

126. 8 α ,9 α -Epoxy-7-oxoroyleanon, ein Diterpen-Epoxychinon aus einer abessinischen *Plectranthus*-Art (Labiatae)

von Peter Rüedi

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

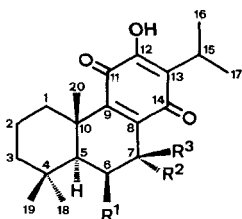
(5.IV.84)

8 α ,9 α -Epoxy-7-oxoroyleanone, a Diterpenoid Epoxyquinone from an Abyssinian *Plectranthus* Species (Labiatae)

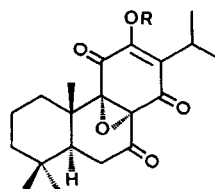
Summary

Reexamination of the title plant, in addition to the previously identified abietanoid hydroxy-1,4-benzoquinones **1a**, **1b**, **1c**, **1e**, **1f**, **1g**, and **1h**, yielded the known 7 α -acetyroyleanone (= 7-*O*-acetylhorninone; **1d**) and the novel 8 α ,9 α -epoxy-7-oxoroyleanone (**2a**). Spectroscopic methods, partial synthesis by epoxidation of 7-oxoroyleanone (**1h**), and chiroptical correlation establish the structure **2a**. Royleanone **2a** is the first diterpenoid epoxyquinone isolated so far. Moreover, a detailed ¹³C-NMR analysis of the royleanones **1b**, **1c**, **1e**, **1g**, and **1h** lead to the complete assignment of their spectra.

Einleitung. – Aus Blattdrüsen der botanisch noch nicht klassifizierten *Plectranthus*-Art B. 8087¹⁾ wurden vor einiger Zeit die abietanoiden Hydroxy-1,4-benzochinone Royleanon (**1a**), 6,7-Didehydroroyleanon (**1b**), Horninon (= 7 α -Hydroxyroyleanon; **1c**), Taxochinon (= 7 β -Hydroxyroyleanon; **1e**), 6 β ,7 α -Dihydroxyroyleanon (**1f**), 7 α -Acetoxy-6 β -hydroxyroyleanon (**1g**) sowie 7-Oxoroyleanon (**1h**) isoliert [1].



- 1a** R¹ = R² = R³ = H
1b R¹ = R² = R³ = H, 6,7-Didehydro
1c R¹ = R³ = H, R² = OH
1d R¹ = R³ = H, R² = OCOCH₃
1e R¹ = R² = H, R³ = OH
1f R¹ = R² = OH, R³ = H
1g R¹ = OH, R² = OCOCH₃, R³ = H
1h R¹ = H, R² = R³ = O



- 2a** R = H
2b R = COCH₃

¹⁾ S. Fussnote ³⁾ in [1].

Im Zusammenhang mit Partialsynthesen zur chemischen, spektroskopischen und chiroptischen Charakterisierung aller 8 isomeren, im Ring B mono- bzw. dihydroxylierten Royleanone [2] benötigten wir grössere Mengen an **1c** und **1e**, wozu eine erneute Aufarbeitung des Pflanzenmaterials erforderlich war. Dank verfeinerter Trennmethode wurden zusätzlich zu den eingangs genannten Verbindungen 7 α -Acetoxyroyleanon (= 7-O-Acetylhornimin; **1d**)²⁾ und das neue Epoxychinon 8 α ,9 α -Epoxy-7-oxoroyleanon (**2a**) isoliert. Verbindung **2a** erwies sich als mit der in [1] erwähnten nicht-chinoiden Verbindung³⁾ identisch.

7 α -Acetoxyroyleanon (1d). – Ausbeute 110 mg⁴⁾, in jeder Hinsicht identisch mit authentischen Präparaten [1] [4]⁵⁾.

8 α ,9 α -Epoxy-7-oxoroyleanon (2a). – Ausbeute 96 mg⁴⁾, hellgelbe Prismen aus CHCl₃/Hexan, Schmp. 177–178°. Das Ausbleiben der charakteristischen Violettfärbung auf DC mit NH₃-Dampf sowie das UV/VIS-Spektrum (Et₂O) mit λ_{\max} ca. 273 (sh, log ϵ = 3,42) und 317 (3,74) nm zeigen, dass kein Hydroxy-1,4-benzochinon des Typus **1** vorliegt. Nach Massenspektren leitet sich die Summenformel C₂₀H₂₆O₅ ab (M^+ 446, 15%), was einem oxygenierten 7-Oxoroyleanon (**1h**) entspricht. Die intensiven IR-Banden bei 1653, 1690 und 1725 cm⁻¹ (KBr) können als eine Enon-, eine vinyloge Säure- und eine gesättigte Ketocarbonylgruppe interpretiert werden, während die breite Absorption bei 3340 cm⁻¹ einer chelierten OH-Gruppe zukommt. Da die Verbindung nahezu identische ¹H-NMR-Spektren mit **1h** aufweist, und insbesondere Oxymethin- oder Oxymethylenprotonen fehlen, muss die zusätzliche Sauerstofffunktion als Epoxid im Ring C lokalisiert sein. Dementsprechend sind in ¹³C-NMR-Spektren gegenüber **1h** 2 sp²-C-Atome durch Signale bei 61,2 und 69,0 ppm (je s im ¹H-‘off-resonance’-Spektrum) ersetzt. Die nur unwesentlich veränderte Lage von C(12) und C(13)⁶⁾ sowie die Acetylierung von **2a** (Ac₂O/NaOAc) zum Enolacetat **2b** (C₂₂H₂₈O₆; blaugelbe Prismen, Schmp. 110–111°; ν_{CO} 1770 cm⁻¹ (KBr)) zeigen, dass die C(8),C(9)-Doppelbindung epoxydiert ist. Die α -Konfiguration folgt aus den NMR-Spektren aufgrund der paramagnetischen Verschiebung von H $_{\alpha}$ -C(5) um 0,12 ppm gegenüber **1h** und des γ -Effektes des Epoxy-O-Atoms von –6,2 ppm auf C(5) im Vergleich mit **1h**. Epoxydierung (3-Chlorperbenzoesäure, CHCl₃) des konfiguratativ gesicherten [1] 7-Oxoroyleanons (**1h**) gibt **2a** (57%), welches in allen spektroskopischen und chiroptischen Daten mit dem natürlichen **2a** identisch ist. Damit ist auch die absolute Konfiguration von **2a** bewiesen⁷⁾).

²⁾ Weiteres Vorkommen von **1d** s. Zusammenfassung in [3]. Später wurde **1d** auch aus Blattdrüsen von *Coleus carnosus* [4] und aus Wurzeln von *Salvia phlomoides* [5] isoliert.

³⁾ *S. Fussnoten* ¹⁰⁾ und ¹²⁾ in [1].

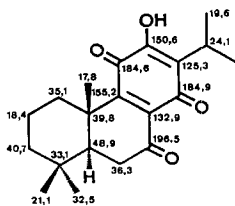
⁴⁾ Ausbeutangaben beziehen sich auf kristalline Reinsubstanzen aus 20 kg lufttrockenem Pflanzenmaterial.

⁵⁾ In [1] nur partialsynthetisch hergestellt.

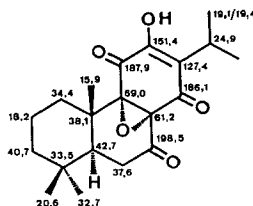
⁶⁾ Die eindeutige Zuordnung aller ¹³C-NMR-Signale in **2a** basiert auf ¹H-gekoppelten Spektren sowie auf den Vergleichen mit den in dieser Arbeit erstmals vollständig interpretierten ¹³C-NMR-Spektren (CDCl₃) der Royleanone **1b**, **1c**, **1e**, **1g** und **1h**, s. *Exper. Teil*.

⁷⁾ Bei chemischen Reaktionen an Coleonen und Royleanonen wurde bisher ausschliesslich der sterisch weniger gehinderte α -Angriff der Reagenzien beobachtet (vgl. die Epoxydierung von **1b** [1] [2], Hydrierungen [2] [6], Pyrazolinbildung [2], etc.).

⁸⁾ Systematischer Name: (4a*S*,4b*S*, 8a*S*,10a*S*)-4b,8a-Epoxy-6-hydroxy-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methyläthyl)-2,3,4,4a,4b,8a,10,10a-octahydro-(1*H*)-phenanthren-5,8,9-trion (**2a**).



1h



2a

In der Fülle der bisher aus Blattdrüsen von *Coleus*- und *Plectranthus*-Arten isolierten Coleonen (abietan-artige Diosphenol- und Diketonacylhydrochinone, Spiro[methylcyclopropane], Chinonmethide, vinyloge Chinone, Dimere, Nor- und Seco-Verbindungen, vgl. [6] [7]), Plectranthonen (Phenanthren-1,4-chinone [8]) und Royleanonen (abietanoide Hydroxy-1,4-benzochinone, vgl. [6] [7]) stellt **2a** einen neuen, erstmals aufgefundenen Strukturtypus dar. Das Oxiran **2a** ist ein hypothetischer Vorläufer für umgelagerte Abietanderivate, z. B. 20 (10→9)*abeo*- (vgl. [10]), ringkontrahierte und/oder erweiterte (inkl. Seco-) Verbindungen.

In Kenntnis der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **2a** ist zu erwarten, dass in Zukunft weitere ähnliche Epoxychinone aus Labiaten isoliert werden können. Wegen des Ausbleibens der charakteristischen Farbreaktionen für Royleanone, ihrer blassgelben Farbe auf DC-Platten, sowie wegen des Fehlens typischer ¹H-NMR-Signale in rohen Royleanonfraktionen sind solche Verbindungen möglicherweise bisher übersehen worden.

Die wenigen in der Natur nachgewiesenen Epoxychinone sind fast ausschliesslich Metaboliten von Mikroorganismen (*Aspergillus*- und *Streptomyces*-Arten); einige ihrer Vertreter, z. B. die Terreinsäure [9] und Frenolicin [9] zeigen antibiotische Wirkung. Erst vor kurzem konnte mit dem Epoxynaphthochinon Dioschinon aus *Diospyros tricolor* (*Ebenaceae*) die erste Verbindung dieser Art auch aus einer höheren Pflanze isoliert werden [11].

Der Autor dankt Herrn Prof. C. H. Eugster für seine persönliche Unterstützung, Frau Ch. Husi-Ramseier und Frl. T. Oertli für ihre Hilfe bei der Aufarbeitung. Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Materialien s. [2] [6]. Säulenchromatographie an Kieselgel *Mallinckrodt* (nach *Ramsay & Patterson*, 100 mesh) nach Typ *A* in [7] («SiO₂»), präp. DC von Mengen unter 10 mg an einer Kieselgel-Alufolie (*Merck*, Art. 5554). Schmelzpunkte wurden mit einem *Mettler*-Schmelzpunktautomaten Typ *FP 5/52* gemessen und sind korrigiert; [α]_D-Werte mit einem *Perkin-Elmer*-Polarimeter Mod. 241; UV/VIS-Spektren mit *Perkin-Elmer*-Spektrophotometern Mod. 552 und 555: λ_{max} in nm (log ε, quantitative Spektren), bzw. E_{rel} (max = 1, qualitative Spektren); CD-Spektren mit *Roussel-Jouan*-Dichrograph Mod. 185 mit einer Xenonhochdrucklampe bei RT.: λ der Extrema in nm (Δε); IR-Spektren mit *Perkin-Elmer*-Spektrographen Mod. 257 und 297: ν_{max} in cm⁻¹, nur Angabe der wichtigsten und/oder intensivsten Banden; ¹H-NMR-Spektren mit *Varian-XL-200*-Spektrometer bei 200 MHz: δ in ppm (TMS = 0), Kopplungskonstanten *J* in Hz, Auflösung von Kopplungen mit OH bei Hydroxymethylen- oder Hydroxymethinprotonen durch Zugabe von wenig D₂O; ¹³C-NMR-Spektren mit *Varian-XL-100* (25 MHz)- und *Varian-FT-80A*-

(20 MHz)-Spektrometern: δ in ppm (TMS = 0), bei ^1H -gekoppelten Spektren J in Hz, wenn nichts anderes vermerkt, Angabe der Multiplizitäten aus ^1H -off-resonance'-entkoppelten Spektren und Auflösung von geminalen und vicinalen Kopplungen von $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atomen mit OH durch Zugabe von D_2O ; Massenspektren an Varian-MAT-112S- und -711-Spektrometern mit Direkteinlass: Fragmentionen in m/z , relative Intensität in %, wenn nichts anderes vermerkt, Zuordnungen ohne Hochauflösung, nur Angabe der wichtigsten und/oder intensivsten Piks.

1. *Isolierung der Diterpene*. Analog zur Vorschrift in [1] wurden 21,8 kg luftgetrocknetes Blatt- und Stengelmaterial von *Plectranthus sp.* Bally 8087 in 4 Portionen (je ca. 5 kg) zum rohen Farbharz (153,1 g) aufgearbeitet. Nach Lösen in Toluol und Klarfiltrieren wurde in Portionen von ca. 35 g an je 1,5 kg SiO_2 mit Toluol chromatographiert. Nach Durchlaufen der die Royleanone **1a** und **1b** enthaltenden Zone graduelle Polaritätssteigerung bis 5% AcOEt. Aus der diffusen Front (insgesamt 300 mg, kristallin) der Hauptzone mit Horminon (**1c**)/Taxochinon (**1e**) konnten aus 20 mg durch präp. DC an SiO_2 -Alufolien mit Toluol/AcOEt 23:2 (2mal steigend) 8 mg reines, kristallines 7α -Acetoxyroyleanon (**1d**) erhalten werden; R_f von **1d** 0,47, R_f von **1c/1e** 0,41. Verbindung **1d** erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit authentischen Präparaten [1] [4]⁵.

Die nach der Hauptzone (insgesamt 10 g kristallines **1c/1e**) eluierten Fraktionen enthielten vornehmlich 7α -Acetoxy-6 β -hydroxyroyleanon (**1g**), welches direkt aus Et_2O /Hexan kristallisiert wurde (1,92 g), während die zu erwartende geringe Menge des Dioles **1f** (vgl. [1]) in den Mutterlaugen verblieb (im Zusammenhang mit dieser Arbeit nicht isoliert). Unmittelbar nach den **1f** und **1g** enthaltenden Fraktionen wurde eine rötliche Zone abgetrennt, welche spontan kristallisierte. Umkristallisation aus Aceton lieferte 300 mg orangefarbene Kristalle, welche nach DC an SiO_2 mit CH_2Cl_2 7-Oxoroyleanon (**1h**, R_f 0,35; braungelb, sofort intensiv violett mit NH_3 -Dampf) und $8\alpha,9\alpha$ -Epoxy-7-oxoroyleanon (**2a**; R_f 0,40; hellgelb) enthielten. Präp. DC an SiO_2 -Alufolien mit CH_2Cl_2 (2mal steigend) gab aus je 10 mg Mischkristallen 3,5 mg **2a** und 5 mg **1h**. Eine Trennung von **1h** und **2a** konnte auch nach umfangreichen Kristallisationsversuchen nicht erreicht werden, und chromatographisch liess sich **2a** nur mit halogenierten Elutionsmitteln knapp von **1h** abtrennen. Oxiran **2a** erwies sich als identisch mit der in [1] erwähnten nicht-chinoiden Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ ³.

2. *8 $\alpha,9\alpha$ -Epoxy-7-oxoroyleanon (2a)*. Hellgelbe Prismen aus CHCl_3 /Hexan oder Et_2O /Hexan, gelbe Platten aus wenig CHCl_3 , grünstichig gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 177–178°. $[\alpha]_D^{25} = -1,6 \pm 0,5^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3). UV (Et_2O): ca. 273 (sh, 3,42), 317 (3,74). CD (Dioxan, $c = 0,084$ mg/ml, $d = 5$ mm): < 248 (< 0), 248 (0), 264 (+ 18,8), 282 (0), 307 (- 11,5), 362 (0), 388 (+ 2,5), ca. 440 (0). IR (KBr): 3340 (br.), 2995, 2965, 2935, 2920, 2870, 1725, 1690, 1653, 1625, 1478, 1459, 1395, 1355, 1317, 1230, 1206, 1168, 1131, 1004, 979, 966, 958, 905, 886, 806, 780, 757, 722, 675. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,89, 0,90 (je s , je 3H, $\text{CH}_3(18)$, $\text{CH}_3(19)$); 1,21, 1,23 (je d , $J = 7$, je 3H, $\text{CH}_3(16)$, $\text{CH}_3(17)$); 1,22 (s , 3H, $\text{CH}_3(20)$); 1,93 (4 Linien, X , $|J_{AX} + J_{BX}| = 18,6$, 1H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 2,36 ($\langle dd \rangle$, B , $^2J_{AB} = 17,3$, $^3J_{BX} = 12,2$, 1H, $\text{H}_\beta\text{-C}(6)$); 2,65 ($\langle dd \rangle$, A , $^2J_{AB} = 17,3$, $^3J_{AX} = 6,3$, 1H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 2,88 (br. d , $^2J = 12$, $w_{1/2} = 18$, 1H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,13 ($sept.$, $J = 7$, 1H, $\text{H-C}(15)$); 7,00 (s , 1H, $\text{OH-C}(12)$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 0–50 ppm ^1H -off-resonance'-entkoppelt, 50–200 ppm ^1H -gekoppelt: 15,9 (q , C(20)); 18,2 (t , C(2)); 19,1, 19,4 (je q , C(16), C(17)); 20,6 (q , C(19)); 24,9 (d , C(15)); 32,7 (q , C(18)); 33,5 (s , C(4)); 34,4 (dd , C(1)); 37,6 (t , C(6)); 38,1 (s , C(10)); 40,7 (t , C(3)); 42,7 (d , C(5)); 61,2 ($\langle \text{tt} \rangle$, $^3J_{C(8),\text{H}_\alpha\text{-C}(6)} \approx ^3J_{C(8),\text{H}_\beta\text{-C}(6)} \approx 3$, C(8)); 69,0 (m , C(9)); 127,4 (m , C(13)); 151,4 (d , $^3J_{C(12),\text{H-C}(15)} = 5,9$, C(12)); 186,1 (d , $^3J_{C(14),\text{H-C}(15)} = 5,1$, C(14)); 187,9 (s , C(11)); 198,5 ($\langle \text{tt} \rangle$, $^2J_{C(7),\text{H}_\alpha\text{-C}(6)} \approx ^2J_{C(7),\text{H}_\beta\text{-C}(6)} \approx 7$, C(7)). MS: 346 (15, M^+), 332 (5), 328 (4, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 318 (10, $M^+ - \text{CO}$), 304 (13), 303 (59, $M^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$), 276 (10), 275 (51, $M^+ - 2\text{CO} - \text{CH}_3$), 261 (10), 249 (15), 235 (29), 224 (22), 209 (65), 195 (16), 191 (12), 179 (18), 149 (21), 123 (84), 109 (80), 95 (24), 91 (24), 83 (45), 81 (41), 69 (53), 67 (47), 55 (60), 43 (69), 41 (100).

3. *12-O-Acetyl-8 $\alpha,9\alpha$ -epoxy-7-oxoroyleanon (2b)*. Acetylierung von 10 mg **2a** mit Ac_2O (0,5 ml) und NaOAc (100 mg) während 2 Std. bei 35° gab nach Aufarbeitung (Versetzen mit H_2O , Extraktion mit Et_2O , Trocknen, Eindampfen), Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/AcOEt 23:2 und Nachreinigung der Hauptzone an einer SiO_2 -Alufolie mit Hexan/Aceton 4:1 aus der Zone mit R_f 0,6 nach Kristallisation aus Pentan 7,5 mg (67%) **2b** als blassgelbe Prismen, Schmp. 110–111°. UV (Et_2O): ca. 227 (sh, 3,81), 258 (3,69). CD (Dioxan, $c = 0,101$ mg/ml, $d = 5$ mm): 240 (0), 254 (+ 19,2), 270 (0), 284 (- 7,4), 309 (- 2,3), 326 (- 3,2), 378 (0), 400 (+ 0,8), ca. 435 (0). IR (KBr): 2980, 2965, 2925, 2865, 1770, 1741, 1707, 1690, 1640, 1367, 1262, 1182, 1140, 1130, 1100, 1000, 955, 920, 896, 883, 765, 743. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,86, 0,89 (je s , je 3H, $\text{CH}_3(18)$, $\text{CH}_3(19)$); 1,18, 1,21 (je d , $J = 7$, je 3H, $\text{CH}_3(16)$, $\text{CH}_3(17)$); 1,28 (s , 3H, $\text{CH}_3(20)$); 1,90 (4 Linien, X , $|J_{AX} + J_{BX}| = 18,2$, 1H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 2,30 (s , 3H, $\text{AcO-C}(12)$); 2,33 ($\langle dd \rangle$, B , $^2J_{AB} = 17,5$, $^3J_{BX} = 12,6$, 1H, $\text{H}_\beta\text{-C}(6)$); 2,55 ($\langle dd \rangle$, A , $^2J_{AB} = 17,5$, $^3J_{AX} = 5,6$, 1H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 2,71 (br. d , $^2J = 13$, $w_{1/2} = 18$, 1H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,97 ($sept.$, $J = 7$, 1H, $\text{H-C}(15)$). MS: 388 (6, M^+), 346 (15, $M^+ - \text{Keten}$), 331 (3), 328 (3, $M^+ - \text{HOAc}$), 318 (8, $M^+ - \text{Keten} - \text{CO}$), 303 (14, $M^+ - \text{Keten} - \text{CO} - \text{CH}_3$), 275 (11, $M^+ - \text{Keten} - 2\text{CO} - \text{CH}_3$), 249 (4), 235 (8), 224 (6), 222 (5), 209 (11), 207 (13), 123 (27), 109 (15), 83 (11), 81 (8), 69 (15), 67 (9), 55 (15), 43 (100).

4. 7-Oxoroyleanon (**1h**)⁹. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,92, 0,96 (je s, je 3H, CH₃(18), CH₃(19)); 1,22, 1,23 (je d, J = 7, je 3H, CH₃(16), CH₃(17)); 1,35 (s, 3H, CH₃(20)); 1,81 (4 Linien, X, |J_{AX} + J_{BX}| = 18,6, 1H, H_α-C(5)); 2,50 («dd», B, ²J_{AB} = 18,3, ³J_{BX} = 14,0, 1H, H_β-C(6)); 2,67 («dd», A, ²J_{AB} = 18,3, ³J_{AX} = 4,6, 1H, H_α-C(6)); 2,86 (dbr.«t», ²J = 13, w_{1/2}, je 8, 1H, H_β-C(1)); 3,18 (sept., J = 7, 1H, H-C(15)); 7,02 (s, 1H, HO-C(12)). ¹³C-NMR (CDCl₃): 17,8 (q, C(20)); 18,4 (t, C(2)); 19,6 (q, 2C, C(16), C(17)); 21,1 (q, C(19)); 24,1 (d, C(15)); 32,5 (q, C(18)); 33,1 (s, C(4)); 35,1 (dd, C(1)); 36,3 (t, C(6)); 39,8 (s, C(10)); 40,7 (t, C(3)); 48,9 (d, C(5)); 125,3 (s, C(13)); 132,9 (s, C(8)); 150,6 (s, C(12)); 155,2 (s, C(9)); 184,6 (s, C(11)); 184,9 (s, C(14)); 196,5 (s, C(7)).

5. Epoxydierung von **1h** zu **2a**. Bei RT. wurden 10 mg **1h** in CHCl₃ (2 ml) mit 8 mg (1,5 Äquiv.) 3-Chlorperbenzoesäure versetzt und 2 Tage stehen gelassen (nach 24 Std. erneute Zugabe von 8 mg Persäure). Aufarbeitung (Verdünnen mit Et₂O, Schütteln mit 5proz. Na₂S₂O₅, Trocknen, Eindampfen) und Auftrennung an einer SiO₂-Alufolie mit CH₂Cl₂ gab analog zu **1** aus der gelben Zone 6 mg (57%) kristallines **2a**, während aus der unmittelbar folgenden braunen Zone 3 mg (30%) **1h** reisoliert wurden. Das so hergestellte **2a** erwies sich in allen untersuchten Eigenschaften mit dem natürlichen **2a** als identisch (Schmp., Misch-Schmp., CD, UV, IR, ¹H-NMR, MS).

6. ¹³C-NMR-Spektren von Royleanon (alle Messungen in CDCl₃)^{6,9}. 6,7-Didehydroyleanon (**1b**): 15,2 (q, C(20)); 18,7 (t, C(2)); 19,9, 20,1 (je q, C(16), C(17)); 22,9 (d, C(15)); 24,2 (q, C(19)); 32,7 (q, C(18)); 33,5 (s, C(4)); 35,3 (t, C(1)); 39,4 (s, C(10)); 40,7 (t, C(3)); 52,3 (d, C(5)); 121,3 (d, C(6)); 122,8 (s, C(13)); 138,7 (s, C(8)); 139,8 (d, C(7)); 140,8 (s, C(9)); 151,4 (s, C(12)); 183,7 (s, C(11)); 186,2 (s, C(14)).

7α-Hydroxyroyleanon (= Horminon; **1c**): 18,5 (q, C(20)); 18,9 (t, C(2)); 19,8 (q, 2C, C(16), C(17)); 21,8 (q, C(19)); 24,1 (d, C(15)); 25,9 (t, C(6)); 33,2 (q und s, C(18), C(4)); 35,9 (t, C(1)); 39,2 (s, C(10)); 41,2 (t, C(3)); 45,8 (d, C(5)); 63,3 (d, C(7)); 124,4 (s, C(13)); 143,4 (s, C(8)); 148,0 (s, C(9)); 151,4 (s, C(12)); 184,2 (s, C(11)); 189,3 (s, C(14)).

7β-Hydroxyroyleanon (= Taxochinon; **1e**): 18,7 (q, C(20)); 19,8 (t, C(2)); 19,9 (q, 2C, C(16), C(17)); 21,7 (q, C(19)); 24,0 (d, C(15)); 26,3 (t, C(6)); 33,2 (q, C(18)); 33,3 (s, C(4)); 36,2 (t, C(1)); 39,5 (s, C(10)); 41,0 (t, C(3)); 49,0 (d, C(5)); 68,1 (d, C(7)); 124,5 (s, C(13)); 144,5 (s, C(8)); 148,1 (s, C(9)); 151,2 (s, C(12)); 184,1 (s, C(11)); 189,9 (s, C(14)).

7α-Acetoxy-6β-hydroxyroyleanon (**1g**; 0-50 ppm ¹H-'off-resonance'-entkoppelt, 50-200 ppm ¹H-gekoppelt): 18,8 (t, C(2)); 19,5, 19,7 (je q, C(16), C(17)); 20,7 (q, CH₃CO); 21,3 (q, C(20)); 23,6 (q, C(19)); 24,0 (d, C(15)); 33,3 (q, C(18)); 33,5 (s, C(4)); 38,3 (t, C(1)); 38,5 (s, C(10)); 42,2 (t, C(3)); 44,6 (d, C(5)); 66,7 (d«t», ¹J = 144, ²J_{C(6),H_α-C(5)} ≈ ²J_{C(6),H_β-C(7)} ≈ 2,5, C(6)); 68,8 (dd, ¹J = 156, ²J_{C(7),H_β-C(6)} ≈ 4, ³J_{C(7),H_α-C(5)} ≈ 0, C(7)); 124,5 (m, w_{1/2} ≈ 25, C(13)); 137,0 («t», ²J_{C(8),H_β-C(7)} ≈ ³J_{C(8),H_α-C(6)} = 5,5, C(8)); 149,9 (m, w_{1/2} ≈ 15, C(9)); 150,8 (d, ³J_{C(12),H-C(15)} = 6, C(12)); 169,6 (q, ²J = 2,5, CH₃CO); 183,2 (s, C(11)); 185,7 (d, ³J_{C(14),H-C(15)} = 5,5, C(14)).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Hensch, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 58, 1921 (1975).
- [2] H. Meier, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 64, 630 (1981).
- [3] C. H. Eugster, in 'Pigments in Plants', Ed. F.-C. Czygan, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1980, S. 149; C. H. Eugster, Ber. Dtsch. Bot. Ges. 88, 141 (1975).
- [4] F. Yoshizaki, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 62, 2754 (1979).
- [5] J. A. Hueso-Rodriguez, M. L. Jimeno, B. Rodriguez, G. Savona & M. Bruno, Phytochemistry 22, 2005 (1983).
- [6] J. M. Schmid, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 65, 2136 (1982).
- [7] C. H. Eugster, Rad Jugosl. akad. znan. i umjet., kem. 2, 29 (1983).
- [8] A. C. Alder, P. Rüedi & C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 67, 1003 (1984).
- [9] R. H. Thomson, 'Naturally Occurring Quinones', Academic Press, New York, 1971, S. 115, 307.
- [10] M. Hensch, C. H. Eugster & H.-P. Weber, Helv. Chim. Acta 58, 1934 (1975); H.-P. Weber, T. J. Petcher, M. Hensch & C. H. Eugster, ibid. 58, 2009 (1975).
- [11] T. J. Lillie & O. C. Musgrave, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1980, 1161.

⁹) In Ergänzung zu [1].