

## 24. Neue Coleone und Royleanone aus *Coleus somaliensis* S. MOORE<sup>1)</sup>

von **Firouz Matloubi-Moghadam, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster\***

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

(18.XI.83)

### Novel Coleons and Royleanones from *Coleus somaliensis* S. MOORE

#### Summary

Reexamination of the fraction of polar diterpenoids from the title plant, in addition to the previously identified compounds of *Scheme 1* [2] [3], leads to the isolation of (15*S*)-coleon D (**8**), the *abeo*-royleanones **9–11** and the spirocoleons **12–17**. Crystalline (15*S*)-coleon I (**3a**) is characterized.

Aus Blattdrüsen der im Titel genannten Pflanze hatten wir vor einiger Zeit die in *Schema 1* aufgeführten Coleone **1–7** isoliert<sup>2)</sup>. Die Gelegenheit zur Wiederuntersuchung mit verbesserten chromatographischen Verfahren ergab sich, als wir grössere Mengen an Coleon G (**1**) und J (**2**) benötigten<sup>3)</sup>. Dabei wurden zusätzlich die in *Schema 2* aufgeführten Verbindungen **8–17** entdeckt.

(15*S*)-Coleon I (**3a**)<sup>4)</sup>: Tiefrote Prismen, Schmp. 155–157°; die Lage von CH<sub>3</sub>(17) bei hohem Feld (1,29 ppm, *d*, <sup>3</sup>*J* = 7,4 Hz, in (D<sub>6</sub>)Aceton) und die chiroptischen Daten beweisen die (15*S*)-Konfiguration, vgl. [5]. Vollständige Spektraldaten der in dieser Arbeit erstmals beschriebenen kristallinen Verbindung, s. *Exper. Teil*.

(15*S*)-Coleon D (**8**)<sup>5)</sup>: Blassrote Kristalle, Schmp. 191–193°; in spektroskopischer und chiroptischer Hinsicht identisch mit der aus *Plectranthus lanuginosus* isolierten Verbindung [9]. Mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnte kein C(15)-Epimer nachgewiesen werden; vgl. [5].

*Bis(abeo)-royleanon 9*: Feine gelbe Nadelchen, Schmp. 196,5–197°; Violett-färbung auf DC mit NH<sub>3</sub> (auch ohne Bedampfen) und charakteristische UV/VIS- und IR-Spektren zeigen ein Royleanon an. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale sind sehr ähnlich mit denjenigen

<sup>1)</sup> Vorangehende Arbeit dieser Reihe, s. [1].

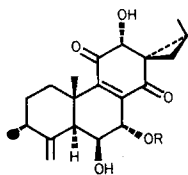
<sup>2)</sup> Literaturangaben, s. Fussnoten zu den Formeln von *Schema 1*. Dieses enthält die auf den neuesten Stand gebrachten Strukturen; vgl. auch [1].

<sup>3)</sup> S. die nachfolgende Arbeit [8].

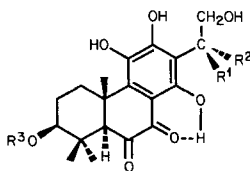
<sup>4)</sup> Systematischer Name: (2*S*,4*aS*,10*aR*,1'*S*)-2-Acetoxy-5,6,8-trihydroxy-7-(2'-hydroxy-1'-methyläthyl)-1,1,4*a*-trimethyl-1,2,3,4,4*a*,10*a*-hexahydrophenanthren-9,10-dion (**3a**).

<sup>5)</sup> Systematischer Name: (4*aS*,10*aS*,1'*S*)-5,6,8-Trihydroxy-2-(2'-hydroxy-1'-methyläthyl)-1,1,4*a*-trimethyl-1,2,3,4,4*a*,10*a*-hexahydrophenanthren-9,10-dion (**8**).

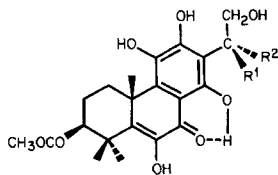
Schema 1



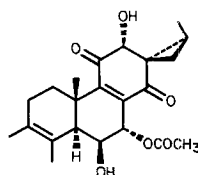
- 1** R = COCH<sub>3</sub> (Coleon G) <sup>a)</sup>  
**2** R = H (Coleon J) <sup>a)</sup>



- 3a** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = COCH<sub>3</sub> ((15*S*)-Coleon I) <sup>b) c) d)</sup>  
**3b** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = COCH<sub>3</sub> ((15*R*)-Coleon I) <sup>c) e) f)</sup>  
**3c** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = CHO ((15*R*)-Coleon I') <sup>c) e) f)</sup>  
**4** R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> = H, CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub> (Coleon K) <sup>b) c) g)</sup>



- 5** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H ((15*S*)-Coleon H) <sup>b) c) d)</sup>  
**6** R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> = H, CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub> (Coleon L) <sup>g) h)</sup>



- 7** (Coleon O) <sup>i)</sup>

<sup>a)</sup> Isolierung und Struktur, [2].

<sup>b)</sup> Isolierung und Konstitutionsvorschlag, [3].

<sup>c)</sup> Revision, [4].

<sup>d)</sup> (*S*)-Chiralität an C(15), [5].

<sup>e)</sup> Isolierung aus *Plectranthus sp. nov.* (W. RAUH, Ma 7313) als ca. (1:1)-Gemisch von **3b/3c** und Konstitutionsvorschlag, [6].

<sup>f)</sup> (*R*)-Chiralität an C(15), [5]. Angabe der Spektraldaten von **3b/3c** zum Vergleich mit **3a**, s. *Exper. Teil*.

<sup>g)</sup> Unbekannte Konfiguration an C(15).

<sup>h)</sup> Isolierung und Konstitution, [4].

<sup>i)</sup> Isolierung und Struktur, [7].

des an C(3) epimeren Royleanons aus *Coleus coerulescens* (**6a** in [10]). Charakteristische Unterschiede betreffen die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten von H–C(3), H–C(5) und der exocyclischen Vinylprotonen ( $\Delta\delta = 0,12$  ppm); vgl. die Argumente in [2] [7] [10]. Somit liegt Verbindung **9** vor mit noch nicht bestimmter Chiralität von C(16)<sup>6)</sup>.

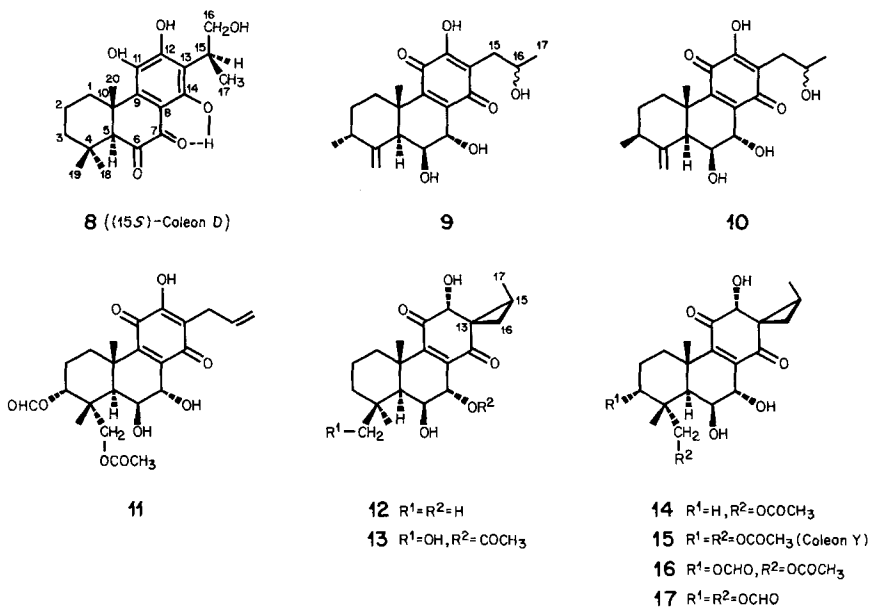
*Bis(abeo)-royleanon 10*: Identisch mit der früher aus *C. coerulescens* isolierten Verbindung [10]<sup>7)</sup>.

*Allylroyleanon 11*: Gelber Lack mit Violettfärbung auf DC bei Bedampfen mit NH<sub>3</sub>. Charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Signale betreffen die Allylgruppe an C(13), vgl. [9], die Formyloxygruppe an C(3) (4,98 ppm, *m*,  $w_{1/2} = 6$  Hz, in (D<sub>6</sub>)Aceton) und die Ace-

<sup>6)</sup> Systematischer Name: (4*bS*, 7*R*, 8*aS*, 9*S*, 10*S*, 2'*ξ*)-3,9,10-Trihydroxy-2-(2'-hydroxypropyl)-4*b*,7-dimethyl-8-methyliden-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-octahydrophenanthren-1,4-dion (**9**).

<sup>7)</sup> Systematischer Name: (4*bS*, 7*S*, 8*aS*, 9*S*, 10*S*, 2'*ξ*)-3,9,10-Trihydroxy-2-(2'-hydroxypropyl)-4*b*,7-dimethyl-8-methyliden-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-octahydrophenanthren-1,4-dion (**10**).

Schema 2



toxygruppe an C(18) (3,96 und 4,08 ppm, *AB*-System,  $^2J = 12$  Hz). Für diese Zuordnung stützen wir uns auf die chemische Verschiebung von  $H_\beta$ -C(3) und seine Multiplizität, die starke Entschirmung von  $CH_3$ (19) (1,44 ppm, *s*) durch die  $OH_\beta$ -C(6) und die Lage bei hohem Feld des *AB*-Systems von  $CH_2$ (18), verglichen mit analog oxygenierten C(19)-Methylgruppen; s. [9–11]. Die relative Stellung der Acylkomponenten folgt aus den Vergleichen mit Coleon Y (15) [10] und dessen Derivaten 16 [10] und 17. Somit liegt Struktur 11 vor<sup>8</sup>).

*Spirocoleon* 12: Der in sehr geringer Menge aus HPLC-Trennungen amorph erhaltenen Verbindung ordnen wir aufgrund der chemischen Verschiebungen von  $H$ -C(12) (4,03 ppm, *s*, in ( $D_6$ )Aceton) sowie des charakteristischen CD-Kurvenverlaufes im Langwelligen die (12*R*, 13*S*, 15*S*)-Chiralität der Spiro(methylcyclopropan)-Substruktur zu, vgl. die Argumente in [1]. Lage und Kopplungsverhältnisse von  $H_\alpha$ -C(6) (4,20 ppm, *dd*,  $^3J_{6\alpha,7\beta} = 2,5$  Hz,  $^3J_{6\alpha,5\alpha} = 1,5$  Hz) und  $H_\beta$ -C(7) (4,66 ppm, *d*,  $^3J_{7\beta,6\alpha} = 2,5$  Hz) zeigen, dass die Trihydroxy-Struktur 12 vorliegt. Die Verbindung gehört damit zu den einfachsten bis heute isolierten Spirocoleonen und kann als 12-*O*-Desacetylcoleon Q oder 15-Epilanugon F (s. [9]) bezeichnet werden<sup>9</sup>).

*Spirocoleon* 13: Farblose Nadeln, Schmp. 200–201°. Aus den  $^1H$ -NMR-Spektren folgt, dass  $CH_3$ (19) hydroxyliert und  $HO_\alpha$ -C(7) acetyliert ist: Lage von  $CH_3$ (18) bei hohem Feld (1,04 ppm, *s*, in ( $D_6$ )Aceton) und paramagnetisch verschobenes *AB*-Sy-

<sup>8</sup>) Systematischer Name: (4*bS*, 7*R*, 8*R*, 8*aR*, 9*S*, 10*S*)-8-(Acetoxy)methyl-7-formyloxy-3,9,10-trihydroxy-4*b*,8-dimethyl-2-(2-propenyl)-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-octahydrophenanthren-1,4-dion (11).

<sup>9</sup>) Systematischer Name: (1*S*, 2*S*, 3'*R*, 4'*bS*, 8'*aR*, 9'*S*, 10'*S*)-3',9',10'-Trihydroxy-2,4'*b*,8',8'-tetramethyl-4'*b*,5',6',7',8',8'*a*,9',10'-octahydro-spiro[cyclopropan-1,2'(1'*H*)-phenanthren]-1',4'(3'*H*)-dion (12).

stem von  $\text{CH}_2(19)$  (3,36 und 4,25 ppm,  $^2J = 11,5$  Hz), vgl. [9–11], sowie  $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$  bei 5,75 ppm ( $d$ ,  $^3J_{7\beta,6a} = 2$  Hz). Nahezu analoge chemische Verschiebungen von  $\text{C}(12)$  und  $\text{CH}_3(17)$  wie in **12** und der Verlauf der CD-Kurve im langwelligen Bereich zeigen, dass die Spiro(methylcyclopropan)-Substruktur wieder die (12*R*, 13*S*, 15*S*)-Chiralität besitzt. Somit ist die Verbindung als 7-*O*-Acetyl-12-*O*-desacetyl-19-hydroxycoleon **Q** (**13**) zu bezeichnen<sup>10</sup>).

**Spirocoleon 14:** Nach HPLC-Trennung farblose Nadeln, Schmp. 143–144°. Diese Verbindung ist isomer mit **13** und unterscheidet sich nur durch eine verschiedene Lage der *O*-Acetylgruppe: anstelle von  $\text{C}(19)$  ist  $\text{C}(18)$  oxygeniert (Lage von  $\text{CH}_3(19)$  bei tiefem Feld (1,29 ppm, *s*, in ( $\text{D}_6$ )Aceton)), und die Acetylgruppe steht an  $\text{C}(18)$  (3,55 und 4,20 ppm, *AB*-System,  $^2J = 11$  Hz; 4,52 ppm,  $d$ ,  $^3J_{7\beta,6a} = 2$  Hz,  $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$ ). Aus der Lage der Signale von  $\text{H}_\beta\text{-C}(12)$  und  $\text{CH}_3(17)$  im Vergleich mit **12** und **13** sowie den chiroptischen Daten folgt die Struktur von 18-Acetoxy-12-*O*-desacetylcoleon **Q** (**14**)<sup>11</sup>.

**Spirocoleone 15 und 16:** Die aus HPLC-Trennungen erhaltenen kristallinen Verbindungen erwiesen sich in jeder Hinsicht als identisch mit den bereits aus *C. coeruleus* isolierten Coleon **Y** (**15**) [10]<sup>12</sup> und 3-*O*-Desacetyl-3-*O*-formylcoleon **Y** (**16**) [10]<sup>13</sup>.

**Spirocoleon 17:** Aus HPLC-Trennungen erhaltene amorphe Verbindung, welche sich in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **15** und **16** nur durch die Anwesenheit von 2 Formyloxygruppen unterscheidet: 4,97 ppm, *t*-artiges *m*,  $w_{1/2} = 7$  Hz,  $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$ ; 4,08 und 4,23 ppm, *AB*-System,  $^2J = 10,5$  Hz,  $\text{CH}_2(18)$ ; 8,12 und 8,14 ppm, je *s*, Formyl-H (in ( $\text{D}_6$ )Aceton). Das Spirocoleon ist somit als 3,18-Di-*O*-desacetyl-3,18-di-*O*-formylcoleon **Y** (**17**) zu bezeichnen<sup>14</sup>).

**Bemerkungen.** In der reichhaltigen Palette von verschiedenen Strukturen, die wir bisher aus *C. somaliensis* isoliert haben, nämlich 6,7-Dioxoabietanoide und ihre Diopsphenole sowie modifizierte Royleanone und Spirocoleone, fehlen eigentlich nur die Chinonmethide und die vinylogenen Chinone. *abeo*-Strukturen sind in verschiedenen Formen vertreten, samt ihren präsumptiven Vorläufern (Oxygenierung an  $\text{C}(3)$ , vgl. [7]). Erstmals haben wir auch das gleichzeitige Auftreten von an  $\text{C}(18)$  oxygenierten Verbindungen neben einer an  $\text{C}(19)$  oxygenierten Verbindung in ein und derselben Pflanze festgestellt. Überraschend ist die diastereoselektive Hydroxylierung an der Isopropylgruppe unter Ausbildung von (15*S*)-Chiralität und die Dominanz der (15*S*)-Chi-

<sup>10</sup>) Systematischer Name: (1*S*, 2*S*, 3'*R*, 4'*bS*, 8'*S*, 8'*aR*, 9'*S*, 10'*S*)-10'-Acetoxy-3', 9'-dihydroxy-8'-hydroxymethyl-2, 4'*b*, 8'-trimethyl-4'*b*, 5', 6', 7', 8', 8'*a*, 9', 10'-octahydro-spiro[cyclopropan-1, 2'(1'*H*)-phenanthren]-1', 4'(3'*H*)-dion (**13**).

<sup>11</sup>) Systematischer Name: (1*S*, 2*S*, 3'*R*, 4'*bS*, 8'*R*, 8'*aR*, 9'*S*, 10'*S*)-8'-(Acetoxy)methyl-3', 9', 10'-trihydroxy-2, 4'*b*, 8'-trimethyl-4'*b*, 5', 6', 7', 8', 8'*a*, 9', 10'-octahydro-spiro[cyclopropan-1, 2'(1'*H*)-phenanthren]-1', 4'(3'*H*)-dion (**14**).

<sup>12</sup>) Systematischer Name: (1*S*, 2*S*, 3'*R*, 4'*bS*, 7'*R*, 8'*S*, 8'*aR*, 9'*S*, 10'*S*)-7'-Acetoxy-8'-(acetoxy)methyl-3', 9', 10'-trihydroxy-2, 4'*b*, 8'-trimethyl-4'*b*, 5', 6', 7', 8', 8'*a*, 9', 10'-octahydro-spiro[cyclopropan-1, 2'(1'*H*)-phenanthren]-1', 4'(3'*H*)-dion (**15**).

<sup>13</sup>) Systematischer Name: (1*S*, 2*S*, 3'*R*, 4'*bS*, 7'*R*, 8'*S*, 8'*aR*, 9'*S*, 10'*S*)-8'-(Acetoxy)methyl-7'-formyloxy-3', 9', 10'-trihydroxy-2, 4'*b*, 8'-trimethyl-4'*b*, 5', 6', 7', 8', 8'*a*, 9', 10'-octahydro-spiro[cyclopropan-1, 2'(1'*H*)-phenanthren]-1', 4'(3'*H*)-dion (**16**).

<sup>14</sup>) Systematischer Name: (1*S*, 2*S*, 3'*R*, 4'*bS*, 7'*R*, 8'*S*, 8'*aR*, 9'*S*, 10'*S*)-7'-Formyloxy-8'-(formyloxy)methyl-3', 9', 10'-trihydroxy-2, 4'*b*, 8'-trimethyl-4'*b*, 5', 6', 7', 8', 8'*a*, 9', 10'-octahydro-spiro[cyclopropan-1, 2'(1'*H*)-phenanthren]-1', 4'(3'*H*)-dion (**17**).

ralität in den Spirocoleonen, was unseren bisherigen Anschauungen über den Zusammenhang von Hydroxylierung an C(16) oder C(17) und der sich daraus ergebenden Bildung des Spirocyclopropanrings [5] nicht ganz zu entsprechen scheint. Die Zuweisung der (12*R*, 13*S*, 15*S*)-Chiralität für die Spirocyclopropan-Substruktur beruht auf den spektralen Vergleichen mit den (12*R*, 13*R*, 15*S*)-, (12*R*, 13*S*, 15*R*)- und (12*R*, 13*R*, 15*R*)-Epimeren [1]. Es muss jedoch erneut betont werden, dass wir die vier Diastereomeren mit (12*S*)-Chiralität noch nicht kennen, und deshalb Strukturzuordnungen auf spektroskopischer Grundlage solange mit einer Unsicherheit verknüpft sind, bis diese Lücke geschlossen ist.

Wenn man die verschiedenen Abietanoide von *C. somaliensis* und *C. coeruleascens*, zwei sukkulenten Labiaten, die sich in morphologischer Hinsicht sehr ähnlich sind, jedoch von ganz verschiedenen Standorten stammen, vergleicht, so stellt man einerseits grosse Ähnlichkeiten fest. So sind einige Verbindungen identisch (7, 15, 16); das gemeinsame Vorkommen von Coleonen und Royleanononen, die *abeo*-Strukturen im Ring A sowie die Fähigkeit, Hydroxygruppen zu acetylieren und/oder zu formulieren stellt man bei beiden Spezies fest. Andererseits aber sind Unterschiede nicht nur im Auftreten von verschiedenen Strukturen feststellbar, sondern auch in der Chiralität von C(15), z. B. hat isoliertes Coleon D aus *C. somaliensis* zu > 90% (15*S*)-Chiralität, dasjenige von *C. coeruleascens* einen Anteil von 25% (15*R*)-Epimeren. Weitere auffällige Unterschiede betreffen die 3*α*- und 3*β*-Substitution durch CH<sub>3</sub>- und *O*-Acylgruppen in *C. somaliensis*.

Wir danken der Dr. Helmut-Legerlotz-Stiftung und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Analysen und Spektren.

### Experimenteller Teil

**Vorbemerkungen.** Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Geräte wie in früheren Mitt. dieser Reihe, s. [1] [9]. Säulenchromatographie an Kieselgel nach Typ A in [9], präp. DC von Mengen bis ca. 10 mg an SiO<sub>2</sub>-Alufolien (Merck, Art. 5554), HPLC analytisch und präparativ wie in [1]. UV/VIS: λ<sub>max</sub> in nm (log ε (quantitative Spektren) bzw. E<sub>rel.</sub> (qualitative Spektren)). CD: λ der Extrema in nm (Δε). IR: ν<sub>max</sub> in cm<sup>-1</sup>, nur Angabe der wichtigsten und intensivsten Banden. <sup>1</sup>H-NMR: alle Messungen bei 200 MHz, δ in ppm (TMS = 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz, Auflösung der Kopplungen mit OH bei Hydroxymethylen- oder Hydroxymethinprotonen durch Zugabe von wenig D<sub>2</sub>O. MS: Fragment-Ionen in *m/z*, relative Intensität in %, Zuordnungen ohne Hochauflösung, nur Angabe der wichtigsten und intensivsten Piks.

**1. Isolierung der Diterpenoide.** – Luftgetrocknete Blätter und Stengel (400 g) von *C. somaliensis* (Ernte 1973) wurden zunächst durch Stehenlassen in Hexan entfettet (2 Std., RT.). Der Extrakt wurde nicht näher untersucht, da er keine Coleone oder Royleanone enthält. Anschliessend Extraktion mit Et<sub>2</sub>O bei RT. (3mal, je 2 Std.). Schonendes Eindampfen i. V. gab 18 g Rohgemisch, welches ohne Verteilung zwischen Petroläther/Benzol und 80proz. MeOH direkt an Sephadex LH-20 (300 g, Säule 55 × 5,5 cm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:5 und dann mit steigenden Mengen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton aufgetrennt wurde (Typ C in [9]). Entsprechend der sichtbaren farbigen Zonen wurden die Fraktionen 1–14 aufgefangen und mit DC überprüft.

a) Fraktionen 1–6 enthielten vornehmlich Chlorophylle neben Spuren von Diterpenen (nicht näher untersucht).

b) Fraktionen 7 und 8 enthielten hauptsächlich Coleon G (1) neben Coleon O (7) (Anreicherung von 7 aus Mutterlaugen von 1, s. [7]) und wenig der Coleone H (5), K (4) und L (6). Trennung an Kieselgel (Typ A in [9]) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 4:1 und Kristallisation von 1.

c) Fraktion 9 enthielt nahezu reines Coleon K (4); Kristallisation.

d) Die *Hauptfraktionen 10* und *11* erwiesen sich als komplexes Gemisch. Erneute Säulenchromatographie an Kieselgel lieferte die *Nebenfraktionen A–D*: *A* enthielt nur Spuren von Pigmenten (nicht näher untersucht). *Nebenfraktion B* wurde erneut an *Sephadex LH-20* chromatographiert (Säule 20 × 3 cm, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:5 → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → Aceton) und ergab wenig kristallines Spirocoleon **13** neben den Gemischen der an C(3) epimeren Royleanone **9** und **10** und von (15*S*)-Coleon D (**8**) mit (15*S*)-Coleon I (**3a**). Trennung von **9** und **10** mit präp. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 7:3; **9**: *R<sub>f</sub>* 0,23, **10**: *R<sub>f</sub>* 0,18) und Kristallisation von **9**. Trennung von **3a** und **8** durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Et<sub>2</sub>O 7:1 (vgl. [6]) und Kristallisation. *Nebenfraktion C* gab ausschliesslich reines Spirocoleon **13**; Kristallisation. Nachreinigung der *Nebenfraktion D* mit präp. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 7:3) lieferte aus der gelben, mit NH<sub>3</sub>-Dampf violett werdenden Zone mit *R<sub>f</sub>* 0,48 reines Allylroyleanon **11**.

e) Die *Fraktionen 12* und *13* enthielten vornehmlich Coleon J (**2**) in einem komplexen Gemisch von Royleanonen und weiteren Spirocoleonen. Abtrennung der Hauptkomponente **2** vom Royleanon **9** durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 4:1 und Kristallisation von **2** und **9**. Reinigung der Mutterlauge mit präp. HPLC an Kieselgel (*LiChrosorb SI 60*, 7μ, Säule 50 × 2,5 cm) mit Hexan/CHCl<sub>3</sub>/MeOH 3:2:0,1 (Fluss 30 ml/Min.) lieferte die Spirocoleone **12** (*k'* = 9,7), **14** (*k'* = 4,7), **15** (*k'* = 6,6), **16** (*k'* = 7,1) und **17** (*k'* = 8,4); Kristallisation von **14**, **15** und **16**.

f) *Fraktion 14* lieferte kristallines Spirocoleon **16**.

**2. Eigenschaften und Spektraldaten.** – a) (15*S*)-Coleon I (**3a**). Roh 60 mg; reinste Kristalle als tiefrote Prismen aus Et<sub>2</sub>O/Hexan, Schmp. 155–157°. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 278 (4,16), 323 (4,21), 405 (4,02). CD (Dioxan, *c* = 0,094 mg/ml, *d* = 5 mm, RT.): 246 (+0,9), 279 (+4,45), *ca.* 295 (sh, +3,65), 312 (0), 325 (–1,07), 345 (0), 355 (+0,62), 372 (0), 399 (–0,89), 416 (0), 442 (+2,50), *ca.* 490 (0). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3500, 3390, 2965, 2930, 2870, 1724, 1605, 1428, 1370, 1352, 1255, 1200, 1150, 1095, 1060, 1033, 1017, 970, 945, 705. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 1,05 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,29 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 7,4, CH<sub>3</sub>(17)); 1,44, 1,45 (2 *s*, je 3H, CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(20)); 2,05 (*s*, 3H, AcO–C(3)); 3,33 (*s*, 1H, H<sub>a</sub>–C(5)); 3,51 (*dd*-artiges *m*, <sup>2</sup>*J* = 11, *w<sub>v/2</sub>* = 14, 1H, H<sub>β</sub>–C(1)); 3,76 (*qq*-artiges *m*, Limienabstand = 2, *M* von *ABM*, 1H, H–C(15)); 3,93, 4,10 (*AB* von *ABM*, <sup>2</sup>*J<sub>AB</sub>* = 10,6, <sup>3</sup>*J<sub>AM</sub>* ≈ 1,7, <sup>3</sup>*J<sub>BM</sub>* ≈ 3,7, je 1H, CH<sub>2</sub>(16)); 4,55 (*dd*-artiges *m*, *w<sub>v/2</sub>* = 17, H<sub>a</sub>–C(3)); 13,54 (*s*, 1H, HO–C(14)). MS: 420 (1, *M*<sup>+</sup>), 360 (2, *M*<sup>+</sup> – HOAc), 345 (2, *M*<sup>+</sup> – HOAc – CH<sub>3</sub>), 327 (4, *M*<sup>+</sup> – HOAc – CH<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O), 299 (1, 327 – CO), 274 (2), 242 (3), 207 (2), 196 (2), 185 (13), 181 (5), 143 (23), 142 (83), 128 (11), 115 (28), 100 (88), 98 (14), 96 (30), 87 (11), 86 (12), 84 (15), 73 (13), 70 (13), 69 (14), 68 (26), 67 (11), 60 (94), 59 (16), 58 (34), 57 (49), 56 (33), 55 (45), 54 (21), 53 (14), 45 (99), 44 (91), 43 (99), 42 (80), 41 (100).

b) (15*R*)-Coleone I/I' (**3b/3c**) aus P. sp. nov. (W. RAUH, *Ma 71313*)<sup>15</sup>. CD (Dioxan, *c* = 0,100 mg/ml, *d* = 5 mm, RT.): *ca.* 240 (1,0), 279 (+8,23), 320 (+0,08), 346 (+1,43), 372 (0), 400 (–1,51), 418 (0), 441 (+3,19), *ca.* 510 (0). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 1,06, 1,09 (2 *s*, je 1,5H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,31 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 7,5, 3H, CH<sub>3</sub>(17)); 1,43, 1,44, 1,45, 1,47 (4 *s*, total 6H, CH<sub>3</sub>(19), CH<sub>3</sub>(20)); 2,05 (*s*, 1,5H, AcO–C(3) in **3b**); 3,36, 3,39 (2 *s*, total 1H, H<sub>a</sub>–C(5)); 3,48 (*m*, *w<sub>v/2</sub>* = 18, 1H, H<sub>β</sub>–C(1)); 3,76 (*br. m*, *w<sub>v/2</sub>* = 20, *M* von *ABM*, 1H, H–C(15)); 3,92, 4,09 (*AB* von *ABM*, <sup>2</sup>*J<sub>AB</sub>* = 10,5, <sup>3</sup>*J<sub>AM</sub>* ≈ 1,5, <sup>3</sup>*J<sub>BM</sub>* ≈ 3,5, je 1H, CH<sub>2</sub>(16)); 4,56 (*dd*-artiges *m*, *w<sub>v/2</sub>* = 17, 0,5H, H<sub>a</sub>–C(3) in **3b**); 4,70 (*dd*-artiges *m*, *w<sub>v/2</sub>* = 18, 0,5H, H<sub>a</sub>–C(3) in **3c**); 8,22 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 1, 0,5H, HCOO–C(3) in **3c**); 13,54, 13,55 (2 *s*, total 1H, HO–C(14)).

c) (15*S*)-Coleon D (**8**). Aus Et<sub>2</sub>O/Hexan oder Aceton/Toluol 310 mg blassrote Kristalle, Schmp. 191–193°, in jeder Hinsicht identisch mit dem aus *P. lanuginosus* isolierten Präparat [5].

d) Royleanon **9**. Roh 154 mg; reinste Kristalle als feine gelbe Nadelchen aus Aceton/Hexan, Schmp. 196,5–197°. UV/VIS (MeOH): 273 (3,79), *ca.* 420–425 (2,69). IR (KBr): 3380, 2930, 2860, 1642, 1605, 1380, 1370, 1348, 1340, 1318, 1305, 1271, 1268, 1225, 1153, 1121, 1024, 983, 903, 895, 805, 760, 696, 650. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 1,12 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 7, 3H, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,14 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 6,5, 3H, CH<sub>3</sub>(17)); 1,34 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 2,36 (*br. d*, <sup>2</sup>*J* = 12, *w<sub>v/2</sub>* = 20, 1H, H<sub>β</sub>–C(1)); 2,53, 2,66 (*AB* von *ABM*, <sup>2</sup>*J<sub>AB</sub>* = 13, <sup>3</sup>*J<sub>AM</sub>* = 5,5, <sup>3</sup>*J<sub>BM</sub>* = 7, je 1H, CH<sub>2</sub>(15)); 2,78 (*br. «s»*, *w<sub>v/2</sub>* = 5, 1H, H<sub>a</sub>–C(5)); 4,02 (*sext.*-ähnliches *m*, *J* ≈ 6,5, *M* von *ABM*, 1H, H–C(16)); 4,18 (*m*, *w<sub>v/2</sub>* = 6, 1H, H<sub>a</sub>–C(6)); 4,68 (*d*, <sup>3</sup>*J<sub>7β,6α</sub>* = 2, 1H, H<sub>β</sub>–C(7)); 5,00, 5,12 (*m*, *w<sub>v/2</sub>* = 4, «*t*», *J* ≈ 1,5, je 1H, CH<sub>2</sub>=C(4)). MS: 362 (2, *M*<sup>+</sup>), 344 (3, *M*<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 329 (2, *M*<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O), 326 (2, *M*<sup>+</sup> – 2H<sub>2</sub>O), 318 (7, *M*<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CHO), 315 (3), 311 (4, 326 – CH<sub>3</sub>), 300 (100, 318 – H<sub>2</sub>O), 285 (24, 300 – CH<sub>3</sub>), 272 (10, 300 – CO), 271 (11), 257 (20, 272 – CH<sub>3</sub>), 204 (13), 202 (11), 190 (17), 95 (12), 91 (13), 79 (9), 77 (11), 55 (14), 45 (37), 43 (28), 41 (25).

<sup>15</sup>) Als Vergleich zum (15*S*)-Epimeren **3a**. Neue Messungen der für die Zuordnung der Konfiguration an C(15) relevanten Spektraldaten, s. [5]; vgl. auch [6].

e) **Royleanon 10**. Gelber Lack (1,5 mg), nach Spektren identisch mit der aus *C. coeruleus* isolierten Verbindung [10].

f) **Allylroyleanon 11**. Gelber Lack (7 mg). UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 270 (3,87), 400 (2,80). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(19)); 1,65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 2,04 (s, 3H, AcO-C(18)); 2,65 (br. d, <sup>2</sup>J = 14, w<sub>1/2</sub> = 20, 1H, H<sub>β</sub>-C(1)); 3,19 (d, <sup>3</sup>J = 6,5, 2H, CH<sub>2</sub>(15)); 4,04, 4,06 (AB, <sup>2</sup>J = 12, je 1H, CH<sub>2</sub>(18)); 4,20 (m, w<sub>1/2</sub> = 5, 1H; H<sub>α</sub>-C(6)); 4,52 (d, <sup>3</sup>J<sub>7β,6α</sub> = 1,4, 1H, H<sub>β</sub>-C(7)); 5,04, 5,13 (je d«q», <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 10, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17, <sup>2</sup>J ≈ <sup>4</sup>J ≈ 2, je 1H, CH<sub>2</sub>(17)); 5,07 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 6, 1H, H<sub>β</sub>-C(3)); 5,80 (dd«q», <sup>3</sup>J = 17, 10, 6,5, 1H, H-C(16)); 8,00 (s, 1H, HCOO-C(3)). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 1,44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(19)); 1,70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 1,97 (s, 3H, AcO-C(18)); 2,26 (br. «s», w<sub>1/2</sub> = 5, 1H, H<sub>α</sub>-C(5)); 2,55 (br. d«t», <sup>2</sup>J = 13, w<sub>1/2</sub> = 18, 1H, H<sub>β</sub>-C(1)); 3,16 (d«q», <sup>3</sup>J = 6,5, <sup>4</sup>J = 2, 1H, H-C(15)); 3,96, 4,08 (AB, <sup>2</sup>J = 12, je 1H, CH<sub>2</sub>(18)); 4,12 (m, w<sub>1/2</sub> = 6, 1H, H<sub>α</sub>-C(6)); 4,62 (d, <sup>3</sup>J<sub>7β,6α</sub> = 2, 1H, H<sub>β</sub>-C(7)); 4,96, 5,07 (je d«q», <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 10, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17, <sup>2</sup>J ≈ <sup>4</sup>J ≈ 2, je 1H, H-C(17)); 4,98 (m, w<sub>1/2</sub> = 6, 1H, H<sub>β</sub>-C(3)); 5,85 (dd«q», <sup>3</sup>J = 17, 10, 6,5, 1H, H-C(16)); 8,11 (s, 1H, HCOO-C(3)). MS: 448 (55, M<sup>+</sup>), 434 (27, M<sup>+</sup> + 1 - CH<sub>3</sub>), 432 (7, M<sup>+</sup> + 2 - H<sub>2</sub>O), 430 (5, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 415 (5, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>), 402 (5, M<sup>+</sup> - HCOOH oder 430 - CO), 388 (22, M<sup>+</sup> - HOAc), 370 (8, M<sup>+</sup> - HOAc - H<sub>2</sub>O), 360 (11, M<sup>+</sup> - HOAc - CO), 342 (15, M<sup>+</sup> - HOAc - HCOOH), 327 (13, 342 - CH<sub>3</sub>), 326 (17), 325 (14), 324 (24, 342 - H<sub>2</sub>O), 309 (54, 324 - CH<sub>3</sub>), 296 (44, 324 - CO oder 342 - HCOOH), 281 (36, 296 - CH<sub>3</sub>), 233 (21), 217 (20), 109 (25), 95 (21), 91 (25), 83 (22), 81 (22), 77 (20), 69 (21), 60 (29), 55 (29), 53 (23), 45 (38), 44 (71), 43 (100), 41 (70).

g) **Spirocoleon 12** (12-O-Desacetylcoleon Q, 15-Epilanugon F). Farbloses amorphes Pulver (2 mg). UV (MeOH): 232 (3,98). CD (MeOH, c = 0,580 mg/ml, unter 300 nm c = 0,052 mg/ml, d = 1 cm, RT.): 230 (+), 238 (0), 242 (-1,07), 246 (0), 261 (7,10), ca. 290 (sh, +2,14), 316 (0), 330 (-0,26), 355 (0), 381 (+0,22), ca. 420 (0). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3480 (br.), 3000, 2970, 2930, 1700, 1660, 1460, 1395, 1375, 1230 (br.), 1150, 1115, 1041, 1025. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 0,95 (dd, <sup>2</sup>J = 3,5, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 6,5, 1H, H'-C(16)<sup>16)</sup>; 1,11 (dd, <sup>2</sup>J = 3,5, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 9, 1H, H-C(16)); 1,16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,26 (d, <sup>3</sup>J = 6,5, 3H, CH<sub>3</sub>(17)); 1,37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(19)); 1,68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 2,29 (br. «s», w<sub>1/2</sub> = 4, 1H, H<sub>α</sub>-C(5)); 4,03 (s, 1H, H<sub>β</sub>-C(12)); 4,20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>6α,7β</sub> = 2,5, <sup>3</sup>J<sub>6α,5α</sub> = 1,5, 1H, H<sub>α</sub>-C(6)); 4,66 (d, <sup>3</sup>J<sub>7β,6α</sub> = 2,5, 1H, H<sub>β</sub>-C(7)).

h) **Spirocoleon 13** (7-O-Acetyl-12-O-desacetyl-19-hydroxycoleon Q). Farblose Nadeln (60 mg) aus Aceton/Hexan, Schmp. 200–201°. UV (MeOH): 235 (3,97). CD (MeOH, c = 0,580 mg/ml, unter 300 nm c = 0,053 mg/ml, d = 1 cm, RT.): 227 (+10,0), 244 (0, Tal), 260 (+9,39), 294 (0), 324 (-0,47), 358 (0), 380 (+0,21), ca. 420 (0). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3360, 2930, 1730, 1700, 1672, 1370, 1230 (br.), 1100, 1092, 1058, 1020, 975, 955, 924, 916, 700, 658. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 0,92 (dd, <sup>2</sup>J = 3,5, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 7, 1H, H'-C(16)<sup>16)</sup>; 1,04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,05 (dd, <sup>2</sup>J = 3,5, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 9, 1H, H-C(16)); 1,25 (d, <sup>3</sup>J = 6,4, 1H, CH<sub>3</sub>(17)); 1,54 (br. «s», w<sub>1/2</sub> = 4, 1H, H<sub>α</sub>-C(5)); 1,77 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 1,97 (s, 3H, AcO-C(7)); 3,36, 4,25 (AB, <sup>2</sup>J = 11,5, je 1H, CH<sub>2</sub>(19)); 3,88 (s, 1H, H<sub>β</sub>-C(12)); 4,14 (t-artiges m, w<sub>1/2</sub> = 6, 1H, H<sub>α</sub>-C(6)); 5,75 (d, <sup>3</sup>J<sub>7β,6α</sub> = 2, 1H, H<sub>β</sub>-C(7)). MS: M<sup>+</sup> nicht sichtbar, 346 (20, M<sup>+</sup> - HCOOH), 328 (24, M<sup>+</sup> - HCOOH - H<sub>2</sub>O), 313 (6, 328 - CH<sub>3</sub>), 300 (21, 328 - CO), 285 (16, 300 - CH<sub>3</sub>), 272 (11, 328 - 2CO), 271 (16), 243 (10), 229 (10), 217 (14), 206 (10), 201 (12), 177 (11), 115 (16), 109 (11), 95 (20), 91 (16), 83 (16), 81 (16), 79 (13), 77 (14), 67 (15), 55 (32), 53 (11), 45 (13), 43 (100), 41 (35).

i) **Spirocoleon 14** (18-Acetoxy-12-O-desacetylcoleon Q). Farblose, feine Nadeln (2 mg) aus Et<sub>2</sub>O/Hexan, Schmp. 143–144°. UV (MeOH): 230 (3,94), 260 (sh, 3,73). CD (MeOH, c = 0,275 mg/ml, unter 300 nm c = 0,046 mg/ml, d = 1 cm, RT.): 222 (+2,65), 235 (0), 242 (-2,12), 250 (0), 260 (+3,00), 302 (0), 325 (-0,24), 356 (0), ca. 380 (br., +0,12), ca. 410 (0). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3500, 2930, 2855, 1720, 1700, 1660, 1600, 1460, 1375, 1250, 1200, 1035. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 0,92 (dd, <sup>2</sup>J = 3,5, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 7, 1H, H'-C(16)<sup>16)</sup>; 1,08 (dd, <sup>2</sup>J = 3,5, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 9, 1H, H-C(16)); 1,26 (d, <sup>3</sup>J = 6,6, 3H, CH<sub>3</sub>(17)); 1,29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(19)); 1,78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 1,94 (br. «s», w<sub>1/2</sub> = 4, 1H, H<sub>α</sub>-C(5)); 1,98 (s, 3H, AcO-C(18)); 3,55, 4,20 (AB, <sup>2</sup>J = 11, je 1H, CH<sub>2</sub>(18)); 3,77 (s, 1H, H<sub>β</sub>-C(12)<sup>17)</sup>; 4,15 (t-artiges m, w<sub>1/2</sub> = 6, 1H, H<sub>α</sub>-C(6)); 4,52 (d, <sup>3</sup>J<sub>7β,6α</sub> = 2, 1H, H<sub>β</sub>-C(7)). MS: 406 (1, M<sup>+</sup>), 388 (10, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 328 (57, M<sup>+</sup> - HOAc - H<sub>2</sub>O), 313 (14, M<sup>+</sup> - HOAc - H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>), 310 (11, M<sup>+</sup> - HOAc - 2H<sub>2</sub>O), 300 (19, 328 - CO), 295 (21, 310 - CH<sub>3</sub>), 285 (16, 300 - CH<sub>3</sub>), 271 (16), 241 (13), 234 (18), 229 (16), 219 (13), 217 (16), 115 (13), 95 (25), 91 (21), 83 (15), 81 (17), 79 (14), 77 (16), 69 (13), 67 (16), 57 (16), 55 (30), 53 (15), 43 (100), 41 (44).

j) **Spirocoleon 15** (Coleon Y)<sup>18)</sup>. Farblose Nadeln (40 mg) aus Et<sub>2</sub>O/Hexan oder Aceton/Hexan, Schmp. 194–195<sup>19)</sup>. CD (MeOH, c = 0,600 mg/ml, unter 300 nm c = 0,054 mg/ml, d = 1 cm, RT.): 218 (+5,79), 233

<sup>16)</sup> H'-C(16) ist cis-ständig zu CH<sub>3</sub>(17), vgl. [2].

<sup>17)</sup> Ohne Zugabe von D<sub>2</sub>O: 3,83 ppm.

<sup>18)</sup> Zusätzliche Daten in [10]: CD in MeOH, <sup>1</sup>H-NMR bei 200 MHz.

<sup>19)</sup> Vgl. den Schmp. von 199,6–199,8° nach Umkristallisation aus Diisopropyläther/Aceton [10].

(0), 242 (-4,42), 249 (0), 258 (+5,79), 290 (0), 325 (-0,63), 354 (0), 382 (+0,49), *ca.* 440 (0).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,00 (*dd*,  $^2J = 4$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 7$ , 1H,  $\text{H}'\text{-C}(16)^{16}$ ); 1,26 (*d*,  $^3J = 6,5$ , 3H,  $\text{CH}_3(17)$ ); 1,38 (*dd*,  $^2J = 4$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 9,5$ , 1H,  $\text{H-C}(16)$ ); 1,42 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(19)$ ); 1,73 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(20)$ ); 2,04, 2,05 (*je s*, *je* 3H,  $\text{AcO-C}(3)$ ,  $\text{AcO-C}(18)$ ); 2,13 (*br. «s»*,  $w_{1/2} = 4$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$ ); 3,98, 4,10 (*AB*,  $^2J = 12$ , *je* 1H,  $\text{CH}_2(18)$ ); 4,00 (*s*, 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(12)$ ); 4,08 (*m*,  $w_{1/2} \approx 6$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$ ); 4,52 (*d*,  $^3J_{\beta,6\alpha} = 1,5$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$ ); 4,93 (*m*,  $w_{1/2} = 6$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ ): 0,94 (*dd*,  $^2J = 3,5$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 7$ , 1H,  $\text{H}'\text{-C}(16)^{16}$ ); 1,10 (*dd*,  $^2J = 3,5$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 9$ , 1H,  $\text{H-C}(16)$ ); 1,28 (*d*,  $^3J = 6,5$ , 3H,  $\text{CH}_3(17)$ ); 1,44 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(19)$ ); 1,80 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(20)$ ); 1,94, 1,96 (*2 s*, *je* 3H,  $\text{AcO-C}(3)$ ,  $\text{AcO-C}(18)$ ); 2,25 (*br. «s»*,  $w_{1/2} = 3,5$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$ ); 3,81 (*s*, 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(12)$ ); 3,95, 4,10 (*AB*,  $^2J = 10,5$ , *je* 1H,  $\text{CH}_2(18)$ ); 4,11 (*t-artiges m*,  $w_{1/2} = 6$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$ ); 4,54 (*d*,  $^3J_{\beta,6\alpha} = 2$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$ ); 4,83 (*t-artiges m*,  $^3J = 2,5$ ,  $w_{1/2} = 6$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$ ).

k) *Spirocoleon 16* (3-O-Desacetyl-3-O-formylcoleon Y)<sup>18</sup>. Roh 2,2 g; reinste Kristalle als farblose Prismen aus Aceton/Hexan, Schmp. 210,4–211°. CD (MeOH,  $c = 0,600$  mg/ml, unter 300 nm  $c = 0,055$  mg/ml,  $d = 1$  cm, RT.): 218 (+6,44), 235 (0), 242 (-4,13), 250 (0), 260 (+5,69), 290 (0), 324 (-0,63), 354 (0), 381 (+0,50), *ca.* 450 (0).  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ ): 0,94 (*dd*,  $^2J = 3,5$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 7$ , 1H,  $\text{H}'\text{-C}(16)^{17}$ ); 1,10 (*dd*,  $^2J = 3,5$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 8,8$ , 1H,  $\text{H-C}(16)$ ); 1,27 (*d*,  $^3J = 6,4$ , 3H,  $\text{CH}_3(17)$ ); 1,46 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(19)$ ); 1,81 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(20)$ ); 1,97 (*s*, 3H,  $\text{AcO-C}(18)$ ); 2,23 (*br. «s»*,  $w_{1/2} = 4$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$ ); 3,81 (*s*, 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(12)$ ); 3,98, 4,06 (*AB*,  $^2J = 11$ , *je* 1H,  $\text{CH}_2(18)$ ); 4,12 (*t-artiges m*,  $w_{1/2} = 5$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$ ); 4,56 (*d*,  $^3J_{\beta,6\alpha} = 2$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$ ); 4,98 (*t-artiges m*,  $w_{1/2} = 6$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$ ); 8,12 (*s*, 1H,  $\text{HCOO-C}(3)$ ).

l) *Spirocoleon 17* (3,18-Di-O-desacetyl-3,18-di-O-formylcoleon Y). Farblose, amorphe Substanz (7 mg). UV (MeOH): 235 (3,87). CD (MeOH,  $c = 0,720$  mg/ml, unter 300 nm  $c = 0,065$  mg/ml,  $d = 1$  cm, RT.): 220 (+5,40), 236 (0), 242 (-2,66), 248 (0), 260 (+5,00), 290 (0), 324 (-0,36), 352 (0), 380 (+0,38), *ca.* 460 (0). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3500, 3000, 2930, 1715 (*br.*), 1665, 1605, 1460, 1440, 1370, 1320, 1275, 1185, 1170, 1020, 917.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,02 (*dd*,  $^2J = 4$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 7$ , 1H,  $\text{H}'\text{-C}(16)^{16}$ ); 1,27 (*d*,  $^3J = 6,5$ , 3H,  $\text{CH}_3(17)$ ); 1,40 (*dd*,  $^2J = 4$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 9,5$ , 1H,  $\text{H-C}(16)$ ); 1,44 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(19)$ ); 1,74 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(20)$ ); 2,17 (*br. «s»*,  $w_{1/2} = 4$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$ ); 3,98 (*s*, 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(12)^{20}$ ); 4,11 (*m*,  $w_{1/2} = 5$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$ ); 4,16 (*s*, 2H;  $\text{CH}_2(18)$ ); 4,44 (*d*,  $^3J_{\beta,6\alpha} = 2$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$ ); 5,04 (*t-artiges m*,  $w_{1/2} = 6$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$ ); 8,08 (*s*, 2H;  $\text{HCOO-C}(3)$ ,  $\text{HCOO-C}(18)$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ ): 0,95 (*dd*,  $^2J = 3,5$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 7$ , 1H,  $\text{H}'\text{-C}(16)^{16}$ ); 1,10 (*dd*,  $^2J = 3,5$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 9$ , 1H,  $\text{H-C}(16)$ ); 1,27 (*d*,  $^3J = 6,4$ , 3H,  $\text{CH}_3(17)$ ); 1,48 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(19)$ ); 1,82 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3(20)$ ); 2,24 (*br. «s»*,  $w_{1/2} = 4$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$ ); 3,85 (*s*, 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(12)$ ); 4,08, 4,23 (*AB*,  $^2J = 10,5$ , *je* 1H,  $\text{CH}_2(18)$ ); 4,17 (*t-artiges m*,  $w_{1/2} = 5$ , 1H,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$ ); 4,58 (*d*,  $^3J_{\beta,6\alpha} = 2$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$ ); 4,97 (*t-artiges m*,  $w_{1/2} = 7$ , 1H,  $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$ ); 8,12, 8,14 (*2s*, *je* 1H,  $\text{HCOO-C}(3)$ ,  $\text{HCOO-C}(18)$ ). MS: 436 (0,5,  $M^+$ ), 418 (100,  $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 403 (4,  $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$ ), 400 (3,  $M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$ ), 385 (2,  $M^+ - 2\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$ ), 372 (9,  $M^+ - 3\text{H}_2\text{O}$ ), 357 (9,  $M^+ - 3\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$ ), 344 (5,  $M^+ - 2\text{HCOOH}$ ), 339 (7), 327 (12), 326 (33,  $M^+ - \text{H}_2\text{O} - 2\text{HCOOH}$ ), 311 (38, 326 -  $\text{CH}_3$ ), 309 (19), 308 (23),  $M^+ - 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{HCOOH}$ ), 298 (16, 326 - CO), 297 (14), 295 (23), 293 (78,  $M^+ - 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{HCOOH} - \text{CH}_3$ ), 283 (32, 311 - CO), 265 (22), 241 (18), 217 (17), 199 (18), 128 (23), 115 (28), 105 (24), 91 (39), 83 (24), 81 (27), 79 (26), 77 (37), 69 (22), 65 (23), 57 (31), 55 (45), 53 (35), 44 (39), 43 (100), 41 (99).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Ruedi, J. M. Schmid, R. Prewé, J. H. Bieri & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 66, 429 (1983).
- [2] M. Moir, P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 56, 2539 (1973).
- [3] M. Moir, P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 56, 2534 (1973).
- [4] P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 60, 1233 (1977).
- [5] P. Ruedi, J. M. Schmid & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 65, 2181 (1982).
- [6] P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 58, 1899 (1975).
- [7] S. Arihara, P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 58, 343 (1975).
- [8] F. Matloubi-Moghadam, P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 67, 209 (1984).
- [9] J. M. Schmid, P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 65, 2136 (1982).
- [10] K. Grob, P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 61, 871 (1978).
- [11] T. Miyase, F. Yoshizaki, N'Tanda Kabengele, P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 62, 2374 (1979).

<sup>20)</sup> Ohne Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ : 4,03 ppm.