

113. Plectranthone A, B, C und D. Diterpenoide Phenanthren-1,4-dione aus Blattdrüsen einer *Plectranthus* sp. (Labiatae)

von Alfredo Carlos Alder, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster*

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

(14.III.84)

Plectranthons A, B, C, and D. Diterpenoid Phenanthrene-1,4-diones from Leaf-glands of a *Plectranthus* sp. (Labiatae)

Summary

The following structures of four new 1,4-phenanthraquinones, isolated in minute amounts from the coloured leaf-glands of a *Plectranthus* sp. obtained from the borders of Lake Kivu, Rwanda, are proposed: plectranthon A (**1**; 3-hydroxy-5,7,8-trimethyl-2-(2-propenyl)phenanthrene-1,4-dione), plectranthon B (**2**; 2-(2ξ-acetoxypropyl)-3-hydroxy-5,7,8-trimethylphenanthrene-1,4-dione), plectranthon C (**3**; 3-hydroxy-7,8-dimethyl-2-(2-propenyl)phenanthrene-1,4-dione), and plectranthon D (**4**; 3-hydroxy-7,8,10-trimethyl-2-(2-propenyl)phenanthrene-1,4-dione). 2-(2ξ-Hydroxypropyl)-3,6-dihydroxy-5,7,8-trimethylphenanthrene-1,4-dione (**11**), a compound very similar to **1–4**, was prepared by a *Wagner-Meerwein* rearrangement of coleon E (**5**). Biogenetically, the plectranthons are derived from abietanoic precursors. The compounds **1**, **2** and **4** are the first natural C₂₀-phenanthrenes of diterpenoid origin.

1. Einleitung. – Eine *Plectranthus*-Art aus Rwanda, Afrika, deren exakte Bestimmung noch nicht durchgeführt werden konnte¹⁾, erwies sich als relativ reich an kugeligen, orange gefärbten Terpendrüsen und wurde deshalb in unser Programm der Untersuchungen von Drüsenfarbstoffen aufgenommen²⁾.

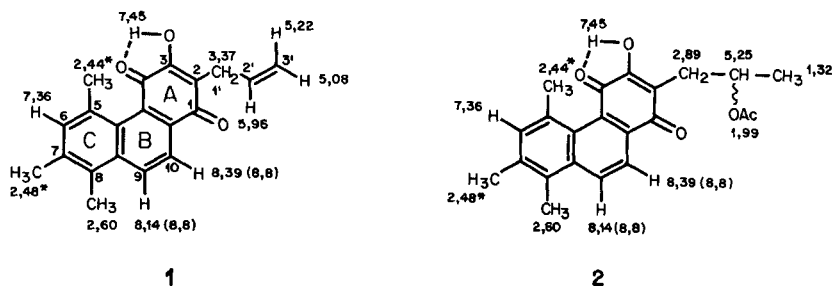
Milde Extraktion mit Et₂O ergab einen tiefroten Extrakt, der ohne Vorbehandlung durch Verteilung zwischen 90proz. MeOH und Petroläther direkt an *Sephadex LH-20* chromatographiert und in vier gefärbte Hauptzonen aufgetrennt wurde. Wir berichten hier über die Inhaltsstoffe der unpolarsten Zone³⁾.

Feintrennung an Kieselgel gab das Gemisch von drei gelborangen, sich sehr ähnlich verhaltenden Verbindungen **A**, **C** und **D** einerseits sowie einer etwas polaren Komponente **B**, die gut abgetrennt und kristallisiert werden konnte. **A** liess sich aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther fast rein auskristallisieren. Die Mutterlauge, enthaltend **A**, **C**

¹⁾ Stecklinge erhielten wir am 17.4.1974 von Frau *Regine Pfister*, Zürich, die sie bei Kibuye am Lake Kivu, Rwanda, auf ca. 1400 m Höhe gesammelt hatte. Vermehrung und Aufzucht erfolgten während der Sommer 1975 und 1976 im Freien in der Nähe von Zürich. Herbarmaterial wird zur Verfügung gehalten.

²⁾ Vorangehende Arbeit, s. [1].

³⁾ Über weitere Inhaltsstoffe werden wir später berichten.

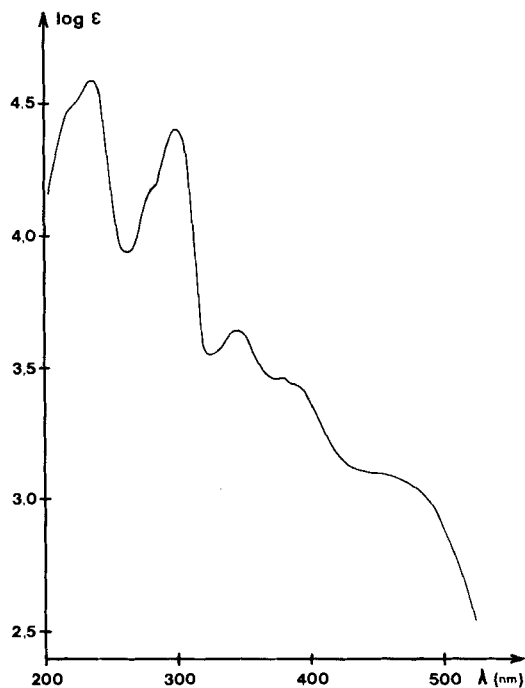


* Vertauschbare Zuordnungen.

und **D**, ergab nach erneuter Chromatographie das kristalline Gemisch der Komponenten **C** und **D**, dessen Trennung bisher nicht gelang.

2. Struktur der Komponente A. – Erhalten wurden 12 mg⁴⁾ feine, rote Nadeln, Schmp. 183–186°; Violettfärbung auf DC bei Bedampfen mit NH₃.

Aus dem UV/VIS- (s. Fig.) und IR-Spektrum (1660, 1643 cm⁻¹, in KBr) konnte auf das Vorliegen eines polycyclischen Chinons geschlossen werden. Dementsprechend tritt



Figur. UV/VIS-Spektrum von Plectranthon A (1) in Et₂O

⁴⁾ Ausbeuteangaben beziehen sich auf Reinsubstanzen aus 500 g luftgetrockneten Blättern und Stengeln.

in Massenspektren neben dem M^+ -Pik (m/z 306, 100%) ein $[M + 1]$ - und ein (schwacher) $[M + 2]$ -Pik auf; daraus folgt die Molekularformel $C_{20}H_{18}O_3$. Ausgeprägt sind wie zu erwarten, Fragmentierungen mit Ausstossung von CH_3 und CO [2] [3]. Im 1H -NMR sind die folgenden Gruppen erkennbar: eine Allylgruppe, eine schwach chelierte OH- und drei CH_3 -Gruppen an einem aromatischen System. Ausser drei Einprotonensignalen (ein s und ein AB -System bei tiefem Feld) sind keine weiteren Signale vorhanden. Aufgrund von biogenetischen Überlegungen und Vergleichen mit Spektren von Phenanthren-1,4-dionen [4–6] nahmen wir an, dass ein substituiertes Phenanthren-1,4-dion vorliegt, obschon solche Verbindungen als Naturstoffe noch kaum bekannt geworden sind; vgl. die Diskussion in *Kap. 6*.

Die Verteilung der funktionellen Gruppen erfolgte aufgrund der nachstehenden Argumente: a) Die Allylgruppe an C(2) aus biogenetischen Überlegungen, weil wir schon zahlreiche Abietanoide mit Allyl⁵⁾- und 2-Hydroxypropyl⁶⁾-Seitenketten mit dieser Substitution aufgefunden haben; darüberhinaus ist Coleon E (5) [9] eine Hauptkomponente der untersuchten *Plectranthus*-Art³⁾. b) Da bei 6,7–6,8 ppm (vgl. [6]) kein Chinonproton nachzuweisen ist und in A zudem eine chelierte OH-Gruppe (δ 7,45 ppm) mit erhöhter Acidität (vinylloge Säure⁷⁾) vorhanden ist, schliessen wir auf ein Hydroxy-1,4-chinon⁸⁾. c) Das AB -System bei 8,14 und 8,39 ppm, $^3J = 8,8$ Hz, ordnen wir H–C(9) und H–C(10) zu, vgl. [6] [9] sowie analoge Werte der Modellverbindungen 10 und 11 (*Kap. 5*). d) Die CH_3 -Gruppen müssen, unter Berücksichtigung der Verteilung der übrigen Funktionen im Ring C stehen. Da das Signal von H–C(5), welches wegen des koplanaren, *peri*-ständigen CO(4) über 9 ppm zu erwarten wäre [6], fehlt, muss eine CH_3 -Gruppe an C(5) stehen. Für die Verteilung der verbleibenden zwei CH_3 -Gruppen haben wir keine Beweise. Aufgrund von biogenetischen Vorstellungen und im Vergleich mit den partialsynthetisch hergestellten Modellverbindungen 10 und 11 (s. *Kap. 5*) weisen wir ihnen die Positionen C(7) und C(8) zu.

Daraus folgt die plausible, aber noch nicht streng bewiesene Struktur für A: 3-Hydroxy-5,7,8-trimethyl-2-(2-propenyl)phenanthren-1,4-dion (1); als Trivialnamen schlagen wir «Plectranthon A» vor.

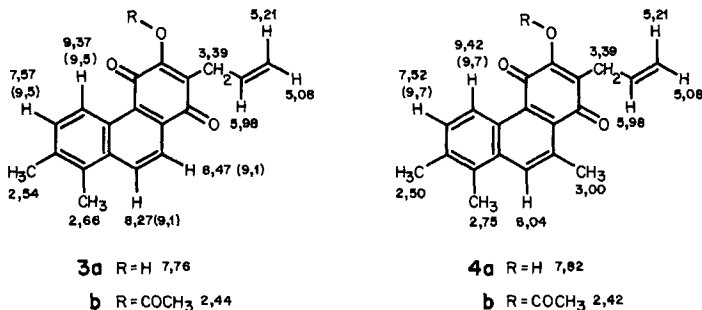
3. Konstitution der Komponente B. – Erhalten wurden 1,5 mg⁴⁾ orangerote Plättchen, Schmp. 173–175°. Das UV/VIS-Spektrum ist weitgehend gleichartig wie dasjenige von A. Deutlich verschieden ist das IR-Spektrum, das eine starke Esterbande (1736 cm^{-1} , in KBr) aufweist. Zusammen mit den 1H -NMR-Signalen ergibt sich, dass eine 2-Acetoxypropyl-Seitenkette⁶⁾ vorliegt. Der Vergleich mit den NMR-Daten von 1 zeigt, dass der Phenanthrengrundkörper gleich substituiert sein muss. In Analogie zu 1 folgt, dass die Komponente B die plausible Konstitution eines 2-(2 ξ -Acetoxypropyl)-3-hydroxy-5,7,8-trimethylphenanthren-1,4-dions (2) besitzt, für das wir den Trivialnamen «Plectranthon B» vorschlagen.

⁵⁾ Allylseitenketten finden sich in folgenden Diterpenen: Coleon F [7], Lanugone A, B, C, D, E und M [8].

⁶⁾ Eine 2-Hydroxypropyl-Seitenkette findet sich in Coleon E [9], den Lanugonen L, P und S [8] sowie in einigen Royleanonon [10]. Die acetylierte Form ist bisher in Naturprodukten nicht angetroffen, jedoch partialsynthetisch hergestellt und spektroskopisch charakterisiert worden, s. z. B. [9].

⁷⁾ Vgl. die Violettfärbung auf DC mit NH_3 -Dampf analog zu den Royleanonon, s. z. B. [11].

⁸⁾ Die tautomere Hydroxy-1,2-chinon-Form kann somit aus spektroskopischen und biogenetischen (Allylgruppe an C(2)) Gründen sowie aufgrund der thermodynamischen Stabilität (H-Brücke) ausgeschlossen werden.



4. Struktur der Komponenten C und D. – Erhalten wurden 1,1 mg Mischkristalle, Schmp. ca. 155–165° mit C/D ca. 3:1⁹⁾. Beide sind nach ¹H-NMR-Spektren nahe verwandt mit dem Chinon A, besitzen jedoch das stark paramagnetisch verschobene H–C(5). Da dieses mit einem Nachbarproton (7,57 ppm in C; 7,52 ppm in D) koppelt (AB-System, ³J = 9,5 resp. 9,7 Hz), muss letzteres H–C(6) zugeordnet werden. C ist eine Nor-Verbindung (*m/z* 292, 100%; *M*⁺, C₁₉H₁₆O₃) und enthält ein weiteres AB-System, welches mit 1 und 2 vergleichbare chemische Verschiebungen aufweist; insbesondere tritt das zu CO(1) *peri*-ständige, paramagnetisch verschobene H–C(10) auf. Die beiden noch restlichen CH₃-Gruppen müssen somit an C(7) und C(8) stehen. Derselbe Schluss ergibt sich aus einem Vergleich ihrer chemischen Verschiebungen mit 1 und 2. Demnach hat die Komponente C die Struktur eines 3-Hydroxy-7,8-dimethyl-2-(2-propenyl)phenanthren-1,4-dions (3a) und soll als «Plectranthon C» bezeichnet werden.

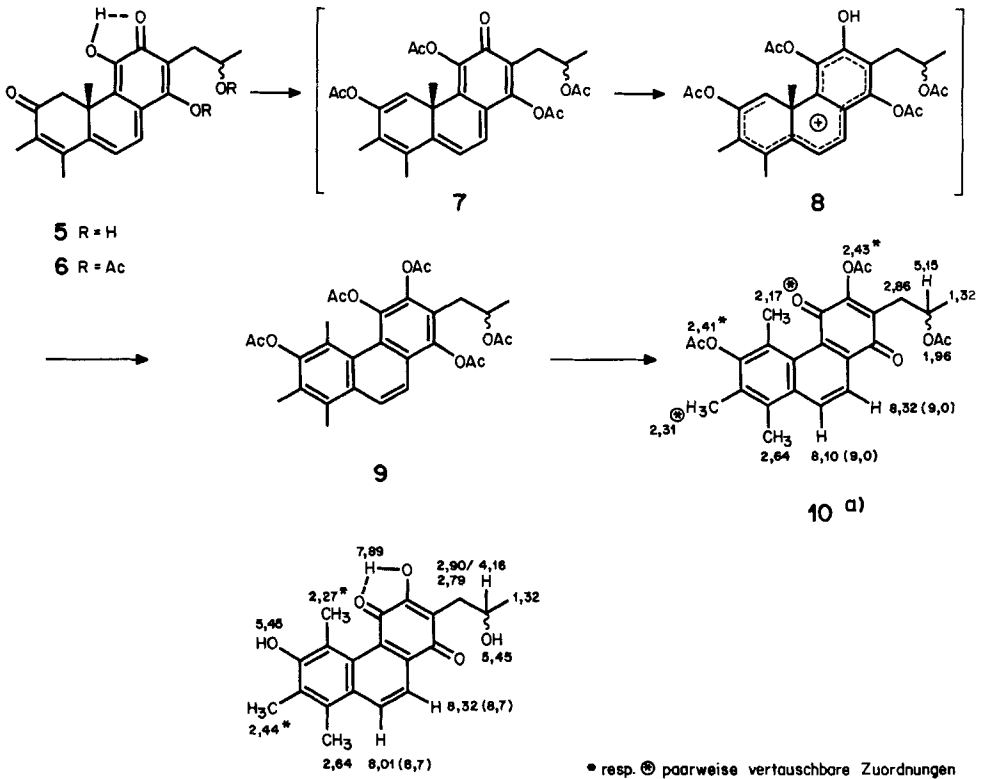
Die Nebenkomponente D weist nach ¹H-NMR-Spektren ebenfalls eine Allylgruppe, eine chelierte OH-Gruppe, das AB-System von H–C(5) und H–C(6) und zwei CH₃-Gruppen an C(7) und C(8) auf. Da das AB-System der Protonen an C(9) und C(10) fehlt und das bei tiefem Feld zu erwartende Signal von H–C(10) durch das einer paramagnetisch verschobenen CH₃-Gruppe ersetzt ist, schliessen wir auf die recht unerwartete Struktur 4a für D: 3-Hydroxy-7,8,10-trimethyl-2-(2-propenyl)phenanthren-1,4-dion (= «Plectranthon D»). Eine zusätzliche Bestätigung für die Strukturen 3a und 4a ergab sich durch Acetylierung von HO–C(3) zum Gemisch der nicht auftrennbaren Mono-*O*-acetylverbindungen 3b und 4b, rotorange Plättchen, Schmp. 125–131°. Mit Ausnahme des fehlenden Signals der chelierten OH-Gruppe sind alle anderen Signale praktisch unverändert anwesend.

5. Partialsynthese von Phenanthren-1,4-dion 11 aus Coleon E (5); s. Schema 1. – Die säurekatalysierte Umlagerung von Coleon E(5) in 2-(2-(ξ-Acetoxypropyl)-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-5,7,8-trimethylphenanthren hatten wir früher beschrieben [9]. Die Umlagerung verläuft allerdings nicht leicht und ergibt viele Nebenprodukte.

Jetzt wurde Coleon E (5) zuerst acetyliert (→6; vgl. [9]) und dann mit BF₃/Ac₂O umgelagert. Vermutlich ist das Enolacetat 7 Zwischenprodukt. Das delokalisierte Kation 8 hat viele Möglichkeiten zur Umlagerung, und 9 bildet sich auch hier nur in kleiner Ausbeute. Nach Verseifung und Oxydation zum Chinon sowie erneuter Acety-

⁹⁾ Verhältnisbestimmung aus den Integralwerten der ¹H-NMR-Spektren.

Schema 1



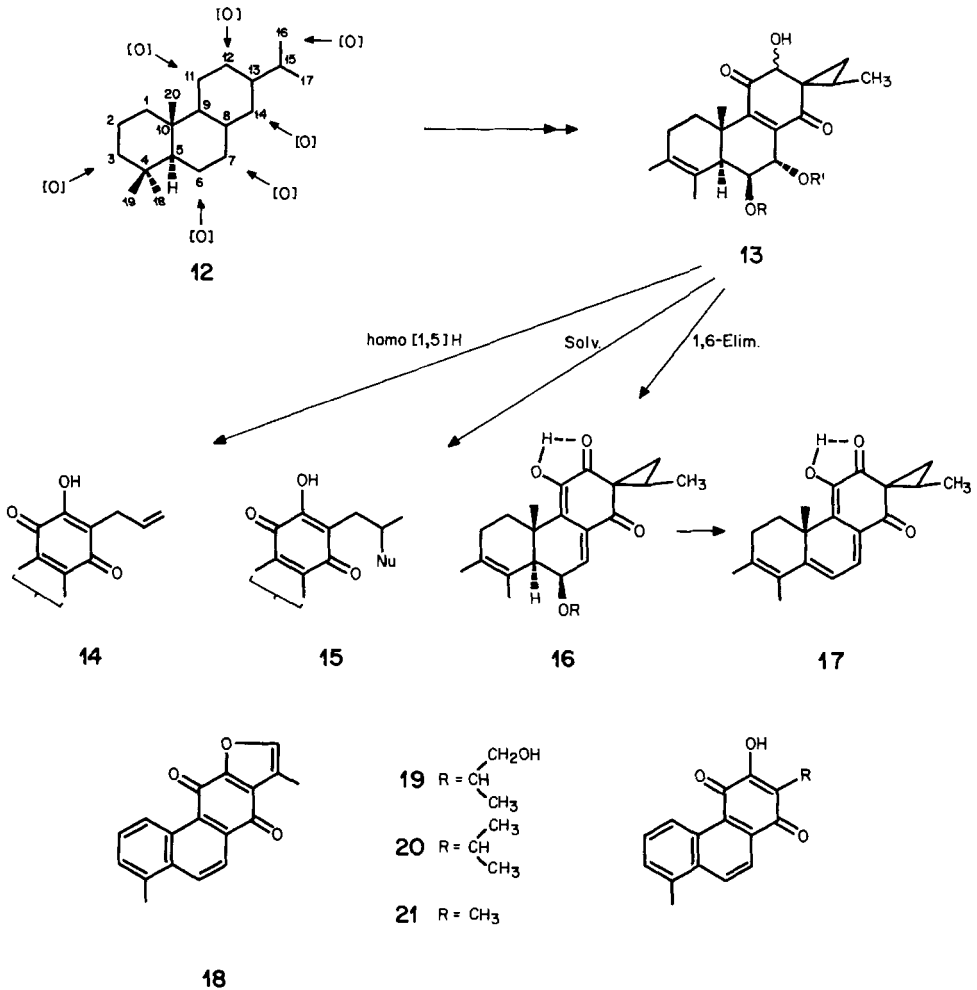
^{a)} Unterscheidung der Acetoxy-Methylgruppen durch die schärferen Signale (keine Verbreiterung durch weitreichende Kopplungen).

lierung konnte nach Chromatographie das kristalline, rote Chinon **10**, Schmp. 116–119°, gewonnen werden (¹H-NMR-Daten, s. **10**). Erneute Verseifung lieferte das gesuchte Chinon **11**, dunkelrotes, amorphes Pulver. Die Konstitution **11** beruht auf der Annahme, dass ausser der [1,2]-CH₃-Verschiebung keine weitere Umlagerung im Molekül eingetreten ist.

Das UV/VIS-Spektrum von **11** stimmt im UV-Bereich sehr gut mit den entsprechenden Spektren der Plectranthone überein, hingegen ist die Absorption im VIS wegen der zusätzlichen OH-Gruppe deutlich bei längeren Wellenlängen zu finden. Ausgezeichnet ist die Übereinstimmung der ¹H-NMR-Daten mit denen der Plectranthone; die relative Hochfeldverschiebung von CH₃-C(5) steht in Übereinstimmung mit zahlreichen Literaturangaben über den beschirmenden Einfluss von *ortho*-ständigen OH-Gruppen auf CH₃-Gruppen an Aromaten.

6. Bemerkungen. – Betrachtet man alle spektroskopischen Daten der Verbindungen **1–4**, **10** und **11** miteinander, so ergibt sich ein konsistentes Bild, das die vorgeschlagenen Konstitutionen zwar nicht beweist, aber doch stützt.

Schema 2



Wir haben bei mehreren Gelegenheiten darauf hingewiesen, dass die hochoxygenierten und dehydrierten Coleone, z. B. die Coleone E (5) [9] und F (Allyl- anstelle von 2-Hydroxypropyl-) [7] hart an der Grenze zu aromatischen Verbindungen, d. h. Phenanthren Derivaten, stehen, und dass Umlagerungsprodukte in der Natur vorkommen könnten [11]. Hier ist der Nachweis erstmals erbracht worden. Entgegen unseren Erwartungen sind diese Phenanthren-1,4-dione unter den unpolarsten Fraktionen zu finden. Sie sind deshalb, und weil ihre Menge recht klein ist, vermutlich bisher übersehen worden.

Eine Deutung der Biogenese der Plectranthone aus einem abietanoiden Vorläufer (12; s. Schema 2) verlangt eine Hydroxylierung an C(3), C(11), C(12), C(14) und C(16) und eventuell weiteren Positionen. Mit einer geeigneten Abgangsgruppe an C(3) kann die CH₃-Wanderung von C(4) nach C(3) eingeleitet werden (13), vgl. [12]. Solche *abeo*-

Strukturen haben wir in den Coleonen E [9], F [7], M [12], O [12] und 19-Acetoxy-O [13] und den *cis*-Butadienen Coleon Z [13] und Derivaten, vgl. [14], aufgefunden. Die Allylgruppe in **14** kann aus einem Spirocoleon **13** mit *cis*-ständigem CH₃ zu CO(14) durch *homo*-[1,5]-H-Verschiebung entstehen [15]. Solvolyse des Spirocyclopropan liefert die 2-substituierte 1-Propyl-Seitenkette in **15** [15]. Ein attraktives Zwischenprodukt für die Erzeugung einer durchgehenden Dehydrierung bis C(3) könnte das (2*H*,4*bH*)-Phenanthren-1,3-dion **16** sein, dessen Herstellung kürzlich beschrieben wurde [16]. An ihm ist die Solvolyse, nicht aber die Einführung der $\Delta^{5,6}$ -Bindung zu **17** gelungen. Spirocoleone mit unterschiedlicher Konfiguration an C(15) sind bis heute durch *ca.* 40 Vertreter bekannt geworden; vgl. [8] [11] [14].

Phenanthrene und vor allem Phenanthrenchinone mit diterpenoide Herkunft sind in der Natur bisher nur sehr selten nachgewiesen worden. Unseres Wissens sind die Plectranthone die ersten C₂₀-Phenanthrene dieser Art. Andere mit Nor-Strukturen, bei denen die Aromatisierung durch Ausstossung von CH₃-Gruppen erreicht wurde, sind das fossile Reten (1-Methyl-7-(2-methyläthyl)phenanthren) und mehrere Tanshinone aus der Wurzel von *Salvia miltiorrhiza* [17], z. B. Isokryptotanshinon (**18**), zu denen vor kurzem, aus derselben Pflanze isoliert, die Danshexikune A (**19**), B (**20**) und C (**21**) gekommen sind [18]¹⁰).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; Herrn Dr. A. Chang Sin-Ren, Pharmakologisches Institut der Universität, für die Übersetzung von Ref. [18] und den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Spektren.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Arbeitstechniken, Geräte und Angabe der Spektraldaten s. [8] [15] [16].

1. *Isolierung der Plectranthone.* Lufttrockene Blätter und feine Zweige (500 g) der *Plectranthus*-Art¹⁾ (Ernten 1975 und 1976) wurden bei RT. mit Et₂O extrahiert (3mal je 4 l, je 2 Std.). Die vereinigten Extrakte gaben nach schonendem Eindampfen i. V. 9,9 g dunkel rotbraunen Rückstand, der direkt an *Sephadex LH-20* (300 g, Säule 55 × 5,5 cm) mit Hexan/CH₂Cl₂ 1:6 und dann mit steigenden Mengen CH₂Cl₂ und Aceton (→CH₂Cl₂→CH₂Cl₂/Aceton 6:1→Aceton) chromatographiert wurde. Die mit der Front eluierende grüne Zone enthielt vornehmlich Chlorophylle (verworfen). Anschliessend wurden Fraktionen à 50 ml aufgefangen und nach DC-Kontrolle in 4 rote Hauptzonen (I–IV)³⁾ zusammengefasst. Die Hauptzone I (1,62 g) wurde an Kieselgel (*Mallinckrodt*, Typ A in [8], Säule 18 × 3,5 cm) mit Hexan/Aceton 9:1 weiter aufgetrennt. In der die Säule rasch durchwandernden orangefarbenen Zone (600 mg) waren die Phenanthrenchinone **1–4** enthalten. Erneute Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/CH₂Cl₂ 1:1 (Abtrennung von wachsartigen Stoffen), dann Polaritätssteigerung auf CH₂Cl₂/Aceton 19:1 eluierte zunächst das Gemisch **1/3a/4a** (total 30 mg), während aus der etwas polareren Zone **2** (5,5 mg) erhalten wurde. Nachreinigung von **2** mit präp. DC an Kieselgel (*Merck* Art. 5554) mit Hexan/Aceton 4:1 lieferte reines **2** (3 mg); nach Kristallisation erhielt man 1,5 mg Plectranthon **B** (**2**). Aus dem Gemisch **1/3a/4a** liess sich **1** durch Kristallisation rein abtrennen (8 mg). Rechromatographie der Mutterlauge an Kieselgel mit Hexan/CH₂Cl₂/MeOH 5:1:0,01 (Säule 7,5 × 1,5 cm) ergab vollständige Abtrennung von **1** (7,5 mg) und von **3a/4a** (2,5 mg). Kristallisation lieferte nochmals 4 mg **1** und 1,1 mg Mischkristalle der Plectranthone C (**3a**) und D (**4a**). Insgesamt erhielt man so 12 mg kristallines Plectranthon A (**1**).

2. *Plectranthon A* (**1**). Feine rote Nadeln aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther oder Aceton/Methylcyclohexan, Schmp. 183–186°. UV/VIS (Et₂O): 228 (sh, 4,54), 236,5 (4,57), 282 (sh, 4,17), 289 (sh, 4,29), 300 (4,40), 341 (3,64), 381 (3,46), 386 (3,45), *ca.* 450 (br., 3,11). UV/VIS (EtOH): 222,5 (4,62), 274 (4,33), 299 (4,35), 346 (3,80), 386 (sh, 3,59), 391 (sh, 3,55), 396 (sh, 3,51), *ca.* 510 (br., 2,89). UV/VIS (0,04*N* NaOH in EtOH): 276 (4,33), 299 (4,37), 350 (3,79), 385 (3,66), 391 (3,63), 400 (sh, 3,56), *ca.* 520 (br., 2,87). IR (KBr): 3345, 3070, 3000, 2936,

¹⁰⁾ Übersichten von anderen pflanzlichen Phenanthrenen, s. [19–22].

1660, 1643, 1605, 1581, 1570, 1456, 1430, 1421, 1388, 1353, 1329, 1239, 1297, 1285, 1116, 1045, 1000, 950, 905, 895, 881, 837, 824, 800, 761, 732. ¹H-NMR (CDCl₃): 2,44, 2,48 (je s, je 3H, CH₃-C(5), CH₃-C(7)); 2,60 (s, 3H, CH₃-C(8)); 3,37 (*ddt*», ³J = 6,5, ⁴J ≈ 1,5, 2H, CH₂(1')); 5,08, 5,22 (je *d«q»*», ³J_{cis} = 10, ³J_{trans} = 17, ²J ≈ ⁴J ≈ 1,5, je 1H, CH₂(3')); 5,96 (*ddt*, ³J = 17, 10, 6,5, 1H, H-C(2')); 7,36 (s, 1H, H-C(6)); 7,45 (s, 1H, OH-C(3)); 8,14, 8,39 (*AB*, ³J = 8,8, je 1H, H-C(9), H-C(10)). MS: 308 (4, M⁺ + 2), 307 (24, M⁺ + 1), 306 (100, M⁺), 305 (20, M⁺ - 1), 291 (9, M⁺-CH₃), 289 (6, M⁺ + 1-H₂O), 287 (4), 278 (6, M⁺-CO), 273 (6, M⁺-CH₃-H₂O), 263 (13, M⁺-CH₃-CO), 250 (3, M⁺-2CO), 235 (7, M⁺-2CO-CH₃), 223 (8), 207 (7), 202 (7), 197 (6), 192 (6), 191 (6), 189 (8), 179 (7), 176 (6), 165 (13), 153 (11), 152 (16), 101 (8), 94 (7), 89 (7), 53 (6), 43 (7), 41 (8).

3. *Plectranthon B (2)*. Orangerote Plättchen aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther, Schmp. 173-175°. UV/VIS (Et₂O): 225 (sh, 4,48), 236,5 (4,54), ca. 292 (sh, 4,32), 299 (4,37), 341 (3,63), ca. 380 (br., 3,46), 395 (sh, 3,40), ca. 450 (br., 3,12). IR (KBr): 3332, 2920, 2850, 1736, 1642, 1459, 1432, 1391, 1376, 1351, 1330, 1253, 1161, 1110, 955, 756, 733. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,32 (*d*, ³J = 6,3, 3H, CH₃(3')); 1,99 (s, 3H, AcO-C(2')); 2,44, 2,48 (je s, je 3H, CH₃-C(5), CH₃-C(7)); 2,60 (s, 3H, CH₃-C(8)); 2,89 (*«d»*, AA' von AA'X, J = 6,3, 2H, CH₂(1')); 5,25 (*«sext.»*, X von AA'X, J = 6,3, 1H, H-C(2')); 7,36 (s, 1H, H-C(6)); 8,14, 8,39 (*AB*, ³J = 8,8, je 1H, H-C(9), H-C(10)). MS: 368 (1, M⁺ + 2), 367 (2, M⁺ + 1), 366 (7, M⁺), 324 (1, M⁺-Keten), 308 (7), 307 (23), 306 (100, M⁺-HOAc), 305 (14), 291 (7, M⁺-HOAc-CH₃), 289 (6), 280 (12), 279 (8), 278 (14, M⁺-HOAc), 263 (18, 278-CH₃), 235 (8, 263-CO), 223 (6), 207 (7), 197 (8), 165 (11), 153 (7), 152 (10), 97 (11), 95 (12), 83 (13), 81 (17), 69 (30), 57 (26), 55 (23), 43 (33), 41 (25).

4. *Gemisch der Plectranthone C (3a) und D (4a)^b*. Orangerote Plättchen aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther, Schmp. ca. 155-166°. UV/VIS (Et₂O, qual.): 226 (0,995), 231 (1), 284 (sh, 0,52), 293 (0,66), 340 (0,15), 386 (0,08), ca. 445 (br., 0,03). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,50 (s, CH₃-C(7) von 4a); 2,54 (s, CH₃-C(7) von 3a); 2,66 (s, CH₃-C(8) von 3a); 2,75 (s, CH₃-C(8) von 4a); 3,00 (s, CH₃-C(10) von 4a); 3,39 (*ddt*», ³J = 6,5, ⁴J ≈ 1,5, 2H, CH₂(1')); 5,08, 5,21 (*d«q»*», ³J_{cis} = 10, *d«quint.»*, ³J_{trans} = 17, ²J ≈ ⁴J ≈ 1,5, je 1H, CH₂(3')); 5,98 (*ddt*, ³J = 17, 10, 6,5, 1H, H-C(2')); 7,52, 9,42 (*AB*, ³J = 9,7, H-C(6), H-C(5) von 4a); 7,57, 9,37 (*AB*, ³J = 9,5, H-C(6), H-C(5) von 3a); 7,76 (s, OH-C(3) von 3a); 7,82 (s, OH-C(3) von 4a); 8,04 (s, H-C(9) von 4a); 8,27, 8,47 (*AB*, ³J = 9,1, H-C(9), H-C(10) von 3a). MS: 306 (4, M⁺ von 4a), 294 (5, M⁺ + 2 von 3a), 293 (27, M⁺ + 1 von 3a), 292 (100, M⁺ von 3a), 278 (8, M⁺ von 4a-CO), 277 (29, M⁺ von 3a-CH₃), 264 (40, M⁺ von 3a-CO), 263 (8, M⁺ von 4a-CO-CH₃), 250 (13, M⁺ von 4a-2CO), 249 (39, M⁺ von 3a-CO-CH₃), 236 (22, M⁺ von 3a-2CO), 222 (20, 250-CO), 221 (17, 236-CH₃), 193 (26), 183 (23), 178 (19), 165 (21), 155 (15), 154 (13), 153 (11), 152 (19), 139 (15), 105 (19), 89 (13), 85 (10), 83 (11), 81 (12), 77 (15), 76 (11), 72 (14), 71 (16), 69 (18), 67 (11), 57 (30), 55 (22), 51 (11), 43 (28), 41 (28).

5. *Gemisch der 3-O-Acetylplectranthone C (3b) und D (4b)*. Bei RT. wurden 1,1 mg Mischkristalle 3a/4a mit 1 ml Ac₂O und einer Spatelspitze Na-Acetat über Nacht stehen gelassen, anschliessend mit Et₂O verdünnt, mit H₂O gewaschen und i. V. eingedampft. Nachreinigung an Kieselgel mit Et₂O und Kristallisation aus CH₂Cl₂/Diisopropyläther gab 0,6 mg rotorange Plättchen, Schmp. 125-131°. UV/VIS (Et₂O, qual.): 228 (1), 263 (sh, 0,28), 287,5 (0,46), 294 (0,45), 378 (br., 0,07), ca. 450 (sehr br., 0,03). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,42 (s, AcO-C(3) von 4b); 2,44 (s, AcO-C(3) von 3b); 2,48 (s, CH₃-C(7) von 4b); 2,52, 2,64 (je s, CH₃-C(7), CH₃-C(8) von 3b); 2,73 (s, CH₃-C(8) von 4b); 2,98 (s, CH₃-C(10) von 4b); 3,35 (*ddt*», ³J = 6,5, ⁴J ≈ 1,5, 2H, CH₂(1')); 5,06, 5,15 (je *d«q»*», ³J_{cis} = 10, ³J_{trans} = 17, ²J ≈ ⁴J ≈ 1,5, je 1H, CH₂(3')); 5,86 (*ddt*, ³J = 17, 10, 6,5, 1H, H-C(2')); 7,46, 9,28 (*AB*, ³J = 9,2, H-C(6), H-C(5) von 4b); 7,52, 9,28 (*AB*, ³J = 9,2, H-C(6), H-C(5) von 3b); 7,97 (s, H-C(9) von 4b); 8,20, 8,43 (*AB*, ³J = 8,8, H-C(9), H-C(10) von 3b). MS: M⁺ von 4b nicht sichtbar, 334 (2, M⁺ von 3b), 306 (3, M⁺ von 4b-Keten), 292 (9, M⁺ von 3b-Keten), 291 (3, M⁺ von 4b-Keten-CH₃), 277 (6, M⁺ von 3b-Keten-CH₃), 276 (13, 291-CH₃), 274 (3, 292-H₂O), 264 (5, 292-CO), 258 (9, 276-H₂O), 249 (3, 264-CH₃), 236 (3, 264-CO), 228 (8), 145 (21), 132 (70), 131 (26), 124 (25), 117 (51), 91 (24), 71 (18), 69 (19), 57 (38), 55 (29), 44 (100), 43 (51), 41 (32).

6. *Partialsynthese der Phenanthrenchinone 10 und 11 aus 14,16-Di-O-acetylcoleon E (6)*. Die Lösung von 29 mg rohem 6 [9] in 6 ml Ac₂O wurde bei 0° mit 4 Tropfen BF₃-Ätherat versetzt (Farbumschlag weinrot → violett → braun) und anschliessend 30 Min. auf 100° erhitzt. Aufarbeitung und Chromatographie nach [9] gaben 7 mg Pentaacetat 9 (vgl. [9]), welches ohne weitere Reinigung mit K₂CO₃ in MeOH (1 mg in 5 ml) unter N₂ versift wurde (80°, 12 Std.). Nach Ansäuern, Extraktion mit Et₂O und Oxydation mit Luftsauerstoff wurde das rohe Chinon zur besseren Reinigung acetyliert (vgl. 5) und mit präp. DC an Kieselgel mit Hexan/Aceton 7:3 chromatographiert. Kristallisation aus Et₂O/Methylcyclohexan lieferte 2,5 mg 10, rote Kristalle, Schmp. 116-119°. UV/VIS (Et₂O, qual.): 236 (1), 274 (sh, 0,34), 293 (0,48), 298 (0,485), 376 (0,07), ca. 445 (sehr br., 0,04). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,32 (*d*, ³J = 6,4, 3H, CH₃(3')); 1,96 (s, 3H, AcO-C(2')); 2,17, 2,31 (je s, je 3H, CH₃-C(5), CH₃-C(7)); 2,41, 2,43 (je s, je 3H, AcO-C(3), AcO-C(6)); 2,64 (s, 3H, CH₃-C(8)); 2,86 (*dd*-artiges

m, $w_{1/2} = 12$, 2H, CH₂(1''); 5,15 (*q*-artiges *m*, $w_{1/2} = 15$, 1H, CH₂(2'')); 8,10, 8,32 (*AB*, $^3J = 9,0$, je 1H, H–C(9), H–C(10)). MS: 466 (8, M^+), 424 (5, M^+ –Keten), 406 (6, M^+ –HOAc), 382 (3, M^+ –2 Keten), 364 (37, M^+ –Keten–HOAc), 340 (4, M^+ –3 Keten), 322 (100, M^+ –2 Keten–HOAc), 305 (4), 291 (4), 284 (5), 279 (5), 43 (99).

Verseifung von **10** (2,5 mg) mit K₂CO₃ in MeOH (1 mg in 5 ml) unter N₂ (80°, 12 Std.) und übliche Aufarbeitung gaben nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/CH₂Cl₂/MeOH 1:1:0,01 aus der roten Hauptzone 1 mg dunkelrotes, amorphes Pulver **11**. UV/VIS (Et₂O, qual.): 241 (1), 300 (br., 0,45), 345 (sh, 0,08), ca. 410 (br., 0,06), ca. 490 (sehr br., 0,04). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,32 (*d*, $^3J = 6,3$, 3H, CH₃(3')); 2,27, 2,44 (je *s*, je 3H, CH₃–C(5), CH₃–C(7)); 2,64 (*s*, 3H, CH₃–C(8)); 2,79, 2,90 (*AB* von *ABM*, $^2J_{AB} = 13$, $^3J_{AM} = 7,3$, $^3J_{BM} = 4,4$, je 1H, CH₂(1')); 4,16 (*m*, $w_{1/2} = 8$, *M* von *ABM*, 1H, H–C(2'')); 5,45 (*s*, 1H, OH–C(6)); 7,89 (*s*, 1H, OH–C(3)); 8,01, 8,32 (*AB*, $^3J = 8,7$, je 1H, H–C(9), H–C(10)). MS: 342 (2, $M^+ + 2$), 341 (9, $M^+ + 1$), 340 (39, M^+), 322 (100, M^+ –H₂O), 312 (6, M^+ –CO), 298 (26, M^+ –Keten), 296 (51, M^+ –CO₂), 281 (26, 296–CH₃), 279 (28), 268 (39), 254 (36), 253 (36), 252 (30), 239 (22), 223 (27), 213 (25), 165 (40), 152 (42), 141 (39), 116 (33), 100 (48), 43 (44), 41 (63).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **67**, 201 (1984).
- [2] *H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams*, 'Mass Spectrometry of Organic Compounds', Holden-Day, San Francisco, 1967, S. 527ff.
- [3] *K.-P. Zeller*, 'Mass Spectra of Quinones' in 'The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of the Quinonoid Compounds', Part 1, Ed. S. Patai, John Wiley, New York, 1974, S. 231ff.
- [4] *M.S. Newman & R.L. Childers*, *J. Org. Chem.* **32**, 62 (1967).
- [5] *H. Ishii, T. Hanaoka, T. Asaka, Y. Harada & N. Ikeda*, *Tetrahedron* **32**, 2693 (1970).
- [6] *M. Jackson-Müllly, J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **59**, 664 (1976).
- [7] *P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1129 (1973).
- [8] *J.M. Schmid, P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2136 (1982).
- [9] *P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1994 (1972).
- [10] *K. Grob, P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 871 (1978).
- [11] *C.H. Eugster*, *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* **88**, 141 (1975); *idem*, 'Terpenoids, Especially Diterpenoid Pigments' in 'Pigments in Plants', Ed. F.-C. Czygan, G. Fischer, Stuttgart, 1980, S. 149ff; *idem*, *Rad. Jugosl. Akad. Znan. Umjet.* **398**, 29 (1983).
- [12] *S. Arihara, P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 343 (1975).
- [13] *T. Miyase, F. Yoshizaki, N'Tanda Kabengele, P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2374 (1979).
- [14] *P. Rüedi, J.M. Schmid, J.H. Bieri, R. Prewé & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 429 (1983).
- [15] *J.M. Schmid, M. Uchida, P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2164 (1982).
- [16] *F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi & C.H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **67**, 209 (1984).
- [17] *R.H. Thomson*, 'Naturally Occurring Quinones', Academic Press, London, 1971.
- [18] *Fang Chi-nien, Chang Pei-ling & Hsu Tsong-pei*, *Acta Chimica sinica* **34**, 197 (1976); *ref. Chem. Abstr.* **88**, 177078z (1978).
- [19] *J. Gorham*, 'The Stilbenoids' in 'Progress in Phytochemistry', Vol. 6, Eds. L. Reinhold, J. B. Harborne und T. Swain, Pergamon Press, Oxford, 1980, S. 226ff.
- [20] *H. Schmalle & B.M. Hausen*, *Naturwissenschaften* **66**, 527 (1979).
- [21] *T.O. Criodain, M. O'Sullivan, M.J. Meegan & D.M.X. Donnelly*, *Phytochemistry* **20**, 1089 (1981).
- [22] *F.R. Stermitz, T.R. Suess, C.K. Schauer, O.P. Anderson & R.A. Bye, jr.*, *J. Nat. Prod. (Lloydia)* **46**, 417 (1983).