate haben wir alle von uns veröffentlichten Strukturen von Spirocoleonen kritisch überprüft. Dabei erwiesen sich sämtliche Verbindungen mit publizierter (12*R*, 13*S*, 15*S*)-Konfiguration (Typus **A**; Coleone G, J, M, N, O, Q, R, Y und Derivate sowie Coleon Z) als richtig interpretiert. Hingegen müssen die Strukturen der 12 β -*O*-Epimeren revidiert werden. Sie gehören zum Typus **C** mit (12*R*, 13*S*, 15*R*)-Konfiguration. Es betrifft dies Coleon P (**3a**) aus *Plectranthus caninus* [6], 7-*O*-Acetyl-19-acetoxy-12-*O*-desacetylcoleon P (**3b**)¹⁰⁾ aus *Solenostemon sylvaticus* [8], 6-*O*-Acetyl-17-acetoxy-12-*O*-desacetylcoleon P (**3c**)¹¹⁾ aus *S. sylvaticus* und *Coleus garckeianus* [8] sowie die folgenden Coleon-Z-Derivate, die sich nun als (15*R*)-

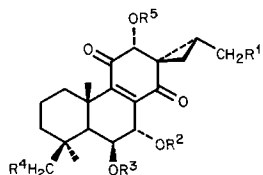
⁸⁾ Auf eine eingehendere Interpretation der unter c) erwähnten Unterschiede soll später eingegangen werden.

⁹⁾ Unter den isolierten Verbindungen stellten wir keine Cyclobutane fest.

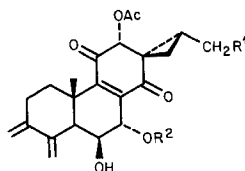
¹⁰⁾ Verbindung **3e** in [8].

¹¹⁾ Verbindung **7** in [8]. In [10] provisorisch als «Syl-A» (I) bezeichnet.

Schema 4



- 3a $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H, R^5 = COCH_3$ Coleon P
 3b $R^1 = R^3 = R^5 = H, R^2 = COCH_3, R^4 = OCOCH_3$
 3c $R^1 = OCOCH_3, R^2 = R^4 = R^5 = H, R^3 = COCH_3$



- 11a $R^1 = H, R^2 = COCH_3$
 11b $R^1 = H, R^2 = CHO$
 11c $R^1 = OCOCH_3, R^2 = COCH_3$
 11d $R^1 = OCHO, R^2 = COCH_3$

Epimere von Coleon Z erwiesen haben¹²⁾: 12-*O*-Acetylcoleon Z (**11a**¹³⁾), 12-*O*-Acetyl-7-*O*-formyl-7-*O*-desacetylcoleon Z (**11b**¹⁴⁾), 12-*O*-Acetyl-17-acetoxycoleon Z (**11c**¹⁵⁾) und 12-*O*-Acetyl-17-formyloxycoleon Z (**11d**¹⁵⁾), alle isoliert aus *S. monostachys* [10] [11]. Die in *Schema 4* gegebenen Strukturen **3** und **11** entsprechen den neuesten Ergebnissen und ersetzen die früher veröffentlichten. Daraus folgt überraschend, dass von den acht möglichen Diastereomeren der Substruktur **I** erst zwei in der Natur aufgefunden worden sind. Von den 35 bisher bekannt gewordenen Spirocoleonen besitzen 24 die (12*R*, 13*S*, 15*S*)- und 11 die (12*R*, 13*S*, 15*R*)-Substruktur.

7. Diffraktometerdaten, Strukturanalysen und Verfeinerungen⁵⁾¹⁶⁾. – Die röntgenographischen Daten sind in *Tabelle 4* zusammengefasst; für Atomkoordinaten und thermische Parameter s. *Tabellen 5*⁵⁾, *6*⁵⁾ und *7–9*¹⁶⁾. Für die Bezifferung der Atome wird die gebräuchliche Abietannumerierung verwendet; vgl. auch **I**.

Die Intensitätsmessungen wurden auf einem *Nicolet-R3*-Vierkreisdiffraktometer für Lanugon J (**4a**) und die Photoprodukte **5a** und **7a** bzw. auf einem *Syntex-P2₁*-Vierkreisdiffraktometer für die Coleone Q (**1**) und P (**3a**) mit MoK_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator) im ω -scan-Modus durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst.

Bei Lanugon J (**4a**) und den Photoprodukten **5a** und **7a** wurden die H-Atome nach anisotroper Verfeinerung der übrigen Atome durch Differenzelektronendichteberechnung lokalisiert und in der weiteren geblockten Kaskadenverfeinerung mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren variiert. Auch bei Coleon Q (**1**) und P (**3a**) gelang es, alle H-Atome jeweils bis auf eines bzw. zwei zu lokalisieren, jedoch wurde ihre Stellung dann berechnet, soweit sie an C-Atome gebunden sind, und mit einem gemeinsamen, isotropen Temperaturfaktor in der letzten Verfeinerung mit ungeblockter Matrix genauso verschoben wie das jeweilige Atom, an das sie gebunden sind. Die Ortskoordinaten des H-Atoms an O(6) wurden in **I** frei verfeinert. Die übrigen Hydroxy-H-Atome wurden weggelassen. Bei keiner der Röntgenstrukturanalysen wurde eine absolute Konfigurationsbestimmung durchgeführt.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit sowie den analytischen Abteilungen unseres Instituts für IR-, 200-MHz-¹H-NMR- und Massenspektren.

¹²⁾ Coleon Z aus *S. sylvaticus* und *C. garckeianus* [8] ist korrekt formuliert.

¹³⁾ Verbindung **7** in [11]; in [10] provisorisch als «Mon-A» (IVb) bezeichnet.

¹⁴⁾ Verbindung **8** in [11]; in [10] provisorisch als «Mon-B» (IVc) bezeichnet.

¹⁵⁾ Verbindungen **9a/9b** in [11]; in [10] provisorisch als «Mon-C» (IVd) bezeichnet.

¹⁶⁾ Ausgeführt von R.P. und J.H.B. am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich. Weitergehende Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen (Bindungslängen, Bindungswinkel etc.) können bei J.H.B. eingeholt werden.

Tabelle 4. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen der Spiroverbindungen 1, 3a, 4a, 5a und 7a

	Coleon Q (1) ⁵	Coleon P (3a) ⁵	Lanugon J (4a)	(12R, 13R, 15R)- Lanugon J (5a)	(12R, 13R, 15S)- Lanugon J (7a)
Kristallisiert aus	CHCl ₃	Hexan/CH ₂ Cl ₂	Aceton/Diisopropyl- äther	Äther/CHCl ₃ /Hexan	Diisopropyläther/ CHCl ₃ /Hexan
Kristalltemperatur (ca.)	18°	18°	22°	22°	-140°
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	P2 ₁	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter					
Zahl der hierfür zentrierten					
Reflexe	15	15	25	25	144
im Bereich	15° < 2θ < 25°	15° < 2θ < 25°	16° < 2θ < 26°	17° < 2θ < 25°	38° < 2θ < 43°
a	7,612(4)Å	11,233(7)Å	13,155(3)Å	7,923(1)Å	7,332(1)Å
b	8,110(3)Å	14,965(14)Å	7,462(2)Å	7,660(1)Å	14,522(1)Å
c	33,820(15)Å	6,151(2)Å	12,232(2)Å	17,561(2)Å	19,684(2)Å
β	(90°)	95,00(4)°	117,87(2)°	98,37(1)°	(90°)
Z	4	2	2	2	4
Datensammlung					
2θ (max.)	47°	47°	50°	50°	70°
Zahl der symmetrieunabhängigen					
Reflexe	1829	1588	2018	2014	5147
Verfeinerung					
Zahl der verwendeten Reflexe	1318	1311	2018	2014	5147
Kriterium hierfür	I > 2,5σ(I)	I > 2,5σ(I)	-	-	-
Zahl der Variablen	257	253	382	382	383
Blockung (Variablen/Block, ca.)	ungeblockt	ungeblockt	100	100	100
Gewichtsschema	1,59/(σ ² (F) + 0,0013 F ²)	0,405/(σ ² (F) + 0,008 F ²)	(σ ² (F) + 0,0005 F ²) ⁻¹	(σ ² (F) + 0,00025 F ²) ⁻¹	(σ ² (F) + 0,0006 F ²) ⁻¹
R	0,058	0,046	0,058	0,059	0,066
verwendetes Programmsystem	[18]	[18]	[19]	[19]	[19]

Tabelle 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter (in Å²) von 1^a)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0,7718(10)	0,4554(8)	0,3505(2)	0,068(5)	0,061(4)	0,040(3)	0,000(3)	-0,003(3)	-0,016(5)
C(2)	0,8738(13)	0,6103(10)	0,3598(2)	0,091(6)	0,082(6)	0,061(4)	0,007(4)	0,000(5)	-0,028(6)
C(3)	0,8147(13)	0,6881(10)	0,3988(2)	0,098(7)	0,062(5)	0,086(6)	-0,007(5)	-0,013(5)	-0,020(6)
C(4)	0,8148(11)	0,5736(10)	0,4352(2)	0,074(6)	0,055(5)	0,074(5)	-0,026(4)	-0,015(5)	-0,005(5)
C(5)	0,7183(9)	0,4120(9)	0,4228(2)	0,042(4)	0,060(5)	0,047(4)	-0,016(4)	0,000(3)	0,000(4)
C(6)	0,6794(9)	0,2896(10)	0,4559(2)	0,059(4)	0,070(5)	0,031(3)	-0,001(4)	-0,008(3)	0,008(5)
O(6)	0,8275(7)	0,1915(7)	0,4657(1)	0,074(4)	0,095(4)	0,049(3)	-0,006(3)	-0,022(3)	0,019(4)
C(7)	0,5298(10)	0,1785(9)	0,4441(2)	0,060(4)	0,061(5)	0,036(3)	0,003(3)	-0,002(3)	-0,007(5)
O(7)	0,3670(6)	0,2638(7)	0,4522(1)	0,055(3)	0,107(4)	0,047(3)	-0,013(3)	0,013(2)	0,002(4)
C(8)	0,5326(8)	0,1298(8)	0,4006(2)	0,040(3)	0,051(4)	0,034(3)	0,003(3)	0,001(3)	0,006(4)
C(9)	0,6528(8)	0,1909(8)	0,3745(2)	0,035(3)	0,046(4)	0,037(3)	-0,008(3)	0,000(3)	-0,002(4)
C(10)	0,7830(8)	0,3265(9)	0,3842(2)	0,029(3)	0,066(4)	0,042(3)	-0,006(3)	-0,002(3)	-0,001(4)
C(11)	0,6535(8)	0,1191(8)	0,3336(2)	0,041(4)	0,055(4)	0,042(3)	-0,010(3)	0,005(3)	0,002(4)
O(11)	0,7829(6)	0,1029(8)	0,3148(1)	0,044(3)	0,128(5)	0,059(3)	-0,051(3)	0,015(3)	-0,006(4)
C(12)	0,4769(8)	0,0603(8)	0,3185(2)	0,042(4)	0,051(4)	0,034(3)	-0,008(3)	0,001(3)	0,003(4)
O(12)	0,3684(6)	0,2078(5)	0,3148(1)	0,055(3)	0,050(3)	0,035(2)	0,003(2)	-0,005(2)	-0,002(3)
C(13)	0,3867(10)	-0,0471(8)	0,3471(2)	0,045(4)	0,041(4)	0,052(4)	-0,010(3)	-0,005(3)	-0,001(4)
C(14)	0,4000(9)	0,0059(9)	0,3884(2)	0,047(4)	0,047(4)	0,047(4)	0,012(3)	0,003(3)	-0,004(4)
O(14)	0,3020(7)	-0,0510(7)	0,4147(1)	0,081(4)	0,081(3)	0,056(3)	0,010(3)	0,005(3)	-0,030(4)
C(15)	0,2231(9)	-0,1371(9)	0,3344(2)	0,044(4)	0,054(4)	0,067(4)	-0,007(4)	-0,009(4)	-0,012(4)
C(16)	0,3846(11)	-0,2332(9)	0,3406(2)	0,069(5)	0,057(5)	0,062(4)	-0,005(4)	-0,011(4)	0,001(5)
C(17)	0,1475(10)	-0,1175(11)	0,2943(2)	0,050(4)	0,072(5)	0,082(5)	-0,009(4)	-0,016(4)	-0,009(5)
C(18)	0,7115(13)	0,2332(9)	0,4690(3)	0,101(7)	0,080(6)	0,097(6)	0,039(6)	0,005(6)	-0,002(7)
C(19)	1,0059(12)	0,5487(13)	0,4509(2)	0,072(6)	0,102(8)	0,076(5)	-0,035(5)	-0,018(5)	-0,013(7)
C(20)	0,9688(9)	0,2500(11)	0,3856(2)	0,039(4)	0,090(7)	0,063(4)	-0,020(4)	-0,001(4)	0,005(5)
C(21)	0,3551(10)	0,2792(10)	0,2792(2)	0,070(5)	0,073(5)	0,040(4)	0,009(4)	0,003(4)	-0,009(5)
O(21)	0,4328(10)	0,2308(9)	0,2511(2)	0,169(8)	0,130(6)	0,062(3)	0,020(4)	0,046(4)	0,046(6)
C(22)	0,2269(11)	0,4179(10)	0,2806(2)	0,090(6)	0,066(5)	0,068(4)	0,027(4)	-0,018(5)	0,007(6)

^a) Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form:

$$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}).$$

Tabelle 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter (in Å²) von 3a^a)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0,3049(4)	0,0443	0,3109(9)	0,042(3)	0,045(3)	0,063(3)	0,013(2)	-0,003(2)	-0,005(2)
C(2)	0,1830(5)	0,0099(6)	0,2147(11)	0,053(3)	0,056(4)	0,085(4)	0,015(3)	0,000(3)	-0,015(3)
C(3)	0,0953(5)	0,0877(5)	0,1806(9)	0,037(2)	0,072(4)	0,067(3)	0,002(3)	-0,005(2)	-0,009(2)
C(4)	0,1376(4)	0,1620(5)	0,0370(8)	0,038(3)	0,056(3)	0,048(3)	0,002(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
C(5)	0,2672(4)	0,1901(5)	0,1294(8)	0,039(2)	0,037(3)	0,042(2)	0,001(2)	-0,003(2)	0,005(2)
C(6)	0,3158(5)	0,2723(5)	0,0272(9)	0,046(3)	0,042(3)	0,076(4)	0,023(3)	-0,008(2)	-0,001(2)
O(6)	0,3605(4)	0,2533(5)	-0,1780(7)	0,081(3)	0,098(4)	0,059(2)	0,036(2)	-0,001(2)	-0,010(3)
C(7)	0,4149(5)	0,3106(5)	0,1841(9)	0,045(3)	0,035(2)	0,073(3)	0,015(2)	0,000(2)	-0,003(2)
O(7)	0,3628(3)	0,3529(5)	0,3652(8)	0,045(2)	0,040(2)	0,128(4)	-0,019(2)	0,008(2)	0,007(2)
C(8)	0,5009(4)	0,2413(5)	0,2731(7)	0,037(2)	0,035(3)	0,039(2)	0,003(2)	0,006(2)	0,004(2)
C(9)	0,4750(4)	0,1529(5)	0,2711(7)	0,037(2)	0,039(3)	0,034(2)	0,002(2)	0,006(2)	-0,002(2)
C(10)	0,3591(4)	0,1132(5)	0,1631(7)	0,036(2)	0,036(2)	0,041(2)	-0,000(2)	-0,004(2)	0,003(2)
C(11)	0,5708(4)	0,0916(5)	0,3669(8)	0,046(3)	0,033(3)	0,050(3)	0,006(2)	-0,002(2)	0,002(2)
O(11)	0,5521(3)	0,0231(5)	0,4620(9)	0,048(2)	0,058(3)	0,136(4)	0,049(3)	-0,005(2)	0,003(2)
C(12)	0,6889(4)	0,1226(5)	0,3459(7)	0,040(2)	0,036(3)	0,045(2)	0,001(2)	-0,001(2)	0,011(2)
O(12)	0,7827(3)	0,0629(4)	0,4528(6)	0,047(2)	0,038(2)	0,069(2)	-0,005(2)	-0,007(2)	0,013(2)
C(13)	0,7115(4)	0,2135(5)	0,4540(7)	0,037(2)	0,043(3)	0,037(2)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,001(2)
C(14)	0,6170(4)	0,2771(5)	0,3714(8)	0,045(3)	0,037(3)	0,042(2)	-0,002(2)	0,005(2)	0,001(2)
O(14)	0,6328(3)	0,3577(4)	0,3806(6)	0,057(2)	0,033(2)	0,076(2)	-0,005(2)	-0,008(2)	-0,005(2)
C(15)	0,5050(4)	0,2172(5)	0,4967(8)	0,049(3)	0,059(3)	0,039(2)	0,002(2)	-0,007(2)	0,001(3)
C(16)	0,8329(4)	0,2493(5)	0,5281(8)	0,036(2)	0,050(3)	0,058(3)	-0,006(2)	0,004(2)	-0,000(2)
C(17)	0,6987(6)	0,2813(6)	0,8467(9)	0,071(3)	0,065(4)	0,045(3)	-0,011(3)	0,003(3)	-0,002(3)
C(18)	0,0528(5)	0,2410(6)	0,0596(11)	0,046(3)	0,069(4)	0,079(4)	-0,007(3)	-0,012(3)	0,011(3)
C(19)	0,1260(5)	0,1339(6)	-0,2037(9)	0,062(3)	0,086(5)	0,048(3)	-0,006(3)	-0,013(2)	0,005(3)
C(20)	0,3981(5)	0,0649(6)	-0,0430(9)	0,060(3)	0,072(4)	0,052(3)	-0,019(3)	-0,001(3)	0,017(3)
C(21)	0,8046(5)	-0,0132(5)	0,3513(12)	0,056(3)	0,038(3)	0,102(5)	-0,010(3)	0,001(3)	0,009(3)
O(21)	0,7578(8)	-0,0298(5)	0,1750(10)	0,192(7)	0,067(4)	0,113(4)	-0,045(4)	-0,036(4)	0,050(4)
C(22)	0,8881(6)	-0,0697(6)	0,4843(13)	0,064(4)	0,047(4)	0,138(6)	0,015(4)	0,022(4)	0,021(3)

^a) Exponent des anisotropen Temperaturfaktors, s. Fussnote a) in Tab. 5.

Tabelle 7. Atomkoordinaten und thermische Parameter (in Å²) von 4a^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0,4188(2)	0,6023(5)	0,4313(3)	0,031(1)	0,069(2)	0,056(1)	0,008(1)	0,021(1)	0,003(1)
C(2)	0,4238(3)	0,6589(6)	0,3152(3)	0,038(1)	0,115(2)	0,071(2)	0,017(2)	0,036(1)	0,012(1)
C(3)	0,3317(3)	0,5664(6)	0,2018(3)	0,076(2)	0,097(2)	0,069(1)	-0,003(2)	0,059(1)	0,004(2)
C(4)	0,2093(3)	0,6005(5)	0,1826(3)	0,050(1)	0,079(2)	0,040(1)	-0,009(1)	0,029(1)	-0,012(1)
C(5)	0,2089(2)	0,5577(4)	0,3075(3)	0,037(1)	0,031(1)	0,046(1)	0,000(1)	0,025(1)	0,001(1)
C(6)	0,0905(2)	0,5551(4)	0,3031(3)	0,032(1)	0,033(1)	0,035(1)	-0,005(1)	0,015(1)	-0,005(1)
O(6)	0,0521(2)	0,7296(3)	0,3064(2)	0,039(1)	0,043(1)	0,066(1)	0,012(1)	0,031(1)	0,005(1)
C(7)	0,0980(2)	0,4431(4)	0,4099(3)	0,030(1)	0,031(1)	0,043(1)	-0,003(1)	0,020(1)	-0,002(1)
O(7)	0,0996(2)	0,2542(3)	0,3796(2)	0,043(1)	0,035(1)	0,061(1)	-0,005(1)	0,025(1)	-0,003(1)
C(8)	0,2047(2)	0,4742(4)	0,5309(2)	0,032(1)	0,034(1)	0,039(1)	0,005(1)	0,019(1)	0,003(1)
C(9)	0,2949(2)	0,5694(4)	0,5384(3)	0,033(1)	0,036(1)	0,039(1)	0,003(1)	0,017(1)	0,001(1)
C(10)	0,3023(2)	0,6485(4)	0,4262(2)	0,033(1)	0,035(1)	0,038(1)	0,005(1)	0,017(1)	-0,000(1)
C(11)	0,3907(2)	0,6088(4)	0,6666(3)	0,032(1)	0,047(2)	0,045(1)	0,006(1)	0,008(1)	-0,007(1)
O(11)	0,4863(2)	0,6488(5)	0,6879(2)	0,050(1)	0,158(2)	0,051(1)	0,008(1)	0,010(1)	-0,039(1)
C(12)	0,3608(3)	0,5970(5)	0,7700(3)	0,055(1)	0,044(2)	0,038(1)	-0,003(1)	0,014(1)	0,001(1)
O(12)	0,4570(2)	0,6261(4)	0,8852(2)	0,064(1)	0,069(1)	0,043(1)	-0,009(1)	0,011(1)	-0,010(1)
C(13)	0,2993(3)	0,4249(4)	0,7632(3)	0,055(1)	0,039(1)	0,037(1)	0,004(1)	0,025(1)	0,007(1)
C(14)	0,2012(2)	0,3909(4)	0,6404(3)	0,042(1)	0,035(1)	0,048(1)	0,003(1)	0,027(1)	0,008(1)
O(14)	0,1190(2)	0,2969(3)	0,6231(2)	0,053(1)	0,058(1)	0,059(1)	0,007(1)	0,035(1)	-0,012(1)
C(15)	0,3686(3)	0,2614(5)	0,8365(3)	0,062(1)	0,043(1)	0,047(1)	0,009(1)	0,026(1)	0,004(1)
C(16)	0,2923(3)	0,3571(5)	0,8751(3)	0,078(2)	0,063(2)	0,045(1)	0,002(1)	0,038(1)	0,005(2)
C(17)	0,3394(3)	0,0740(5)	0,7866(3)	0,084(2)	0,039(1)	0,073(2)	-0,010(1)	0,046(1)	0,012(1)
C(18)	0,1269(4)	0,4738(7)	0,0824(4)	0,113(2)	0,120(2)	0,059(2)	-0,038(2)	0,056(1)	-0,047(2)
C(19)	0,1703(3)	0,7927(6)	0,1397(3)	0,051(1)	0,095(2)	0,039(1)	0,022(1)	0,021(1)	0,003(2)
O(19)	0,1553(2)	0,8157(5)	0,0142(2)	0,073(1)	0,140(2)	0,042(1)	0,018(1)	0,026(1)	-0,028(1)
C(20)	0,2947(3)	0,8534(4)	0,4384(3)	0,038(1)	0,048(1)	0,050(1)	0,003(1)	0,019(1)	-0,011(1)
C(21)	0,2239(4)	0,9260(9)	-0,0026(4)	0,069(2)	0,187(2)	0,050(2)	0,025(2)	0,016(1)	-0,039(2)
O(21)	0,3009(3)	1,0000	0,0727(3)	0,146(2)	0,208(2)	0,088(2)	0,026(2)	0,042(1)	-0,095(2)
C(22)	-0,0006(3)	0,1705(5)	0,3294(4)	0,059(2)	0,034(2)	0,101(2)	-0,004(1)	0,033(1)	-0,010(1)
O(22)	-0,0914(2)	0,2350(4)	0,3061(3)	0,048(1)	0,061(1)	0,139(2)	-0,017(1)	0,028(1)	-0,019(1)

^{a)} Exponent des anisotropen Temperaturfaktors; s. Fussnote a) in Tab. 5.

Tabelle 8. Atomkoordinaten und thermische Parameter (in Å²) von 5a

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0,2602(4)	0,6920(5)	0,1569(2)	0,054(1)	0,079(1)	0,032(1)	-0,000(1)	0,000(1)	0,028(1)
C(2)	0,1128(4)	0,7927(5)	0,1823(2)	0,059(1)	0,088(1)	0,044(1)	-0,010(1)	-0,004(1)	0,029(1)
C(3)	0,0493(4)	0,7083(5)	0,2492(2)	0,038(1)	0,079(1)	0,049(1)	-0,017(1)	0,000(1)	0,016(1)
C(4)	0,1859(3)	0,6811(4)	0,3205(2)	0,031(1)	0,055(1)	0,039(1)	-0,009(1)	0,003(1)	-0,001(1)
C(5)	0,3462(3)	0,5969(4)	0,2934(1)	0,037(1)	0,035(1)	0,028(1)	-0,008(1)	0,003(1)	-0,002(1)
C(6)	0,4905(3)	0,5496(4)	0,3575(2)	0,041(1)	0,033(1)	0,031(1)	-0,001(1)	0,004(1)	-0,009(1)
O(6)	0,5890(2)	0,7000	0,3840(1)	0,049(1)	0,036(1)	0,040(1)	-0,008(1)	-0,009(1)	0,001(1)
C(7)	0,6061(3)	0,4117(4)	0,3283(2)	0,035(1)	0,032(1)	0,029(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
O(7)	0,5348(2)	0,2394(2)	0,3383(1)	0,050(1)	0,031(1)	0,035(1)	0,003(1)	0,000(1)	-0,004(1)
C(8)	0,6220(3)	0,4248(4)	0,2438(1)	0,032(1)	0,026(1)	0,034(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,002(1)
C(9)	0,5402(3)	0,5480(4)	0,1977(1)	0,032(1)	0,037(1)	0,026(1)	-0,004(1)	-0,000(1)	0,001(1)
C(10)	0,4144(3)	0,6778(4)	0,2221(1)	0,042(1)	0,035(1)	0,026(1)	0,001(1)	-0,000(1)	0,012(1)
C(11)	0,5813(3)	0,5552(4)	0,1167(1)	0,043(1)	0,051(1)	0,025(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,010(1)
O(11)	0,5909(3)	0,6903(3)	0,0815(1)	0,095(1)	0,059(1)	0,038(1)	0,019(1)	0,022(1)	0,025(1)
C(12)	0,6066(3)	0,3797(4)	0,0812(2)	0,043(1)	0,056(1)	0,030(1)	-0,007(1)	0,008(1)	0,005(1)
O(12)	0,4462(3)	0,2925(4)	0,0756(1)	0,046(1)	0,086(1)	0,048(1)	-0,026(1)	0,006(1)	-0,008(1)
C(13)	0,7440(3)	0,2823(4)	0,1321(2)	0,041(1)	0,035(1)	0,044(1)	-0,007(1)	0,010(1)	0,002(1)
C(14)	0,7410(3)	0,2968(4)	0,2165(2)	0,035(1)	0,038(1)	0,042(1)	0,001(1)	0,005(1)	-0,002(1)
O(14)	0,8373(3)	0,2119(3)	0,2624(1)	0,059(1)	0,058(1)	0,051(1)	0,010(1)	0,006(1)	0,023(1)
C(15)	0,9226(4)	0,2597(4)	0,1091(2)	0,039(1)	0,069(1)	0,053(1)	-0,016(1)	0,007(1)	0,000(1)
C(16)	0,8046(4)	0,1095(4)	0,1039(2)	0,056(1)	0,051(1)	0,069(1)	-0,015(1)	0,017(1)	0,006(1)
C(17)	0,1973(4)	0,3452(6)	0,0391(2)	0,046(1)	0,119(1)	0,051(1)	-0,016(1)	0,015(1)	-0,015(1)
C(18)	0,1100(4)	0,5544(5)	0,3744(2)	0,045(1)	0,071(1)	0,055(1)	-0,012(1)	0,013(1)	-0,009(1)
C(19)	0,2293(3)	0,8519(4)	0,3638(2)	0,039(1)	0,056(1)	0,045(1)	-0,013(1)	0,012(1)	0,004(1)
O(19)	0,0776(2)	0,9154(4)	0,3927(1)	0,044(1)	0,081(1)	0,059(1)	-0,030(1)	0,007(1)	0,012(1)
C(20)	0,5027(4)	0,9547(4)	0,2331(2)	0,067(1)	0,037(1)	0,040(1)	-0,000(1)	0,015(1)	0,005(1)
C(21)	0,6006(4)	0,1556(4)	0,4023(2)	0,071(1)	0,031(1)	0,045(1)	0,009(1)	0,010(1)	0,001(1)
O(21)	0,7038(3)	0,2114(4)	0,4522(1)	0,097(1)	0,062(1)	0,044(1)	0,015(1)	-0,016(1)	-0,004(1)
C(22)	0,1042(4)	1,0437(5)	0,4437(2)	0,062(1)	0,080(1)	0,054(1)	-0,022(1)	0,011(1)	0,016(1)
O(22)	0,2370(3)	1,1101(3)	0,4664(1)	0,075(1)	0,065(1)	0,055(1)	-0,020(1)	0,002(1)	0,008(1)

^{a)} Exponent des anisotropen Temperaturfaktors; s. Fussnote a) in Tab. 5.

Tabelle 9. Atomkoordinaten und thermische Parameter (in Å²) von 7a

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0,5703(3)	0,4861(1)	0,2574(1)	0,030(1)	0,019(1)	0,029(1)	-0,005(1)	0,007(1)	-0,005(1)
C(2)	0,4704(3)	0,4337(1)	0,3135(1)	0,035(1)	0,019(1)	0,037(1)	-0,002(1)	0,009(1)	-0,009(1)
C(3)	0,5661(3)	0,4465(1)	0,3815(1)	0,031(1)	0,019(1)	0,035(1)	0,006(1)	0,012(1)	0,004(1)
C(4)	0,5810(2)	0,5475(1)	0,4047(1)	0,021(1)	0,022(1)	0,021(1)	0,005(1)	0,006(1)	0,004(1)
C(5)	0,6605(2)	0,6052(1)	0,3444(1)	0,015(1)	0,018(1)	0,016(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,001(1)
C(6)	0,6988(2)	0,7059(1)	0,3616(1)	0,015(1)	0,019(1)	0,015(1)	-0,003(1)	0,001(1)	0,001(1)
O(6)	0,5357(2)	0,7603(1)	0,3633(1)	0,015(1)	0,022(1)	0,025(1)	-0,007(1)	0,002(1)	0,003(1)
C(7)	0,8343(2)	0,7460(1)	0,3107(1)	0,013(1)	0,016(1)	0,015(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	0,001(1)
C(7)	1,0180(2)	0,7245(1)	0,3355(1)	0,015(1)	0,019(1)	0,020(1)	-0,004(1)	-0,002(1)	0,000(1)
C(8)	0,8280(2)	0,7046(1)	0,2405(1)	0,018(1)	0,018(1)	0,015(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,003(1)
C(9)	0,7133(2)	0,6358(1)	0,2231(1)	0,017(1)	0,020(1)	0,015(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
C(10)	0,5786(2)	0,5912(1)	0,2721(1)	0,016(1)	0,017(1)	0,017(1)	-0,004(1)	0,001(1)	-0,002(1)
C(11)	0,7252(3)	0,6028(1)	0,1505(1)	0,027(1)	0,024(1)	0,015(1)	-0,005(1)	-0,001(1)	-0,005(1)
O(11)	0,5935(2)	0,5808(1)	0,1169(1)	0,031(1)	0,044(1)	0,021(1)	-0,008(1)	-0,003(1)	-0,009(1)
C(12)	0,9199(3)	0,6000(1)	0,1233(1)	0,027(1)	0,028(1)	0,019(1)	-0,010(1)	0,004(1)	-0,007(1)
O(12)	1,0302(2)	0,5423(1)	0,1648(1)	0,029(1)	0,024(1)	0,042(1)	-0,007(1)	0,003(1)	-0,002(1)
C(13)	0,9929(2)	0,6965(1)	0,1261(1)	0,023(1)	0,025(1)	0,016(1)	-0,003(1)	0,004(1)	-0,004(1)
C(14)	0,9617(2)	0,7459(1)	0,1917(1)	0,022(1)	0,022(1)	0,016(1)	0,000(1)	0,002(1)	-0,004(1)
O(14)	1,0400(2)	0,8171(1)	0,2064(1)	0,033(1)	0,026(1)	0,022(1)	-0,003(1)	0,003(1)	-0,012(1)
C(15)	0,9904(3)	0,7523(2)	0,0596(1)	0,031(1)	0,039(1)	0,015(1)	0,001(1)	0,003(1)	-0,005(1)
C(16)	1,1675(3)	0,7175(1)	0,0878(1)	0,025(1)	0,031(1)	0,025(1)	-0,002(1)	0,010(1)	-0,004(1)
C(17)	0,9434(3)	0,8530(2)	0,0579(1)	0,035(1)	0,038(1)	0,027(1)	0,008(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
C(18)	0,7179(3)	0,5523(1)	0,4641(1)	0,031(1)	0,038(1)	0,022(1)	0,010(1)	0,002(1)	0,003(1)
C(19)	0,3971(3)	0,5840(1)	0,4299(1)	0,024(1)	0,027(1)	0,025(1)	0,002(1)	0,010(1)	0,002(1)
O(19)	0,3429(2)	0,5268(1)	0,4878(1)	0,032(1)	0,025(1)	0,029(1)	0,003(1)	0,016(1)	0,001(1)
C(20)	0,3894(3)	0,6342(1)	0,2583(1)	0,019(1)	0,030(1)	0,022(1)	-0,004(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
C(21)	1,1031(2)	0,7905(1)	0,3698(1)	0,016(1)	0,026(1)	0,024(1)	-0,002(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
O(21)	1,0413(2)	0,8647(1)	0,3838(1)	0,034(1)	0,021(1)	0,037(1)	-0,008(1)	-0,010(1)	-0,000(1)
C(22)	0,2201(3)	0,5624(1)	0,5298(1)	0,024(1)	0,032(1)	0,024(1)	-0,005(1)	0,008(1)	-0,005(1)
O(22)	0,1487(2)	0,6366(1)	0,5237(1)	0,025(1)	0,034(1)	0,030(1)	-0,008(1)	0,006(1)	0,000(1)

a) Exponent des anisotropen Temperaturfaktors; s. Fussnote a) in Tab. 5.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Geräte s. [5a]. $[\alpha]_D$ -Werte wurden an einem Perkin-Elmer-Polarimeter Mod.241 gemessen ($d = 10$ cm), CD-Spektren am Roussel-Jouan-Dichrographen Mod.185 mit Xe-Hochdrucklampe, ¹H-NMR.-Spektren bei 200 MHz (Varian XL-200) und bei 80 MHz (Varian FT-80A), ¹³C-NMR.-Spektren bei 20 MHz (Varian FT-80A) und Massenspektren an einem Varian MAT 112S (Direkteinlass). Die Photoreaktionen wurden in Benzol (puriss. p.A. Merck, N₂-Entgasung) mit einem Hg-Hochdruckbrenner TQ150 (150 Watt, Quarzlampengesellschaft m.b.H., Hanau) mit einem Pyrex-Filter ($\lambda > 300$ nm) in einer Bestrahlungsapparatur «Dema» (H. Mangels, Roisdorf/Bonn) durchgeführt. Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC.) mit Hexan/Chloroform/Methanol 7:5:0,1 an LiChrosorb SI 60, 7 μ (Merck), 250 \times 4,6 mm und Fluss 1,5 ml/Min. (analytisch, Verfolgen der Reaktionen und Reinheitskontrollen) bzw. 250 \times 21 mm und Fluss 25 ml/Min. (DuPont 830, präparativ); UV.-Detektion bei 254 nm.

1. Coleon Q (1)¹⁷. CD. (CH₃OH, $c = 0,453$ mg/ml, unter 300 nm $c = 0,045$ mg/ml, $d = 1$ cm, RT.): 225 (0), 234 (+1,29), 240 (0), 242 (-0,43), 245 (0), 259 (+8,79), 292 (0), 325 (-0,55), 352 (0), 380 (+0,43), 450 (0). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,04 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,13 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,27 (s, 3 H, H₃C(19)); 1,73 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,06 (s, 3 H, H₃CCOO-C(12)); 4,51 (t-artiges m, $w_{1/2} = 6$, 2 H, H_a-C(6), H _{β} -C(7)); 4,93 (s, 1 H, H _{β} -C(12)). - ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin): 1,01 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,18 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,52 (s, 3 H, H₃C(19)); 2,08 (s, 3 H, H₃CCOO-C(12)); 2,225 (s, 3 H, H₃C(20)); ca. 4,9 (verdeckt unter HDO, H_a-C(6), H _{β} -C(7)); 5,28 (s, 1 H, H _{β} -C(12)).

2. Coleon P (3a)¹⁷. CD. (CH₃OH, $c = 0,238$ mg/ml, unter 300 nm $c = 0,024$ mg/ml, $d = 1$ cm, RT.): 218 (-5,60), 228 (0), 241 (+11,8), 272 S (+1,30), 294 (0), 332 (-1,57), ca. 358 S (-0,3), 440 (0). - ¹H-NMR. (CDCl₃): s. [6]. - ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin): 1,08 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,17 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,55 (s, 3 H, H₃C(19)); 2,03 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,14 (s, 3 H, H₃CCOO-C(12)); 2,85 (br. d, ²J = 14, 1 H, H _{β} -C(1)); ca. 5,0 (verdeckt unter HDO, H_a-C(6)); 5,24 (d, ³J = 2, 1 H, H _{β} -C(7)); 5,76 (s, 1 H, H _{β} -C(12)).

¹⁷) In Ergänzung zu [6].

3. *Photolyse von Lanugon J (4a) → Diastereomere Spirocyclopropane 5a, 6a und 7a.* Die Lösung von 100 mg **4a** in 150 ml Benzol wurde bei RT. bestrahlt. Probenentnahme (je 1 ml, Eindampfen, Lösen in 200 μ l HPLC.-Lösungsmittel, 5 μ l Injektionen, $E=0,5$) nach je 10 Min. und Verfolgen der Reaktion mit HPLC. Bereits nach 10 Min. waren alle 3 Photoprodukte nachweisbar, nach 75 Min. war kein **4a** ($k'=3,20$) mehr vorhanden. Zur Aufarbeitung wurde eingedampft, der Rückstand mit präp. DC. an Kieselgel 60 F_{254} (Merck, Art. 5717, 3 Platten) mit Hexan/Aceton 5:2 vorgereinigt, und die vereinigten einheitlichen Zonen mit R_f ca. 0,2 (78 mg, 78%; starkes Löschen der Fluoreszenz) wurden mit präp. HPLC. (je 39 mg) aufgetrennt. Man erhielt 3 Hauptprodukte: **5a** (18 mg; $k'=5,10$), **6a** (11 mg; $k'=6,70$) und **7a** (22 mg; $k'=7,35$), total 51% bzgl. eingesetztem **4a**¹⁸).

4. *Lanugon J (4a)*¹⁹. Blassgelbe Prismen aus Aceton/Diisopropyläther, Smp. 169–170° (Zers.); $[\alpha]_D^{23} = +99,5^\circ$ ($c=0,1$, CH_3OH). – CD. (CH_3OH , $c=0,536$ mg/ml, unter 300 nm $c=0,019$ mg/ml, $d=1$ cm): 217 (–8,52), 228 (0), 242 (+20,0), 295 (0), 340 (–1,08), 440 (0). – ¹³C-NMR. ((D₆)Aceton, 0–60 ppm ¹H-off-resonance-entkoppelt, 60–205 ppm ¹H-gekoppelt): 11,5 (*qa*, C(17)); 16,9 (*t*, C(16)); 19,0 (*t*, C(2)); 20,4 (*d*, C(15)); 22,8 (*qa*, C(20)); 27,5 (*qa*, C(18)); 35,9 (*t*, C(3)); 38,4 (*AB*-System und *s*, C(1) und C(13)); 38,9 (*s*, C(4)); 39,8 (*s*, C(10)); 50,4 (*d*, C(5)); 66,5 ($d \times \alpha t$), ¹ $J=153$, ² $J=3$, $w_{1/2}=8$, C(6)); 66,9 ($t \times m$, ¹ $J=149$, $w_{1/2}=22$, C(19)); 69,0 ($d \times \alpha t$), ¹ $J=153$, ² $J \approx 3J=4$, C(7)); 75,6 ($d \times \alpha qa$), ¹ $J=148$, ³ $J=2,6$, C(12)); 139,6 (*t*, ² $J \approx 3J=5$, C(8)); 157,2 (*m*, $w_{1/2}=16$, C(9)); 160,4 ($d \times d$, ¹ $J=229$, ³ $J=4,25$, HCOO–C(7)); 161,8 ($d \times t$, ¹ $J=226$, ³ $J=2,9$, HCOO–C(19)); 195,2 (*m*, $w_{1/2}=8$, C(14)); 201,4 (*d*, ² $J=2,1$, C(11)). – Weitere physikalische Daten s. [5a].

5. *6,12-Di-O-acetyllanugon J (4b)*²⁰. CD. (CH_3OH , $c=0,458$ mg/ml, unter 300 nm $c=0,029$ mg/ml, $d=1$ cm, RT.): 215 (–4,93), 224 (0), 239 (+18,70), 260 (0), 271 (–0,48), 290 (–0,26), 338 (–1,28), 440 (0). – ¹H-NMR. (CDCl_3): 1,00 (*d*, ³ $J=6$, 3 H, H₃C(17)); 1,08 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,55 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,83 (br. *s*, $w_{1/2} \approx 4$, 1 H, H_a–C(5)); 2,10 und 2,16 (je *s*, je 3 H, H₃CCOO–C(6) und H₃CCOO–C(12)); 2,69 (br. *d*, ² $J=14$, 1 H, H _{β} –C(1)); 3,95 und 4,55 (*AB*-System, ² $J=11$, je 1 H, H₂C(19)); 5,47 (*s*, 1 H, H _{β} –C(12)); 5,49 (*m*, $w_{1/2} \approx 6$, 1 H, H_a–C(6)); 5,68 (*d*, ³ $J=2$, H _{β} –C(7)); 8,04 und 8,13 (je *s*, je 1 H, HCOO–C(7) und HCOO–C(19)). – ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin): 1,03 (*d*, ³ $J=6$, 3 H, H₃C(17)); 1,05 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,72 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,92 und 2,17 (je *s*, je 3 H, H₃CCOO–C(6) und H₃CCOO–C(12)); 2,01 (br. *s*, $w_{1/2} \approx 4$, 1 H, H_a–C(5)); 2,84 (br. *d*, ² $J=14$, 1 H, H _{β} –C(1)); 4,18 und 4,66 (*AB*-System, ² $J=11$, je 1 H, H₂C(19)); 5,81 (αt), ³ $J=2$, 1 H, H_a–C(6)); 5,99 (*s*, 1 H, H _{β} –C(12)); 6,23 (*d*, ³ $J=2$, 1 H, H _{β} –C(7)); 8,30 und 8,63 (je *s*, je 1 H, HCOO–C(7) und HCOO–C(19)).

6. *(12R,13R,15R)-Lanugon J (5a)*. Crèmefarbene Nadeln aus Äther/Hexan, Smp. 164–165° (Zers.); $[\alpha]_D^{23} = +100,0^\circ$ ($c=0,1$, Methanol). – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 235 (4,04). – CD. (CH_3OH , $c=0,534$ mg/ml, unter 300 nm $c=0,023$ mg/ml, $d=1$ cm, RT.): 218 (0), 232 (+6,24), 242 (+1,47), 257 (+8,07), 290 (0), 336 (–0,28), 410 (0). – IR. (KBr): 3460, 2955, 2935, 2860, 1728, 1690, 1672, 1612, 1397, 1280, 1253, 1222, 1212, 1150, 949, 901. – ¹H-NMR. (CDCl_3): 1,03 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,26 (*d*, ³ $J=6$, 3 H, H₃C(17)); 1,59 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,65 (br. *s*, $w_{1/2} \approx 3$, 1 H, H_a–C(5)); 2,56 (br. *d*, ² $J=13$, 1 H, H _{β} –C(1)); 4,38 (*m*, $w_{1/2} \approx 6$, 1 H, H_a–C(6)); 4,41 (*s*, 1 H, H _{β} –C(12)); 4,51 und 4,61 (*AB*-System, ² $J=12$, je 1 H, H₂C(19)); 5,68 (*m*, $w_{1/2} \approx 4$, 1 H, H _{β} –C(7)); 8,04 (*d*, ⁴ $J=1$, 1 H, HCOO–C(7)); 8,13 (*s*, 1 H, HCOO–C(19)). – ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin): 1,06 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,16 (*d*, ³ $J=6$, 3 H, H₃C(17)); 1,91 (*s*, 1 H, H_a–C(5)); 2,20 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,45 (br. *d*, ² $J=13$, 1 H, H_a–C(1)); 4,39 (*s*, 1 H, H _{β} –C(12)); 4,81 (*m*, $w_{1/2} \approx 7$, 1 H, H_a–C(6)); 5,05 (*s*, 2 H, H₂C(19)); 6,53 (αs), 1 H, H _{β} –C(7)); 8,40 und 8,45 (je *s*, je 1 H, HCOO–C(7) und HCOO–C(19)). – ¹³C-NMR. ((D₆)Aceton, 0–60 ppm ¹H-off-resonance-entkoppelt, 60–200 ppm ¹H-gekoppelt): 13,4 (*qa*, C(17)); 18,3 (*t*, C(2)); 21,5 ($d \times d$, *AB*-System, C(16)); 22,5 (*qa*, C(20)); 26,9 (*qa*, C(18)); 27,3 (*d*, C(15)); 35,8 (*t*, C(3)); 37,0 (*t*, C(1)); 37,4 (*s*, C(13)); 37,9 (*s*, C(4)); 38,5 (*s*, C(10)); 50,2 (*d*, C(5)); 66,3 ($t \times m$, ¹ $J=150$, $w_{1/2}=22$, C(19)); 66,8 ($d \times$ br. *s*, ¹ $J=145$, $w_{1/2}=8$, C(6)); 68,6 ($d \times \alpha t$), ¹ $J=153$, ² $J \approx 3J=3,9$, C(7)); 75,3 ($d \times$ br. αd), ¹ $J=150$, ³ $J=4,2$, $w_{1/2}=9$, C(12)); 136,6 (*t*, ² $J \approx 3J=4,8$, C(8)); 157,6 (*m*, $w_{1/2}=14$, C(9)); 160,2 ($d \times d$, ¹ $J=229$, ³ $J=4,25$, HCOO–C(7)); 161,5 ($d \times t$, ¹ $J=226$, ³ $J=2,8$, HCOO–C(19)); 195,9 (*m*, $w_{1/2}=12$, C(14)); 199,3 (*d*, ² $J=4,22$, C(11)). – MS.: M^+ nicht sichtbar, 374 (14, $M^+ - \text{HCOOH}$), 359 (6), 358 (8), 356 (7), 346

¹⁸) Aus den verschiedenen Piken mit $k' < 5$ konnten insgesamt 26,5 mg Substanz erhalten werden. Die HPLC.-Trennung verläuft somit nahezu verlustfrei (98%).

¹⁹) Teilweise in Ergänzung zu [5a].

²⁰) In Ergänzung zu [5a] [13].

(5), 328 (59, M^+ – 2 HCOOH), 313 (18, 328 – CH₃), 300 (35, 328 – CO), 295 (29, 313 – H₂O), 285 (34), 271 (34), 243 (31), 241 (35), 229 (43), 227 (31), 217 (33), 201 (44), 115 (30), 91 (44), 83 (31), 81 (32), 77 (33), 54 (54), 44 (46), 43 (38), 42 (100), 41 (61).

7. *Acetylverbindungen 5b und 5c*. Analog zur Vorschrift in [5a] wurden 10 mg **5a** mit Acetanhydrid/Pyridin 1:0,8 bei RT. 1,5 Std. acetyliert. Nach Eindampfen und präp. DC. an SiO₂ (Alufolien, Merck Art.5554) mit Diisopropyläther erhielt man aus der Zone mit Rf ca. 0,25 (starkes Löschen der Fluoreszenz im UV. bei 254 nm) 4,8 mg (12R,13R,15R)-12-O-Acetyl-lanugon I (**5b**). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,06 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,29 (d, ³J=6, 3 H, H₃C(17)); 1,72 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,12 (s, 3 H, H₃CCOO–C(12)); 4,36 (m, $w_{1/2} \approx 8$, 1 H, H_a–C(6)); 4,53 und 4,61 (AB-System, ²J=11, je 1 H, H₂C(19)); 5,06 (s, 1 H, H_β–C(12)); 5,77 (br. s, $w_{1/2} \approx 4$, 1 H, H_β–C(7)); 8,06 (d, ⁴J=1, 1 H, HCOO–C(7)); 8,13 (s, 1 H, HCOO–C(19)).

Die Monoacetylverbindung **5b** wurde nicht weiter charakterisiert sondern erneut acetyliert (s. oben). Aus der Zone mit Rf ca. 0,15 wurden 5,3 mg (12R,13R,15R)-6,12-Di-O-acetyl-lanugon I (**5c**), farblose Würfelchen (aus Hexan/Diisopropyläther/Methylenchlorid), Smp. 186–187° (Zers.) erhalten. – UV. (C₂H₅OH): 236 (4,02). – CD. (CH₃OH, c=0,478 mg/ml, unter 300 nm c=0,030 mg/ml, d=1 cm, RT.): 220 (0), 236 (+6,08), 239 (+5,91), 252 (+10,14), 282 (0), 296 S (–0,17), 335 (–0,63), 385 (0), 396 (+0,03), 410 (0). – IR. (CHCl₃): 2935, 2855, 1750 S, 1725, 1670, 1608, 1460, 1370, 1235, 1150, 1020, 900. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,92 (d × d, ²J=3,5, ³J=6,5, H'–C(16)²¹); 1,11 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,29 (d, ³J=6, 3 H, H₃C(17)); 1,71 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,09 und 2,12 (je s, je 3 H, H₃CCOO–C(6) und H₃CCOO–C(12)); 3,95 und 4,60 (AB-System, ²J=11,5, je 1 H, H₂C(19)); 5,05 (s, 1 H, H_β–C(12)); 5,48 («t», ³J=1,5, 1 H, H_a–C(6)); 5,64 (d, ³J=1,5, 1 H, H_β–C(7)); 8,05 (br. s, $w_{1/2} \approx 3$, 1 H, HCOO–C(7)); 8,14 (s, 1 H, HCOO–C(19)). – ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin): 0,97 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,08 (d, ³J=6, 3 H, H₃C(17)); 1,82 (s, 3 H, H₃C(20)); 1,91 und 2,06 (je s, je 3 H, H₃CCOO–C(6) und H₃CCOO–C(12)); 1,98 (d, ³J=2, 1 H, H_a–C(5)); 4,14 und 4,66 (AB-System, ²J=11, je 1 H, H₂C(19)); 5,32 (s, 1 H, H_β–C(12)); 5,78 («t», ³J=2, 1 H, H_a–C(6)); 6,20 (br. s, $w_{1/2} \approx 5$, 1 H, H_β–C(7)); 8,25 und 8,57 (je s, je 1 H, HCOO–C(7) und HCOO–C(19)). – MS.: 504 (6, M^+), 462 (11, M^+ – Keten), 444 (18, M^+ – HOAc), 416 (10, 462 – HCOOH), 402 (100, 444 – Keten), 374 (36, 416 – Keten), 357 (33), 356 (29, 416 – HOAc), 329 (47), 328 (45), 315 (35), 281 (44), 241 (30), 239 (34), 227 (35), 225 (40), 213 (37), 201 (30), 128 (35), 115 (39), 91 (50), 83 (44), 81 (32), 77 (38), 67 (39), 55 (74), 45 (50), 43 (>100), 41 (99).

8. (12R,13S,15S)-Lanugon J (**6a**). Crème farbene Mikrokristalle aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther/Hexan, Smp. 148–149° (Zers.); $[\alpha]_D^{25} = +181,0$ (c=0,1, CH₃OH). – UV. (Äthanol): 234 (4,01). – CD. (Methanol, c=0,537 mg/ml, unter 300 nm c=0,038 mg/ml, d=1 cm, RT.): 214 (0), 230 (+8,24), 245 (0), 261 (+7,15), 290 (0), 325 (–0,52), 357 (0), 383 (+0,27), 440 (0). – IR. (KBr): 3450, 2935, 2860, 1723, 1706, 1672, 1458, 1380, 1305, 1240, 1197, 1172, 1039, 980, 940, 908, 826, 772, 730. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,03 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,27 (d, ³J=6, H₃C(17)); 1,61 («ss», 1 H, H_a–C(5)); 1,69 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,31 (br. d, ²J=13, 1 H, H_β–C(1)); 4,11 (s, 1 H, H_β–C(12)); 4,38 (m, $w_{1/2} \approx 6$, 1 H, H_a–C(6)); 4,53 und 4,63 (AB-System, ²J=12, je 1 H, H₂C(19)); 5,81 (t, ³J ≈ ⁴J ≈ 1,5, 1 H, H_β–C(7)); 8,07 (d, ⁴J=1,5, 1 H, HCOO–C(7)); 8,17 (s, 1 H, HCOO–C(19)). – ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin): 1,06 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,27 (d, ³J=6, H₃C(17)); 1,89 (br. s, $w_{1/2} \approx 4$, 1 H, H_a–C(5)); 2,22 (s, 3 H, H₃C(20)); ca. 2,45 (m, $w_{1/2} \approx 30$, 1 H, H_β–C(1)); 4,35 (s, 1 H, H_β–C(12)); 4,81 (m, $w_{1/2} \approx 10$, 1 H, H_a–C(6)); 5,07 (s, 2 H, H₂C(19)); 6,56 (br. s, $w_{1/2} \approx 5$, 1 H, H_β–C(7)); 8,40 (s, 1 H, HCOO–C(19)); 8,43 (d, ⁴J=1,5, 1 H, HCOO–C(7)). – ¹³C-NMR. ((D₆)Aceton, 0–80 ppm ¹H-off-resonance-entkoppelt, 80–200 ppm ¹H-gekoppelt): 13,1 (qa, C(17)); 18,9 (t, C(2)); 20,8 (d, C(15)); 22,9 (qa, C(20)); 26,5 (t, C(16)); 27,4 (qa, C(18)); 36,4 (t, C(3)); 36,9 (s, C(13)); 37,5 (t, C(1)); 38,5 (s, C(4)); 38,9 (s, C(10)); 51,0 (d, C(5)); 66,8 (t, C(19)); 67,5 (d, C(6)); 69,2 (d, C(7)); 77,6 (d, C(12)); 137,2 (t, ²J ≈ ³J=5, C(8)); 158,6 (m, $w_{1/2}=15$, C(9)); 160,7 (d × d, ¹J=229, ³J=4,25, HCOO–C(7)); 162,0 (d × t, ¹J=226, ³J=2,9, HCOO–C(19)); 194,4 (m, $w_{1/2}=12$, C(14)); 198,8 (d, ²J=4,4, C(11)). – MS.: M^+ nicht sichtbar; 391 (1, M^+ – CHO); 374 (18, M^+ – HCOOH), 359 (6), 358 (9), 356 (11), 328 (91, M^+ – 2 HCOOH); 313 (26, 328 – CH₃); 300 (43, 328 – CO); 295 (40, 313 – H₂O), 285 (47), 271 (44), 243 (44), 242 (37), 241 (49), 231 (39), 230 (33), 229 (57), 227 (39), 217 (48), 215 (35), 213 (34), 211 (34), 205 (31), 203 (31), 201 (56), 185 (33), 128 (35), 115 (40), 105 (34), 95 (43), 91 (54), 83 (37), 81 (41), 79 (37), 77 (45), 67 (37), 54 (75), 52 (38), 44 (46), 43 (35), 42 (83), 41 (72), 38 (100).

²¹) H'–C(16) steht cis zu H₃C(17), vgl. [3].

9. *Diacetylverbindung 6b*. Acetylierung von 6 mg **6a** mit Acetanhydrid/Pyridin 1:1 während 2,5 Std. bei RT., Eindampfen und präp. DC. an SiO₂ (s. Kap. 7) mit Diisopropyläther gab aus der Zone mit Rf ca. 0,15 3,2 mg (12R, 13S, 15S)-6,12-Di-O-acetyl-lanugon **J** (**6b**), leicht gelbliches, mikrokristallines Pulver (aus Hexan/Diisopropyläther), Smp. 77–83° (Zers.). – UV. (C₂H₅OH): 236 (4,01). – CD. (CH₃OH, c = 0,423 mg/ml, unter 300 nm c = 0,027 mg/ml, d = 1 cm, RT.): 218 (+2,7), 231 (+6,86), 241 (+4,00), 254 (+8,40), 286 (0), 326 (–0,70), 354 (0), 380 (+0,51), 440 (0). – IR. (CHCl₃): 3025, 2935, 2855, 1745, 1725, 1678, 1611, 1460, 1398, 1372, 1327, 1295, 1233, 1145, 1030, 1015, 982, 904. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,10 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,12 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,72 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,09 und 2,11 (je s, je 3 H, H₃CCOO–C(6), H₃CCOO–C(12)); 3,96 und 4,60 (AB-System, ²J = 11, je 1 H, H₂C(19)); 4,86 (s, 1 H, H_β–C(12)); 5,47 («t», ³J = 1,5, 1 H, H_α–C(6)); 5,65 (d, ³J = 1,5, 1 H, H_β–C(7)); 8,04 (br. s, w_{1/2} ≈ 3, 1 H, HCOO–C(7)); 8,16 (s, 1 H, HCOO–C(19)). – ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin): 0,96 (s, 3 H, H₃C(18)); 0,99 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,82 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,09 (s, 6 H, H₃CCOO–C(6) und H₃CCOO–C(12)); 4,12 und 4,63 (AB-System, ²J = 11, je 1 H, H₂C(19)); 5,27 (s, 1 H, H_β–C(12)); 5,78 (m, w_{1/2} ≈ 7, 1 H, H_α–C(6)); 6,20 (br. s, w_{1/2} ≈ 5, 1 H, H_β–C(7)); 8,24 und 8,58 (je s, je 1 H, HCOO–C(7), HCOO–C(19)). – MS.: M⁺ nicht sichtbar, 462 (13, M⁺ – Keten), 444 (5, M⁺ – HOAc), 416 (14, 462 – HCOOH), 402 (42, 444 – Keten), 374 (19, 416 – Keten), 357 (25), 356 (46, 416 – HOAc), 329 (33), 328 (55), 310 (50), 281 (53), 269 (36), 267 (36), 255 (36), 253 (36), 241 (34), 239 (38), 227 (41), 213 (38), 199 (35), 129 (34), 128 (39), 115 (44), 111 (68), 91 (58), 83 (46), 79 (38), 77 (45), 67 (47), 56 (100), 53 (41).

10. (12R, 13R, 15S)-Lanugon **J** (**7a**). Blassgelbe Prismen aus Äther/CH₂Cl₂/Hexan, Smp. 151–152° (Zers.); [α]_D²⁵ = +147,5° (c = 0,1, Methanol). – UV. (C₂H₅OH): 235 (4,02). – CD. (CH₃OH, c = 0,539 mg/ml, unter 300 nm c = 0,046 mg/ml, d = 1 cm, RT.): 228 (+7,32), 238 (0), 242 (–1,72), 246 (0), 260 (+10,4), 305 (0), 340 (+0,25), 375 (0), 402 (–0,10), 490 (0). – IR. (KBr): 3500, 3440, 3000, 2935, 2865, 1720 S, 1710, 1696 S, 1670, 1617, 1460, 1390, 1383, 1356, 1350, 1240, 1210, 1185, 1152, 1040, 937, 912, 902, 830, 772. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,03 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,27 (d, ³J = 6, H₃C(17)); 1,62 («s», 1 H, H_α–C(5)); 1,65 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,37 (br. d, ²J = 13, 1 H, H_β–C(1)); 3,93 (s, 1 H, H_β–C(12)); 4,37 (m, w_{1/2} ≈ 6, 1 H, H_α–C(6)); 4,53 und 4,61 (AB-System, ²J = 12, je 1 H, H₂C(19)); 5,77 (br. s, w_{1/2} ≈ 5, 1 H, H_β–C(7)); 8,07 (d, ⁴J = 1,5, 1 H, HCOO–C(7)); 8,17 (s, 1 H, HCOO–C(19)). – ¹H-NMR. ((D₅)Pyridin): 0,91 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,06 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,90 (s, 1 H, H_α–C(5)); 2,20 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,47 (br. d, ²J = 13, 1 H, H_β–C(1)); 4,07 (s, 1 H, H_β–C(12)); 4,80 (m, w_{1/2} ≈ 10, 1 H, H_α–C(6)); 5,01 (s, 2 H, H₂C(19)); 6,55 («s», 1 H, H_β–C(7)); 8,39 (s, 1 H, HCOO–C(19)); 8,49 (d, ⁴J = 1,5, 1 H, HCOO–C(7)). – ¹³C-NMR. ((D₆)Aceton, 0–60 ppm ¹H-off-resonance-entkoppelt, 60–200 ppm ¹H-gekoppelt): 11,1 (qa, C(17)); 18,4 (t, C(2)); 18,8 (t, C(16)); 22,7 (qa, C(20)); 25,3 (d, C(15)); 27,0 (qa, C(18)); 35,9 (t, C(3)); 37,0 (t, C(1)); 38,0 (s, C(13)); 38,5 (s, C(4)); 38,9 (s, C(10)); 50,4 (d, C(5)); 66,4 (t × m, ¹J = 149, w_{1/2} = 23, C(19)); 66,9 (d × m, ¹J = 143, w_{1/2} = 8, C(6)); 68,7 (d × «t», ¹J = 151, ²J ≈ ³J = 4, C(7)); 81,7 (d × qa-artiges m, ¹J = 151, w_{1/2} = 10, C(12)); 137,3 (t, ²J ≈ ³J = 5, C(8)); 157,3 (m, w_{1/2} = 12, C(9)); 160,3 (d × d, ¹J = 229, ³J = 4,25, HCOO–C(7)); 161,6 (d × t, ¹J = 226, ³J = 2,8, HCOO–C(19)); 194,5 (m, w_{1/2} = 13, C(14)); 198,8 (d, ²J = 3,8, C(11)). – MS.: M⁺ nicht sichtbar, 391 (5, M⁺ – CHO), 374 (17, M⁺ – HCOOH), 359 (8), 358 (8), 356 (10), 328 (57, M⁺ – 2 HCOOH), 313 (22, 328 – CH₃), 300 (37, 328 – CO), 295 (30, 313 – H₂O), 285 (36), 271 (36), 243 (36), 241 (40), 229 (45), 227 (33), 217 (39), 213 (30), 201 (45), 115 (34), 109 (30), 95 (39), 91 (49), 79 (33), 77 (39), 67 (36), 54 (65), 52 (35), 44 (64), 42 (93), 40 (65), 38 (100).

11. *Acetylverbindungen 7b und 7c*. Analog zu Kap. 7 wurden 10 mg **7a** acetyliert und mit präp. DC. an SiO₂ aufgetrennt. Aus der Zone mit Rf ca. 0,25 wurden 3,9 mg (12R, 13R, 15S)-12-O-Acetyl-lanugon **J** (**7b**) erhalten. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,04 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,05 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,61 (br. s, w_{1/2} ≈ 4, 1 H, H_α–C(5)); 1,72 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,10 (s, 3 H, H₃CCOO–C(12)); 4,38 (m, w_{1/2} ≈ 8, 1 H, H_α–C(6)); 4,53 und 4,61 (AB-System, ²J = 11,5, je 1 H, H₂C(19)); 4,63 (s, 1 H, H_β–C(12)); 5,80 (br. s, w_{1/2} ≈ 4, 1 H, H_β–C(7)); 8,08 (d, ⁴J = 1, 1 H, HCOO–C(7)); 8,13 (s, 1 H, HCOO–C(19)).

Die Monoacetylverbindung **7b** wurde nicht weiter charakterisiert, sondern anschließend nach-acetyliert (s. oben). Aus der Zone mit Rf ca. 0,15 wurden 5,6 mg (12R, 13R, 15S)-6,12-Di-O-acetyl-lanugon **J** (**7c**), farblose Nadeln (aus Hexan/Diisopropyläther/CH₂Cl₂), Smp. 154–156° (Zers.) erhalten. – UV. (C₂H₅OH): 236 (4,01). – CD. (CH₃OH, c = 0,558 mg/ml, unter 300 nm, c = 0,031 mg/ml, d = 1 cm, RT.): 220 (+0,8), 222 (+3,25), 240 (+1,63), 254 (+9,76), 290 (0), 305 S (–0,07), ca. 335 br. (–0,14), 362 (0), 385 (+0,14), 430 (0). – IR. (CHCl₃): 3020, 2935, 2855, 1750, 1723, 1676, 1610, 1460, 1372, 1231, 1148, 1098, 1020, 980, 960. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,04 (d, ³J = 6, 3 H, H₃C(17)); 1,11 (s, 3 H, H₃C(18)); 1,72 (s, 3 H, H₃C(20)); 2,09 (s, 6 H, H₃CCOO–C(6) und H₃CCOO–C(12)); 3,95 und 4,60 (AB-System,

$^2J=11$, je 1 H, $H_2C(19)$); 4,64 (s, 1 H, $H_\beta-C(12)$); 5,48 («t», $^3J=1,7$, 1 H, $H_\alpha-C(6)$); 5,67 (d, $^3J=1,7$, 1 H, $H_\beta-C(7)$); 8,05 (br. s, $w_{1/2}\approx 4$, 1 H, $HCOO-C(7)$); 8,17 (s, 1 H, $HCOO-C(19)$). – 1H -NMR. ((D₅)Pyridin): 0,85 (d, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(17)$); 0,96 (s, 3 H, $H_3C(18)$); 1,83 (s, 3 H, $H_3C(20)$); 2,03 (s, 6 H, $H_3CCOO-C(6)$ und $H_3CCOO-C(12)$); 4,13 und 4,65 (AB-System, $^2J=11$, je 1 H, $H_2C(19)$); 5,01 (s, 1 H, $H_\beta-C(12)$); 5,79 («t», $^3J=2$, 1 H, $H_\alpha-C(6)$); 6,22 (br. s, $w_{1/2}\approx 5$, 1 H, $H_\beta-C(7)$); 8,24 und 8,61 (je s, je 1 H, $HCOO-C(7)$ und $HCOO-C(19)$). – MS.: 504 (4, M^+), 462 (11, M^+ – Keten), 444 (18, M^+ – HOAc), 416 (13, 462 – HCOOH), 402 (100, 444 – Keten), 374 (38, 416 – Keten), 357 (37), 356 (37, 416 – HOAc), 329 (54), 328 (52), 315 (40), 281 (55), 269 (34), 267 (34), 255 (32), 253 (36), 241 (40), 239 (43), 227 (45), 225 (51), 213 (48), 211 (39), 201 (41), 185 (38), 141 (35), 128 (55), 115 (63), 111 (82), 105 (42), 91 (72), 83 (62), 81 (44), 79 (48), 77 (61), 67 (55), 65 (42), 60 (38), 55 (>100), 53 (47), 53 (46).

12. *Photolyse von 12-O-Desacetylcoleon N (8) → Diastereomere Spirocyclopropane 9 und 10.* Die Lösung von 100 mg **8** in 150 ml Benzol wurde bei RT. bestrahlt und der Reaktionsverlauf mit HPLC. verfolgt (vgl. Kap. 3). Dabei blieb das Reaktant(8)/Produkte(9,10)-Verhältnis erst nach ca. 8 Std. konstant (ca. 4:1, Pikhöhenmessung). Bereits nach ca. 4 Std. trat jedoch deutliche Zersetzung ein (Abnahme der Pikintensitäten bei konstanter Dosierung). Nach Eindampfen und Vorreinigung des Rückstandes mit präp. DC. (s. Kap. 3) mit $CHCl_3/CH_3OH$ 95:5 wurde die Hauptzone mit Rf ca. 0,35 (23,8 mg, 23,8%) mit präp. HPLC. aufgetrennt. Aus den 3 Hauptpiken wurden die folgenden Verbindungen isoliert: **9** (6,8 mg; $k'=3,75$), **8** (1,3 mg; $k'=6,00$) und **10** (5,2 mg; $k'=6,56$), total 56% bezogen auf das DC-reine Gemisch, 13% bezogen auf eingesetztes **8**.

13. *12-O-Desacetylcoleon N (8)²².* CD. (CH_3OH , $c=0,184$ mg/ml, unter 300 nm $c=0,037$ mg/ml, $d=1$ cm, RT.): 228 (+11,83), 244 (+5,50), 258 (+9,00), 294 (0), 326 (–0,38), 356 (0), 382 (+0,32), 440 (0). – 1H -NMR. ((D₅)Pyridin): 1,05 (d, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(19)$); 1,27 (d, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(17)$); 1,85 (s, 3 H, $H_3CCOO-C(7)$); 1,99 (s, 3 H, $H_3C(20)$); 2,73 (br. s, $w_{1/2}\approx 4$, 1 H, $H_\alpha-C(5)$); 4,35 (s, 1 H, $H_\beta-C(12)$); 4,80 (m, $w_{1/2}\approx 7$, 1 H, $H_\alpha-C(6)$); 5,09 und 5,70 (je br. s, $w_{1/2}\approx 4$, je 1 H, $H_2C(18)$); 6,54 (d, $^3J=2$, 1 H, $H_\beta-C(7)$). – ^{13}C -NMR. ((D₆)Aceton, 0–170 ppm 1H -off-resonance-entkoppelt, 170–200 ppm 1H -gekoppelt): 13,0 (qa, C(17)); 18,1 (d, C(15)); 20,3 (qa, C(20)); 20,7 (qa, $H_3CCOO-C(7)$); 21,5 (qa, C(19)); 25,9 (t, C(16)); 32,5 (t, C(2)); 36,6 (s, C(13)); 37,4 (t, C(1)); 38,9 (d, C(3)); 40,1 (s, C(10)); 48,8 (d, C(5)); 66,8 (d, C(6)); 66,9 (d, C(7)); 77,1 (d, C(12)); 106,7 (t, C(18)); 137,9 (s, C(8)); 151,6 (s, C(4)); 157,9 (s, C(9)); 169,5 (s, $H_3CCOO-C(7)$); 195,9 (m, $w_{1/2}\approx 14$, C(14)); 198,5 (d, $^2J=4,3$, C(11)). – MS.: M^+ nicht sichtbar, 328 (25, M^+ – HOAc), 313 (8, 328 – CH_3), 300 (12, 328 – CO), 284 (14), 115 (13), 111 (11), 107 (11), 105 (12), 95 (12), 91 (21), 83 (16), 81 (12), 79 (18), 77 (20), 67 (15), 65 (12), 55 (38), 53 (15), 51 (11), 45 (12), 43 (100), 41 (55).

14. (12R,13R,15R)-12-O-Desacetylcoleon N (9). Crème-farbener Lack. – UV. (C_2H_5OH): 235 (ca. 4,0). – CD. (CH_3OH , $c=0,217$ mg/ml, unter 300 nm $c=0,043$ mg/ml, $d=1$ cm, RT.): 232 (+7,20), 240 (+5,65), 252 (+7,20), 328 (0), ca. 420 br. (ca. –0,2), 490 (0). – IR. (KBr): 3450, 2955, 2935, 2860, 1723, 1703 s, 1664, 1605, 1450, 1370, 1235, 1135, 1095, 1024, 960, 895. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,12 (d, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(19)$); 1,28 (s und d, $^3J=6,5$, 6 H, $H_3C(20)$ und $H_3C(17)$); 2,04 (s, 3 H, $H_3CCOO-C(7)$); 2,34 (br. s, $w_{1/2}\approx 4$, $H_\alpha-C(5)$); 2,72 (br. d, $^2J=12$, 1 H, $H_\beta-C(1)$); 4,27 (at», $^3J=2$, 1 H, $H_\alpha-C(6)$); 4,47 (s, 1 H, $H_\beta-C(12)$); 5,01 und 5,19 (je br. s, $w_{1/2}\approx 4$, je 1 H, $H_2C(18)$); 5,59 (d, $^3J=2$, 1 H, $H_\beta-C(7)$). – 1H -NMR. ((D₅)Pyridin): 1,04 (d, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(19)$); 1,14 (d, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(17)$); 1,89 (s, 3 H, $H_3C(20)$); 1,98 (s, 3 H, $H_3COO-C(7)$); 2,44 (br. d, $^2J=12$, 1 H, $H_\beta-C(1)$); 2,75 (br. s, $w_{1/2}\approx 3$, 1 H, $H_\alpha-C(5)$); 4,44 (s, 1 H, $H_\beta-C(12)$); 4,82 (m, $w_{1/2}\approx 8$, 1 H, $H_\alpha-C(6)$); 5,12 und 5,74 (je br. s, $w_{1/2}\approx 4$, $H_2C(18)$); 6,56 (d, $^3J=2$, $H_\beta-C(7)$). – MS.: M^+ nicht sichtbar, 328 (23, M^+ – HOAc), 313 (9, 328 – CH_3), 300 (13, 328 – CO), 285 (13, 300 – CH_3), 133 (10), 123 (10), 119 (21), 115 (14), 111 (13), 109 (15), 107 (19), 105 (36), 97 (10), 95 (16), 93 (12), 91 (57), 81 (27), 79 (28), 77 (26), 71 (17), 69 (35), 67 (20), 57 (50), 56 (39), 55 (61), 53 (20), 45 (22), 43 (100), 41 (91).

15. (12R,13R,15S)-12-O-Desacetylcoleon N (10). Crème-farbener Lack. – UV. (C_2H_5OH): 235 (ca. 4,0). – CD. (CH_3OH , $c=0,217$ mg/ml, unter 300 nm $c=0,044$ mg/ml, $d=1$ cm, RT.): 228 (+6,25), 240 (+3,15), 260 (+7,15), 330 (+0,15), ca. 350 br. (+0,20), 390 (0), ca. 415 br. (–0,13), 490 (0). – IR. (KBr): 3450, 2950, 2935, 2855, 1723, 1704, 1670, 1607, 1450, 1435, 1370, 1304, 1240, 1200, 1025, 962, 900, 772. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,10 (d, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(19)$); 1,21 (d, $^3J=6,5$, 3 H, $H_3C(17)$); 1,31 (s, 3 H, $H_3C(20)$); 2,06 (s, 3 H, $H_3CCOO-C(7)$); 2,31 (br. s, $w_{1/2}\approx 4$, 1 H, $H_\alpha-C(5)$);

²²) Teilweise in Ergänzung zu [7].

2,44 (br. *d*, $^2J=12$, 1 H, H_{β} -C(1)); 4,06 (*s*, 1 H, H_{β} -C(12)); 4,27 («*t*», $^3J=2$, 1 H, H_{α} -C(6)); 5,01 und 5,18 (je br. *s*, $w_{1/2}\approx 4$, je 1 H, $H_2C(18)$); 5,63 (*d*, $^3J=2$, 1 H, H_{β} -C(7)). – 1H -NMR. ((D₅)Pyridin): 0,91 (*d*, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(17)$); 1,04 (*d*, $^3J=6$, 3 H, $H_3C(19)$); 1,88 (*s*, 3 H, $H_3C(20)$); 1,98 (*s*, 3 H, $H_3CCOO-C(7)$); 2,41 (br. *d*, $^2J=12$, 1 H, H_{β} -C(1)); 2,73 (br. *s*, $w_{1/2}\approx 4$, 1 H, H_{α} -C(5)); 4,10 (*s*, 1 H, H_{β} -C(12)); 4,80 (*m*, $w_{1/2}\approx 8$, 1 H, H_{α} -C(6)); 5,10 und 5,71 (je br. *s*, $w_{1/2}\approx 4$, je 1 H, $H_2C(18)$); 6,55 (*d*, $^3J=2$, 1 H, H_{β} -C(7)). – MS.: M^+ nicht sichtbar, 328 (36, $M^+ - HOAc$), 313 (11, 328-CH₃), 300 (15, 328-CO), 285 (14), 270 (11), 266 (12), 256 (12), 200 (12), 189 (10), 133 (16), 129 (12), 123 (27), 119 (20), 115 (12), 111 (25), 109 (33), 105 (36), 97 (37), 95 (80), 91 (49), 85 (35), 83 (50), 81 (47), 79 (26), 71 (60), 69 (61), 67 (36), 57 (97), 55 (90), 53 (17), 43 (100), 41 (76).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 55, 1994 (1972).
 [2] A. H.-J. Wang, I. C. Paul, R. Zelnik, K. Mizuta & D. Lavie, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 598 (1973).
 [3] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 56, 2539 (1973).
 [4] C. H. Eugster, in: 'Pigments in Plants', Herausgeber F.-C. Czygan, G. Fischer Verlag, Stuttgart 1980, S. 149.
 [5] a) J. M. Schmid, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 65, 2136 (1982); b) *idem*, *ibid.* 65, 2181 (1982).
 [6] S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 58, 343 (1975).
 [7] K. Grob, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 61, 871 (1978).
 [8] T. Miyase, F. Yoshizaki, N'Tanda Kabengele, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 62, 2374 (1979).
 [9] H. J. Hansen, in: 'Mechanisms of Molecular Migrations', Herausgeber B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, N.Y. 1971, Vol. 3, S. 177ff.
 [10] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 859.
 [11] T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 63, 95 (1980).
 [12] P. Rüedi, unveröffentlicht.
 [13] J. M. Schmid, M. Uchida, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 65, 2164 (1982).
 [14] R. Zelnik, J. A. McMillan, I. C. Paul, D. Lavie, V. G. Toscano & R. Da Silva, *J. Org. Chem.* 42, 923 (1977).
 [15] W. H. Pirkle, S. G. Smith & G. F. Koser, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1580 (1969).
 [16] C. Decker, A. M. Braun & J. Faure, *Nouv. J. Chim.* 3, 583 (1979).
 [17] H. E. Zimmerman, S. S. Hixson & E. F. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2000 (1970).
 [18] P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq & M. M. Woolfson, 'MULTAN-78, A System of Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data', York, U.K., and Louvain-la-Neuve, Belgium, 1978; G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, U.K., 1976.
 [19] G. M. Sheldrick, 'SHELXTL, Revision 3.0', Universität Göttingen, BRD, 1981.