

## 174. Drüsenfarbstoffe aus Labiaten: die polaren Diterpenoide aus *Plectranthus argentatus* S. T. BLAKE<sup>1)</sup>

von Alfredo Carlos Alder, Peter Ruedi und Conrad Hans Eugster\*

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

(10.VII.84)

### Polar Diterpenoids from Leaf-Glands of *Plectranthus argentatus* S. T. BLAKE

#### Summary

From the red leaf-glands of the Australian *Plectranthus argentatus* the following novel diterpenoids were isolated: coleon-U-quinone (**1**), 8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -epoxycoleon-U-quinone (**3**), 6 $\beta$ -formyloxy-7 $\alpha$ -hydroxyroyleanone (**7**), and 5,6-dihydrocoleon U (**10**), besides the already known compounds 6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -dihydroxyroyleanone (**4**), 7 $\alpha$ -acetoxy-6 $\beta$ -hydroxyroyleanone (**5**), and 7 $\alpha$ -formyloxy-6 $\beta$ -hydroxyroyleanone (**6**). Epoxydation of **1** by perborate led in 32% yield to the epoxyquinone **3**.

**1. Isolierung.** – Die Blätter der im Titel genannten Pflanze<sup>2)</sup> sind reich an roten Drüsen<sup>3)</sup>, aus denen wir durch übliche Extraktion und Chromatographie [4] die folgenden reinen Verbindungen isoliert haben (s. *Schema 1*).

*Coleon-U-chinon* (**1**)<sup>4)</sup>, neu als Naturstoff und identisch mit der vor einiger Zeit partialsynthetisch hergestellten Verbindung [5]; zusätzlich charakterisiert als 12-*O*-Acetylverbindung **2**, Schmp. 132–134°.

8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -*Epoxycoleon-U-chinon* (**3**), Schmp. 160–162°; neu, Strukturbeweis und Partialsynthese s. *Kap. 2*.

6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -*Dihydroxyroyleanon* (**4**), identisch mit der früher beschriebenen Verbindung<sup>5)</sup>.

7 $\alpha$ -*Acetoxy-6 $\beta$ -hydroxyroyleanon* (**5**), identisch mit der bereits bekannten Verbindung<sup>6)</sup>.

7 $\alpha$ -*Formyloxy-6 $\beta$ -hydroxyroyleanon* (**6**), ebenfalls identisch mit der beschriebenen Substanz<sup>7)</sup>.

6 $\beta$ -*Formyloxy-7 $\alpha$ -hydroxyroyleanon* (**7**), orange Würfelchen, Schmp. 83–85° (Zers.). Die Struktur dieser neuen Verbindung folgt aus den spektroskopischen und chiropti-

<sup>1)</sup> Vorangehende Arbeiten s. [1] [2] und darin zitierte frühere Publikationen.

<sup>2)</sup> Herkunft: Botanischer Garten Rotterdam, Holland. Ursprünglicher Standort: Queensland, Australien, s. [3].

<sup>3)</sup> Sie bilden vier- und fünfeckige Aggregate mit dunkleren, abgerundeten Ecken.

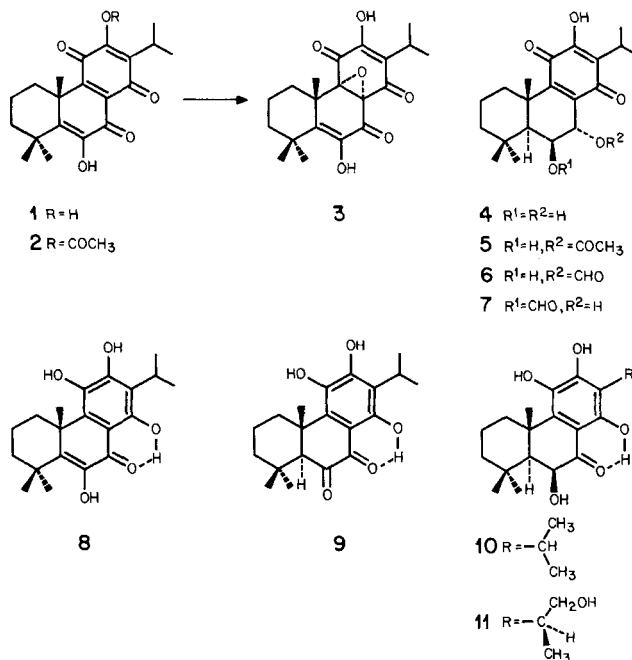
<sup>4)</sup> Semisystematische Bezeichnung: 6,12-Dihydroxyabieta-5,8,12-trien-7,11,14-trion. Systematischer Name: (4a*S*)-6,10-Dihydroxy-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methyläthyl)-2,3,4,4a-tetrahydro-1*H*-phenanthren-5,8,9-trion (**1**).

<sup>5)</sup> Aus *Plectranthus* sp. nov. BALLY 8087 [6]; *P. myrianthus* [5]; *Coleus carnosus* [7].

<sup>6)</sup> Aus *P. sp. nov.* BALLY 8087 [6]; *C. carnosus* [7].

<sup>7)</sup> Aus *P. myrianthus* [5].

Schema 1



schen Daten (= Royleanon-Typus) und der Ähnlichkeit mit **6**<sup>8</sup>). Gegenüber **6** sind jedoch die Signale von H<sub>α</sub>-C(6) (5,67 ppm, *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4 Hz) und H<sub>β</sub>-C(7) (4,53 ppm, *d*, <sup>3</sup>*J*<sub>7β,6α</sub> = 1,7 Hz, in CDCl<sub>3</sub>) vertauscht, was die Formyloxygruppe an C(6) lokalisiert. Somit liegt ein 6β-Formyloxy-7α,12-dihydroxyabieta-8,12-dien-11,14-dion (**7**) vor<sup>9</sup>).

*Coleon U* (**8**), identisch mit der bereits bekannten Verbindung<sup>10</sup>).

*Coleon V* (**9**), identisch mit dem bereits bekannten Naturprodukt<sup>11</sup>).

*5,6-Dihydrocoleon U* (**10**), grünstichig-gelbe Kristalle, Schmp. 172–174°, neu als Naturprodukt. Die Verbindung zeigt in Lösung und auf Chromatogrammen eine intensive Fluoreszenz. Die Spektren sind denen des früher partialsynthetisch hergestellten (15*S*)-5,6-Dihydrocoleon **C** (**11**) [11] sehr ähnlich. Gegenüber *Coleon U* (**8**) sind in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren neu die *d* von H<sub>α</sub>-C(5) und H<sub>α</sub>-C(6) bei 1,67 resp. 4,53 ppm mit <sup>3</sup>*J*<sub>5α,6α</sub> = 2,5 Hz (in CDCl<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, s. *Fig. 1* und *Exper. Teil*. Zur Strukturbestätigung wurde **10** durch katalytische Reduktion von **9** (H<sub>2</sub>/PtO<sub>2</sub>/HOAc) analog der Vorschrift in [11] hergestellt. Die neue Verbindung **10** ist als 6β,11,12,14-Tetrahydroxyabieta-8,11,13-trien-7-on zu bezeichnen<sup>12</sup>).

<sup>8</sup>) Vgl. die Spektraldaten von stereoisomeren 6,7-Dihydroxyroyleanon [8].

<sup>9</sup>) Systematischer Name: (4*bS*, 8*aS*, 9*S*, 10*S*)-9-Formyloxy-3,10-dihydroxy-4*b*, 8,8-trimethyl-2-(1-methyläthyl)-4*b*, 5,6,7,8,8*a*, 9,10-octahydrophenanthren-1,4-dion (**7**).

<sup>10</sup>) Aus *P. myrianthus* [5]; *C. carnosus* [7]; *P. grandidentatus* [9].

<sup>11</sup>) Aus *C. coeruleus* [10]; *P. myrianthus* [5]; *C. carnosus* [7]; *P. grandidentatus* [9].

<sup>12</sup>) Systematischer Name: (4*aS*, 10*S*, 10*aS*)-5,6,8,10-Tetrahydroxy-1,1,4*a*-trimethyl-7-(1-methyläthyl)-2,3,4,4*a*-, 10,10*a*-hexahydro-1*H*-phenanthren-9-on (**10**).

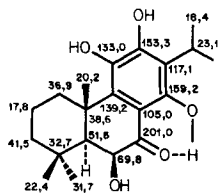


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **10** in ( $D_6$ )Aceton

**2. Strukturbeweis für  $8\alpha,9\alpha$ -Epoxycoleon-U-chinon (**3**).** – Dass kein Hydroxychinon mehr vorliegt, kann aus dem Ausbleiben der für Royleanone typischen Violettfärbung auf DC-Platten mit  $\text{NH}_3$ -Dampf geschlossen werden. Laut MS hat die Verbindung die Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , was auf eine tetracyclische Konstitution schliessen lässt, da nach  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten nur 3 Carbonylgruppen (neben 4 weiteren  $\text{sp}^2$ -C-Atomen) vorhanden sind. Das UV/VIS-Spektrum weicht so stark von den bisher in der Reihe der Coleone gefundenen Spektraltypen ab (s. Fig. 2), dass daraus zunächst keine Schlüsse auf den vorliegenden Chromophor gezogen werden konnten. Hingegen erwies sich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** demjenigen von **1** so ähnlich, dass wir auf das Vorliegen eines Epoxy-**1** schliessen mussten. Von den in Frage kommenden Positionen für ein Epoxid fallen C(12) und C(13) ausser Betracht, weil in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die chemischen Verschiebungen gegenüber **1** nicht wesentlich verschieden sind, und die Multiplizitäten erhalten geblieben sind (vgl. Fig. 4; vollständige Interpretation der  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren s. *Exper. Teil*). Ähnliches trifft für C(5) und C(6) zu,

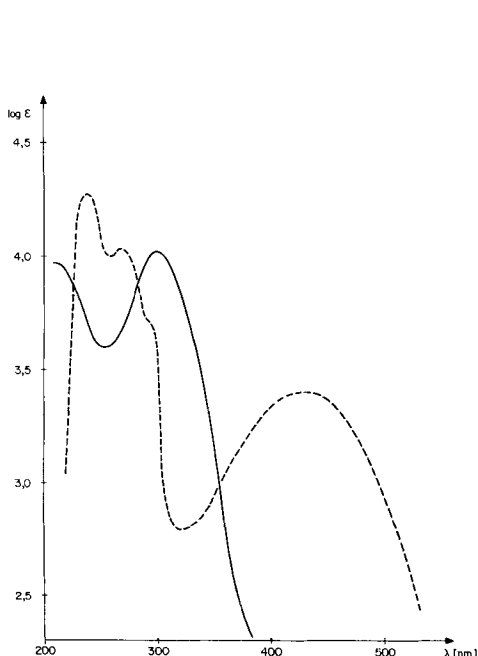


Fig. 2. UV/VIS-Spektren in  $\text{Et}_2\text{O}$ . --- Coleon-U-chinon (**1**); —  $8\alpha,9\alpha$ -Epoxycoleon-U-chinon (**3**).

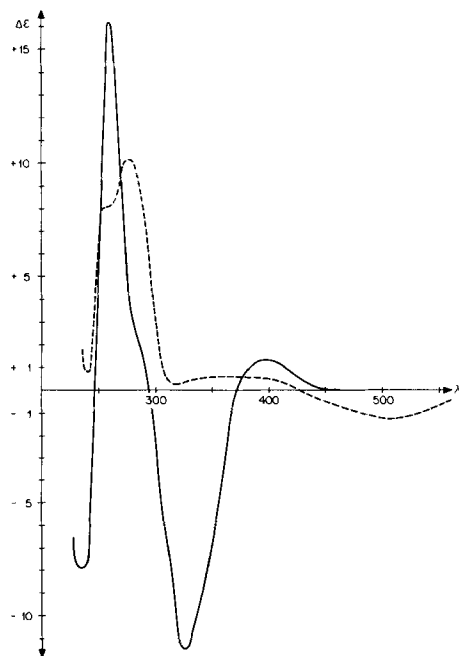


Fig. 3. CD-Spektren in Dioxan. --- Coleon-U-chinon (**1**); —  $8\alpha,9\alpha$ -Epoxycoleon-U-chinon (**3**).

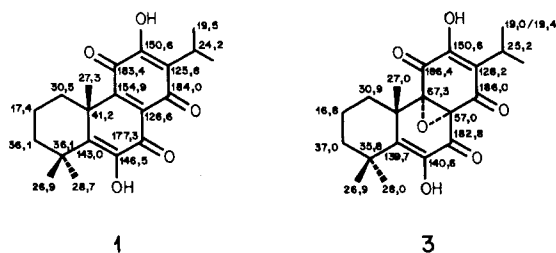


Fig. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Coleon-U-chinon (1) und  $8\alpha,9\alpha$ -Epoxycoleon-U-chinon (3) in  $\text{CDCl}_3$

wengleich hier deutliche Hochfeldverschiebungen ( $\gamma$ -Effekt des Epoxy-O-Atoms) auftreten. Demgegenüber werden alle 3 Carbonyl-C-Atome durch den paramagnetisch wirkenden  $\beta$ -Effekt der Epoxygruppe nach tieferen Feldstärken verschoben. Ganz eindeutig ist das Verschwinden des charakteristisch bei hohem Feld liegenden Signals von C(8) in 1 aus der  $\text{sp}^2$ -Region. Daraus schliessen wir, dass die Epoxygruppe an C(8),C(9) steht. Für die in Formel 3 getroffene Zuordnung der  $\alpha$ -Stellung des Epoxids haben wir keine strengen Beweise. Allerdings würde man eine deutlichere Hochfeldverschiebung des Signals von  $\text{CH}_3$ (20) erwarten, wenn die Epoxygruppe  $\beta$ -ständig angeordnet wäre. Der Vergleich mit den relevanten Spektraldaten – insbesondere der nahezu gleiche Kurvenverlauf der CD-Spektren (s. Fig. 3) – von  $8\alpha,9\alpha$ -Epoxy-7-oxoroleanon, dessen Struktur vor kurzem vollständig aufgeklärt wurde [2], erhärtet die hier getroffene Zuordnung ebenfalls. Schliesslich gelang es, das Epoxychinon 3 aus Coleon-U-chinon (1) durch Umsetzung mit  $\text{NaBO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in MeOH nach [12] in 32proz. Ausbeute herzustellen. Das partialsynthetisch erhaltene Produkt war in allen spektroskopischen und chiroptischen Eigenschaften mit dem aus *P. argentatus* isolierten 3 identisch. Da solche Additionen in der Regel von der  $\alpha$ -Seite her erfolgen, folgt erneut, dass die Epoxyfunktion mit hoher Wahrscheinlichkeit  $\alpha$ -ständig angeordnet ist; vgl. auch [2]<sup>13</sup>).

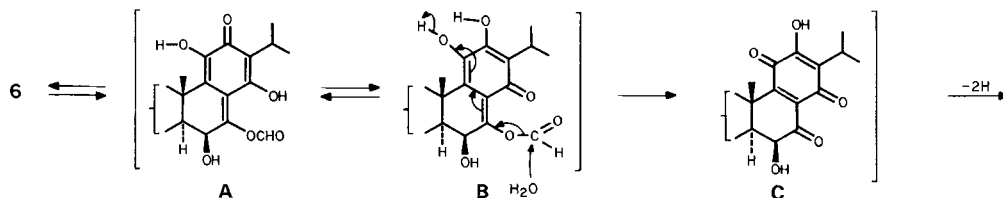
**3. Bemerkungen.** – Australische *Plectranthus*-Arten sind bis heute noch kaum auf Diterpene untersucht worden<sup>14</sup>). Im Prinzip entspricht das in *P. argentatus* gefundene Substitutionsmuster am Abietangerüst dem von afrikanischen Spezies, z. B. *P. myrianthus* (Transvaal) [5], *P. sp. nov.* BALLY 8087 (Abessinien) [2] [6] festgestellten weitgehend. Das trifft vor allem auf die Royleanone und die 8,9-Epoxyverbindungen zu [2]. Man darf auch erwarten, dass die Epoxyroyleanone viel weiter verbreitet sind als dies die bisherigen Untersuchungen erkennen lassen, denn sie fallen bei der routinemässigen Überprüfung von Extrakten durch keine besonderen Farbreaktionen auf. Ihre Struktur lässt auch voraussehen, dass sie Zwischenprodukte zu Secoabietanoiden und umgelagerten Gerüsten sind. Unerwartet ist das Auftreten des 7-Oxoroleanons 1 (Coleon-U-chinon), da vorausgesagt werden kann, dass sein Oxydationspotential relativ hoch liegt<sup>15</sup>). Die Oxydation zu 1 braucht aber nicht notwendigerweise über das Hydrochinon 8 (Coleon U) zu erfolgen, sondern die Entstehung von 1 könnte auch von 6 ausge-

<sup>13</sup>) Systematischer Name: (4a*S*,4b*S*,8a*R*)-4b,8a-Epoxy-6,10-dihydroxy-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methyläthyl)-2,3,4,4a,4b,8a-hexahydro-1*H*-phenanthren-5,8,9-trion (3).

<sup>14</sup>) *Plectranthus sp.* von Springbrook, *P. parviflorus var. major* von Binna Burra, Numinbah Valley [13].

<sup>15</sup>) Messwerte liegen noch keine vor; vgl. auch [5].

Schema 2



hen; s. *Schema 2*. Damit könnte anstelle der Oxydation von H–C(7) eine Hydridabstraktion an H–O–C(11), gekoppelt mit der Hydrolyse der *O*-Formylgruppe, vorgenommen werden<sup>16</sup>). Allerdings sind Tautomere vom Typus A bisher nicht nachgewiesen worden<sup>17</sup>). Andererseits spricht das Auftreten von **10** (Hydrochinon von C!) für diesen Weg.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Analysen und Spektren. Herrn Ing. J. Kortenhoeven, Zoo Rotterdam, Postbus 532, Holland, danken wir für Stecklinge von *P. argentatus*.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Arbeitstechniken, verwendete Materialien und Geräte sowie Angabe der Spektraldaten wie in [2] [4]. Die Aufzucht von *P. argentatus* erfolgte 1978 und 1979 aus Stecklingen im Treibhaus, und die Weiterkultivierung von Ende Mai bis Herbst im Freien in der Nähe von Zürich.

2. *Isolierung der Verbindungen*. Bei RT. wurden 300 g lufttrockene Blätter mit Et<sub>2</sub>O extrahiert → 13,1 g dunkler Rohextrakt. Mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton-Gemischen wurde an *Sephadex LH-20* (350 g, Säule 8 × 32 cm) chromatographiert (vgl. *Typ C*, Gemische I und II in [4]) und in 7 Fraktionen aufgetrennt. (Kriterien: Farbe der Zonen und DC-Muster der Fraktion.)

*Coleon-U-chinon* (**1**). Aus der die Säule am raschesten durchwandernden *Fraktion 1* 234 mg rotbraunes, noch unreines Öl. Reinigung an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/CHCl<sub>3</sub>/MeOH 50:50:1 lieferte nach Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O 50 mg **1**, identisch mit einer partialsynthetisch erhaltenen Probe [5]. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O, vgl. *Fig. 2*): 240 (4,27), 272 (4,03), 289 (sh, 3,79), 426–436 (3,38)<sup>18</sup>. CD (Dioxan, *c* = 0,081 mg/ml; unterhalb 300 nm, *d* = 1 mm; 300–600 nm, *d* = 5 mm; vgl. *Fig. 3*): 241 (+ 0,64), 256 (+ 8,08), 264 (sh, + 8,29), 274 (+ 10,20), 327 (+ 0,34), 384 (+ 0,51), 428 (0), 505–515 (– 1,28), *ca.* 580 (0). CD (MeOH, *c* = 0,080 mg/ml; *d* = 1 und 5 mm, s. oben): 232–238 (0), 241 (+ 6,37), 263 (+ 6,03), 274 (+ 7,32), 322 (0), 334 (– 0,09), 348 (0), 380 (+ 0,32), 405 (0), 469–506 (– 1,77), *ca.* 580 (0). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3400, 2960, 2935, 2870, 1725, 1668, 1615, 1470, 1380, 1335, 1290, 1170, 1145, 1005, 910. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 7, 6H, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17)); 1,42, 1,43 (je *s*, je 3H, CH<sub>3</sub>(18), CH<sub>3</sub>(19)); 1,64 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 2,67 (br. *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 20, 1H, H<sub>β</sub>–C(1)); 3,23 (*quint.*, <sup>3</sup>*J* = 7, 1H, H–C(15)); 7,07, 7,09 (je *s*, je 1H, HO–C(6), HO–C(12)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 0–50 ppm, <sup>1</sup>H–off-resonance-entkoppelt; 50–200 ppm, <sup>1</sup>H-gekoppelt; s. *Fig. 4*): 17,4 (*t*, C(2)); 19,5 (*q*, 2C, C(16), C(17)); 24,2 (*d*, C(15)); 26,9 (*q*, C(19)); 27,3 (*q*, C(20)); 28,7 (*q*, C(18)); 30,5 (*t*, C(1)); 36,1 (*t* und *s*, C(3), C(4)); 41,2 (*s*, C(10)); 125,8 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 18, C(13)); 126,6 (*s*, C(8)); 143,0 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 16, C(5)); 146,5 (*s*, C(6)); 150,6 (*d*, <sup>3</sup>*J*<sub>C(12),H–C(15)</sub> = 6, C(12));

<sup>16</sup>) Vgl. die Verseifung von 14-*O*-Formylcoleon V unter Bildung von 6,7-Dioxoroleanon (Coleon-V-chinon) [5].

<sup>17</sup>) Vgl. unsere Untersuchungen an 14-Hydroxytaxodion [14].

<sup>18</sup>) Von den in [5] mitgeteilten Werten teilweise abweichend; möglicherweise hat sich die früher benutzte Probe während der Vorbereitung der Messung teilweise verändert.

154,9 (*m*,  $w_{1/2} \approx 10$ , C(9)); 177,3 (*s*, C(7)); 183,4 (*s*, C(11)); 184,0 (*d*,  $^3J_{C(14),H-C(15)} = 5,7$ , C(14)). MS: 346 (6,  $M^+ + 2$ ), 345 (6,  $M^+ + 1$ ), 344 (11,  $M^+$ , C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>), 332 (4), 331 (13,  $M^+ + 2 - CH_3$ ), 329 (11,  $M^+ - CH_3$ ), 316 (17, 331 - CH<sub>3</sub>), 302 (5,  $M^+ - \text{Keten}$ ), 301 (20, 316 - CH<sub>3</sub>), 288 (5), 287 (9, 329 - Keten), 286 (5), 276 (18, 332 - 2 CO), 261 (6, 276 - CH<sub>3</sub>), 260 (7), 259 (5), 249 (10), 248 (57, 276 - CO), 247 (18), 233 (22, 248 - CH<sub>3</sub>), 232 (7), 231 (7), 217 (6), 112 (12), 111 (10), 99 (100).

12-O-Acetylcoleon-U-chinon (2). Die Lösung von 110 mg **1** in 5 ml Ac<sub>2</sub>O wurde mit 50 mg NaOAc versetzt und nach 24 Std. Stehen bei RT. wie üblich aufgearbeitet. Nach chromatographischer Reinigung an SiO<sub>2</sub> (Hexan/Aceton 1:1) und Nachreinigung mit Hexan/CHCl<sub>3</sub>/MeOH 18:1:0,5 wurde die aus der Hauptzone isolierte Substanz aus MeOH bei -20° kristallisiert: 14,4 mg rote Prismen, Schmp. 132–134°. Analoge Acetylierung von 15 mg authentischem **1** [5] gab 5 mg **2**, Schmp. 131,5–133,5°; Misch-Schmp. ohne Depression; identische UV/VIS, IR, <sup>1</sup>H-NMR und MS. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 262 (4,17), 290 (sh, 3,58), 300 (sh, 3,43), 416–425 (3,21). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3392, 2968, 2938, 1782, 1682, 1645, 1608, 1462, 1413, 1395, 1339, 1282, 1184, 1102, 1001, 909. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,23, 1,24 (je *d*,  $^3J = 7$ , je 3H, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17)); 1,41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(19)); 1,66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 2,36 (s, 3H, AcO-C(12)); *ca.* 2,6 (br. *m*,  $w_{1/2} = 20$ , 1H, H<sub>β</sub>-C(1)); 3,17 (*quint.*,  $^3J = 7$ , 1H, H-C(15)); 7,06 (br. *s*, 1H, HO-C(6)). MS: 389 (1,  $M^+ + 3$ ), 388 (8,  $M^+ + 2$ ), 387 (1,  $M^+ + 1$ ), 386 (6,  $M^+$ , C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>), 347 (6,  $M^+ + 3 - \text{Keten}$ ), 346 (27,  $M^+ + 2 - \text{Keten}$ ), 345 (15,  $M^+ + 1 - \text{Keten}$ ), 344 (13,  $M^+ - \text{Keten}$ ), 332 (20, 347 - CH<sub>3</sub>), 331 (100, 346 - CH<sub>3</sub>), 330 (17, 345 - CH<sub>3</sub>), 317 (9, 332 - CH<sub>3</sub>), 316 (37, 331 - CH<sub>3</sub>), 315 (13, 330 - CH<sub>3</sub>), 304 (1, 332 - CO), 303 (10, 331 - CO), 302 (9, 330 - CO), 301 (29, 316 - CH<sub>3</sub>), 300 (6, 315 - CH<sub>3</sub>), 290 (12, 332 - Keten), 289 (1, 304 - CH<sub>3</sub>), 288 (6, 303 - CH<sub>3</sub>), 287 (9, 302 - CH<sub>3</sub>), 286 (14, 301 - CH<sub>3</sub>), 276 (82, 304 - CO), 275 (18, 303 - CO), 274 (1, 302 - CO), 261 (16, 276 - CH<sub>3</sub>), 260 (15), 259 (8), 248 (47, 276 - CO), 247 (19), 233 (34, 248 - CH<sub>3</sub>), 232 (34), 217 (14), 204 (11), 111 (17).

8α,9α-Epoxycoleon-U-chinon (3). Fraktion 2 (490 mg) wurde anschliessend an SiO<sub>2</sub> (Säule 3,5 × 18 cm) mit Hexan und steigenden Mengen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:3 → 100% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) chromatographiert. Von den beiden Hauptzonen gab die weniger polare aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol 7 mg blassgelbe Nadelchen, Schmp. 160–162°. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O, vgl. Fig. 2): 299 (4,02). CD (Dioxan, *c* = 0,079 mg/ml; unterhalb 300 nm, *d* = 1 mm; 300–600 nm, *d* = 5 mm; vgl. Fig. 3): 236 (-7,90), 246 (0), 259 (+16,26), 280 (sh, +3,16), 294 (0), 324 (-11,58), 371 (0), 398 (+1,35), 465 (0). CD (MeOH, *c* = 0,082 mg/ml; *d* = 1 und 5 mm, s. oben): 227 (0), 233 (-3,24), 242 (0), 258 (+12,16), 281 (sh, +2,34), 296 (0), 327 (-11,85), 371 (0), 392 (+2,16), 460 (0). IR (KBr): 3424, 3355, 2965, 2923, 2872, 1685, 1655, 1615, 1461, 1385, 1328, 1303, 1249, 1166, 1130, 1101, 1032, 1010, 964, 906, 772, 690. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,21, 1,24 (je *d*,  $^3J = 7$ , je 3H, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17)); 1,34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(19)); 1,54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 2,82 (*m*,  $w_{1/2} = 15$ , 1H, H<sub>β</sub>-C(1)); 3,17 (*sept.*,  $^3J = 7$ , 1H, H-C(15)); 6,34, 6,96 (je *s*, je 1H, HO-C(6), HO-C(12)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 0–40 ppm, <sup>1</sup>H-«off-resonance»-entkoppelt; 40–200 ppm, <sup>1</sup>H-gekoppelt; vgl. Fig. 4): 16,8 (*t*, C(2)); 19,0, 19,4 (je *q*, C(16), C(17)); 25,2 (*d*, C(15)); 26,9 (*q*, C(19)); 27,0 (*q*, C(20)); 28,0 (*q*, C(18)); 30,9 (*t*, C(1)); 35,8 (*s*, C(4)); 37,0 (*t*, C(3)); 39,0 (*s*, C(10)); 57,0 (*s*, C(8)); 67,3 (*m*,  $w_{1/2} \approx 20$ , C(9)); 128,2 (*m*,  $w_{1/2} \approx 20$ , C(13)); 139,7 (*m*,  $w_{1/2} \approx 20$ , C(5)); 140,6 (*s*, C(6)); 150,6 ( $^3J_{C(12),H-C(15)} = 5,8$ , C(12)); 182,8 (*s*, C(7)); 186,0 (*d*,  $^3J_{C(14),H-C(15)} = 6$ , C(14)); 186,4 (*s*, C(11)). MS: 361 (1,  $M^+ + 1$ ), 360 (3,  $M^+$ , C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>), 346 (1,  $M^+ + 1 - CH_3$ ), 345 (4,  $M^+ - CH_3$ ), 333 (1,  $M^+ + 1 - CO$ ), 332 (4,  $M^+ - CO$ ), 317 (5, 345 - CO oder 332 - CH<sub>3</sub>), 304 (3, 332 - CO), 289 (4, 304 - CH<sub>3</sub>), 277 (6), 276 (23), 275 (62, 317 - Keten), 263 (6), 261 (4, 289 - CO), 248 (7, 276 - CO oder 263 - CH<sub>3</sub>), 235 (5, 263 - CO), 221 (8, 263 - Keten), 211 (9), 151 (14), 124 (11), 123 (85), 109 (11), 107 (14).

6β,7α-Dihydroxyroyleanon (4), aus der im voranstehenden Abschnitt erwähnten polareren Hauptzone aus Fraktion 2 wurden nach Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan 308 mg **4** als orangegelbe Würfelchen erhalten. Die Verbindung ist identisch mit dem in [5–7] beschriebenen Trihydroxy-1,4-benzochinon.

7α-Acetoxy-6β-hydroxyroyleanon (5). Fraktion 3 (162 mg) wurde an SiO<sub>2</sub> (Säule 2 × 12 cm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2 chromatographiert. Aus der orangen Zone wurden nach Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Hexan 41 mg orangegelbe Nadelchen erhalten. Die Verbindung erwies sich als identisch mit authentischem **5** [6] [7].

7α-Formyloxy-6β-hydroxyroyleanon (6). Die Fraktion 4 wurde an SiO<sub>2</sub> (Säule 2 × 12 cm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:3 → 1:19 rechromatographiert. Kristallisation der Substanz aus der Hauptzone aus Et<sub>2</sub>O/Hexan lieferte 16 mg gelbe Nadelchen, identisch mit der in [5] beschriebenen Verbindung.

6β-Formyloxy-7α-hydroxyroyleanon (7). Aus Fraktion 5 (723 mg) wurde nach Rechromatographie an SiO<sub>2</sub> (Säule 3,5 × 17 cm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2 eine Zone isoliert, die auf dem DC mit NH<sub>3</sub> blau wurde. Daraus erhielt man durch Kristallisation aus MeOH 75 mg orange Würfelchen, Schmp. 83–85° (Zers.). UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 271 (4,10), 394–400 (2,90). CD (MeOH, *c* = 0,130 mg/ml; unterhalb 300 nm, *d* = 1 mm; 300–600 nm, *d* = 5 mm): 224 (0), 234 (-3,48), 252 (0), 272 (+10,43), 336 (0), 412 (-1,36), 500 (0). IR (KBr): 3500, 3385, 2965, 2930, 1727, 1650, 1629, 1462, 1380, 1297, 1272, 1254, 1170, 1030, 980, 920, 902, 762, 697. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

1,06, 1,07 (je *s*, je 3H, CH<sub>3</sub>(18), CH<sub>3</sub>(19)); 1,22 (*d*, <sup>3</sup>J = 7, 6H, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17)); 1,59 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 1,67 (br. «*s*», *w*<sub>1/2</sub> = 3, 1H, H<sub>α</sub>-C(5)); 2,66 (*d* «*t*», <sup>2</sup>J = 13, 1H, H<sub>β</sub>-C(1)); 3,17 (*sept.*, <sup>3</sup>J = 7, 1H, H-C(15)); 4,53 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>β</sub>-C(7),H<sub>α</sub>-C(6)</sub> = 1,7, 1H, H<sub>β</sub>-C(7)); 5,67 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, H<sub>α</sub>-C(6)); 7,27 (*s*, 1H, HO-C(12)); 8,08 (br. *s*, 1H, HCOO-C(6)). MS: 377 (1, M<sup>+</sup> + 1), 376 (4, M<sup>+</sup>, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>), 359 (1, M<sup>+</sup> + 1 - H<sub>2</sub>O), 358 (9, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 331 (14, M<sup>+</sup> + 1 - CO), 330 (61, M<sup>+</sup> - HCOOH), 315 (27, 330 - CH<sub>3</sub>), 312 (36, 330 - H<sub>2</sub>O), 302 (11), 301 (13), 297 (23, 312 - CH<sub>3</sub>), 287 (14, 315 - CO), 261 (31), 260 (28), 248 (35), 235 (28), 233 (18), 229 (15), 219 (16), 201 (10), 145 (16), 128 (11), 119 (10), 115 (11), 109 (11).

**Coleon U (8).** Aus *Fraktion 6* (4,42 g) mit nachfolgender Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (Säule 4 × 20 cm) mit Hexan/Aceton 9:1 → 1:1 und Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Hexan 3,81 g gelbe Nadeln, identisch mit authentischem **8**, vgl. [5] [7] [9].

**Coleon V (9).** Aus *Fraktion 6* und Trennung wie oben an SiO<sub>2</sub>. Die Menge ist abhängig vom Alter der Probe! Aus 200 g lufttrockenem, frischem Material wurden 820 mg kristallinen **9** neben 300 mg **8** erhalten. Verbindung **9** erwies sich als identisch mit authentischem Coleon V, vgl. [5] [7] [9] [10].

**5,6-Dihydrocoleon U (10).** *Fraktion 7* (590 mg) wurde an SiO<sub>2</sub> (Säule 3,5 × 18 cm) mit Hexan/Aceton 9:1 → 1:1 weiter gereinigt. Zwei vorauslaufende, blassgelbe Vorzonen wurden nicht untersucht. Die im UV<sub>360 nm</sub> stark fluoreszierende Hauptzone ergab aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan 65 mg **10** als grünstichgelbe Würfelchen, Schmp. 172–174°. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 212 (4,18), 242 (sh, 3,87), 291 (4,12), 355 (3,72)<sup>19</sup>. IR (KBr): 3450, 3410, 2930, 1612, 1589, 1428, 1371, 1310, 1288, 1255, 1235, 1205, 1097, 1042, 996, 960, 948, 896, 835, 815, 772, 705, 653. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,08 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,34 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(19)); 1,36 (*d*, <sup>3</sup>J = 7, 6H, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17)); 1,67 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>α</sub>-C(5),H<sub>α</sub>-C(6)</sub> = 2,5, 1H, H<sub>α</sub>-C(5)); 1,74 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); *ca.* 2,20 (br. *s*, 1H, HO-C(6)); 2,91 (br. *d*, <sup>2</sup>J = 12,5, 1H, H<sub>β</sub>-C(1)); 3,46 (*sept.*, <sup>3</sup>J = 7, 1H, H-C(15)); 4,53 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>α</sub>-C(6),H<sub>α</sub>-C(5)</sub> = 2,5, 1H, H<sub>α</sub>-C(6)); 4,77, 6,42, (je *s*, je 1H, HO-C(11), HO-C(12)); 13,56 (*s*, 1H, HO-C(14)). <sup>1</sup>H-NMR((D<sub>6</sub>)Aceton): 1,08 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(18)); 1,32 (*d*, <sup>3</sup>J = 7, 6H, CH<sub>3</sub>(16), CH<sub>3</sub>(17)); 1,37 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(19)); 1,62 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>α</sub>-C(5),H<sub>α</sub>-C(6)</sub> = 2,1, 1H, H<sub>α</sub>-C(5)); 1,80 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>(20)); 3,31 (br. *d*, <sup>2</sup>J = 12,5, 1H, H<sub>β</sub>-C(1)); 3,51 (*sept.*, <sup>3</sup>J = 7, 1H, H-C(15)); 4,48 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>α</sub>-C(6),H<sub>α</sub>-C(5)</sub> = 2,1, 1H, H<sub>α</sub>-C(6)). <sup>13</sup>C-NMR((D<sub>6</sub>)Aceton): 0–60 ppm, <sup>1</sup>H-(off-resonance)-entkoppelt; 60–205 ppm <sup>1</sup>H-gekoppelt: 17,8 (*t*, C(2)); 18,4 (*q*, 2C, C(16), C(17)); 20,2 (*q*, C(20)); 22,4 (*q*, C(19)); 23,1 (*d*, C(15)); 31,7 (*q*, C(18)); 32,7 (*s*, C(4)); 36,9 (*t*, C(1)); 38,6 (*s*, C(10)); 41,5 (*t*, C(3)); 51,6 (*d*, C(5)); 69,8 (*d*, <sup>1</sup>J = 146, <sup>2</sup>J<sub>C(6),H<sub>α</sub>-C(5)</sub> ≈ 0, C(6)); 105,0 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>C(8),H<sub>α</sub>-C(6)</sub> = 2,2, C(8)); 117,1 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 25, C(13)); 133,0 (*s*, C(11)); 139,2 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 15, C(9)); 153,3 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>C(12),H-C(15)</sub> = 5,3, C(12)); 159,2 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>C(14),H-C(15)</sub> = 6, C(14)); 201,0 (*dd*, <sup>2</sup>J<sub>C(7),H<sub>α</sub>-C(6)</sub> = 5,5, <sup>3</sup>J<sub>C(7),H<sub>α</sub>-C(5)</sub> = 1,5, C(7)). MS: 350 (2, M<sup>+</sup> + 2), 349 (8, M<sup>+</sup> + 1), 348 (31, M<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>), 330 (30, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 315 (12, 330 - CH<sub>3</sub>), 302 (2, 330 - CO), 287 (8, 302 - CH<sub>3</sub>), 263 (7), 261 (2), 247 (10), 245 (12), 232 (17), 219 (8), 205 (5), 193 (8), 189 (8), 175 (37), 161 (24), 149 (13), 136 (14), 119 (23), 105 (26).

**3. Partialsynthese von 8α,9α-Epoxycoleon-U-chinon (3).** Nach dem generellen Verfahren von *Rashid & Read* [12] wurden 60 mg Coleon-U-chinon (**1**) in 10 ml MeOH mit 2 ml Perboratlösung (1,28 g NaBO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O in 100 ml H<sub>2</sub>O) versetzt. Nach 24 Std. wurde nochmals mit 2 ml Perboratlösung versetzt und weitere 16 Std. bei RT. stehen gelassen. Ansäuern mit 1proz. HOAc und Extraktion mit Et<sub>2</sub>O gab ein dunkles Rohprodukt, das an SiO<sub>2</sub> (Säule 1,5 × 7,5 cm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:9 aufgetrennt wurde. Aus der vorderen gelben Zone konnten durch Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol 20,1 mg (32%) bräunlichorange Plättchen von **3** isoliert werden. Identisch in allen Eigenschaften (Schmp., Misch-Schmp., UV/VIS, CD, IR, <sup>1</sup>H-NMR und MS) mit dem Naturprodukt.

**4. Partialsynthese von 5,6-Dihydrocoleon U (10).** Die Lösung von 500 mg Coleon U (**8**) in 25 ml HOAc nahm mit 66 mg PtO<sub>2</sub> (*Adams*) innert 60 Min bei RT. und Normaldruck 1 Mol-äquiv. H<sub>2</sub> auf und wurde grünlichgelb. Nach Filtration und Eindampfen i.V. wurde das Rohprodukt an SiO<sub>2</sub> (Säule 2 × 12 cm) mit Hexan/Aceton 4:1 und die Hauptzone nochmals mit Toluol/Et<sub>2</sub>O 9:1 gereinigt. Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan lieferte 166 mg (33%) grünstichgelbe Kristalle, Schmp. 168–170°. Misch-Schmp. mit dem Naturprodukt keine Depression, identische UV/VIS, CD, IR, <sup>1</sup>H-NMR und MS.

<sup>19</sup>) Spektralkurve von **11**, s. [11].

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. C. Alder, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **67**, 1003 (1984).
- [2] *P. Rüedi*, *Helv. Chim. Acta* **67**, 1116 (1984).
- [3] *S. T. Blake*, *Contrib. Queensl. Herb.* **9**, 27 (1971).
- [4] *M. Schmid, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2136 (1980).
- [5] *T. Miyase, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2770 (1977).
- [6] *M. Hensch, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1921 (1975).
- [7] *F. Yoshizaki, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2754 (1979).
- [8] *H. Meier, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 630 (1981).
- [9] *M. Uchida, T. Miyase, F. Yoshizaki, J. H. Bieri, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2227 (1981).
- [10] *K. Grob, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 871 (1978).
- [11] *J. M. Schmid, M. Uchida, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2164 (1982).
- [12] *A. Rashid & G. Read*, *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 1323.
- [13] *J. H. Gough & M. D. Sutherland*, *Aust. J. Chem.* **19**, 329 (1966).
- [14] *P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2219 (1981).