

104. Neue Diterpene aus Blattdrüsen von *Plectranthus barbatus* (Labiatae). Die absolute Konfiguration der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette in Coleon E

von Peter Rüedi

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

(4. IV. 86)

Novel Diterpenoids from Leaf Glands of *Plectranthus barbatus* (Labiatae). The Absolute Configuration of the 2-Hydroxypropyl Group in Coleon E

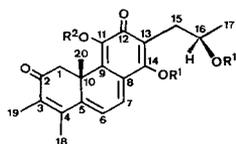
In addition to the previously reported quinone methides coleon E (**1a**), coleon F (**2a**), and the spirocoleon **9** (plectrin), novel rearranged abietanoid dienediones, called (16*R*)-plectrinon A (**3a**) and plectrinon B (**5**) as well as the allylroyleanone **8a** have been isolated from *Plectranthus barbatus* and their structures elucidated mainly by spectroscopy. Closer investigation of acetylations of **1a** and **2a** established the hitherto unknown structures **1c**, **2c**, **3b**, **10a**, **10b**, **11a**, **11b**, **12a**, and **12b**. The derivatives **3b**, **11a**, **11b**, **12a**, and **12b** are the products of a nucleophilic attack at the quinone methide system. The analysis of the ¹³C-NMR spectra led to the full assignment of the signals in **1a**, **1b**, **2a**, **3a**, and **8a**. Correlations by partial syntheses of **3a** from coleon E (**1a**), after oxidation or acetylation/saponification of the latter, established the (*R*)-configuration of the 2-hydroxypropyl group in **1a**. The biomimetic transformation of plectrin (**9**) into (16*R*)-coleon E (**1a**) is shown to proceed *via* the unexpected, highly reactive 2-methylspiro[cyclopropane-1,2'-(2'*H*)-phenanthrene]-1',3',6'-trione **13**. The solvolysis of the spiro(methylcyclopropane) moiety takes place with inversion of the configuration at the attacked C-atom, as established in a previous communication. The 1,3,6-trione **13** is supposed to be also the key intermediate in the biosynthesis of the allyl group in coleon F (**2a**) which proceeds *via* a homosigmatropic [1,5]-H shift.

1. Einleitung. – In [1] haben wir gezeigt, dass die nucleophile Cyclopropan-Öffnung von Spirocoleonen zu Royleanonem (abietanoide Hydroxy-1,4-benzochinone) mit einer 2-Hydroxypropyl-Seitenkette stereospezifisch unter Inversion verläuft. Hingegen konnten in [1] keine allgemein gültige spektroskopische Kriterien zur Konfigurationsaufklärung solcher 2-Hydroxypropyl-Seitenketten in Naturstoffen abgeleitet werden. Insbesondere blieb die absolute Konfiguration von Coleon E (**1a**), eines aus Blattdrüsen der '*Coleus barbatus*-Gruppe'¹⁾ isolierten Chinon-methids²⁾ [2], an C(16)⁴⁾ unbestimmt.

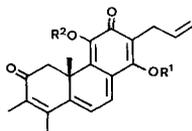
- ¹⁾ Untersucht wurden seinerzeit [2] die ost-afrikanischen, einander botanisch sehr nahe stehenden Labiaten *Coleus barbatus* BENTH., *C. kilimandschari* (GÜRKE) AGNEW und eine *C. spezie* P. R. O. Bally No. 10431. Für weitere botanische Zusammenhänge s. Fussnote 3 in [2]. Die Genera *Coleus* und *Plectranthus* sind von japanischen Autoren neu als *Plecthranthus* rekombiniert worden [3].
- ²⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang auch Inhaltsstoffe in '*Coleus barbat(h)us*' brasilianischer Herkunft: die Spirocoleone Barbatusin und Cyclobutatusin [4] aus Blättern, 20-Deoxocarnosol [5] mit intaktem Abietan-Gerüst, Barbatosol [6] mit einem 7gliedrigen Ring B sowie das 6,7-*seco*-Abietanoid Cariocal [7] aus Stengeln. Die Identität des Pflanzenmaterials in [4–7] mit [2] ist jedoch aus chemotaxonomischer Sicht fraglich. *Coleus barbatus* wird auch als Synonym für den indischen *Coleus forskohlii* BRIQ. verwendet, vgl. [8].
- ³⁾ Bei den Verbindungen **1a** und **2a** handelt es sich genauer um 'vinyloge Chinone' (konjugierter Pentaen-2,12-dion-Chromophor). Eigentliche Chinon-methide enden den Chromophor mit einem C-Atom. Allgemein werden aber auch die vinylogenen Chinone in der Literatur als Chinon-methide referiert [9].
- ⁴⁾ Abietan-Numerierung.

In der vorliegenden Arbeit werden nun gegenüber [1] unabhängige Wege zur Herleitung der absoluten Konfiguration der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette in **1a** beschrieben. Im weiteren wird über Untersuchungen der Reaktivität der Chinon-methide Coleon E (**1a**) und F (**2a**) [10] berichtet, welche zur Strukturaufklärung der in [2] nicht identifizierten Acetyl-Derivate⁵⁾ geführt haben, sowie über die erstmals *in vitro* geglückte Transformation eines 6,7-Dioxyroyleanons in ein Coleon (Acylhydrochinon)⁶⁾, s. *Schema 1*. Schliesslich konnte die Stereospezifität der nucleophilen Cyclopropan-Öffnung [1] auch bei der Überführung von Plectrin (**9**) [13] in (16*R*)-Coleon E (**1a**) bestätigt werden. Das bei dieser Reaktion gefasste hochreaktive Spiro(methylecyclopropan)phenanthren-1,3,6-trion **13** erwies sich als das Schlüsselprodukt zum Verständnis der Biogenese der Allyl-Seitenkette in Coleon F (**2a**), s. *Schema 2*.

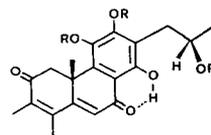
Die in diesem Zusammenhang vorgenommene erneute Aufarbeitung von *P. barbatus*¹⁾ führte dank verbesserter Trennmethode zusätzlich zu den Coleonen E (**1a**) und F (**2a**) zur Isolierung der Plectrinone A (**3a**) und B (**5**), dem Allylroyleanon **8a** und von Plectrin (**9**)⁷⁾. Ihre Strukturen werden nachstehend hergeleitet.



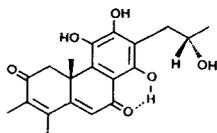
1a R¹ = R² = H
1b R¹ = COCH₃, R² = H
1c R¹ = R² = COCH₃



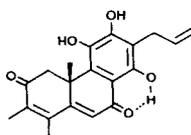
2a R¹ = R² = H
2b R¹ = COCH₃, R² = H
2c R¹ = R² = COCH₃



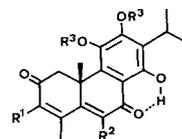
3a R = H
3b R = COCH₃



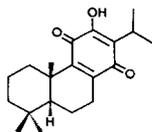
4



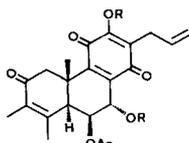
5



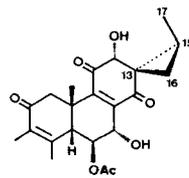
6a R¹ = R³ = H, R² = OH
6b R¹ = R² = H, R³ = CH₃
6c R¹ = R³ = CH₃, R² = OCH₃



7



8a R = H
8b R = COCH₃



9

⁵⁾ S. Fussnote 9 in [2].

⁶⁾ Vgl. die bisher erfolglosen Versuche zur Überführung eines Royleanons in ein Coleon [11] [12].

⁷⁾ Das Spirocoleon **9** wurde kürzlich von Kubo *et al.* erstmals aus *P. barbatus* isoliert [13]. Die Verbindung ist von uns damals [2] übersehen worden, da sie in den chromatographischen Systemen, welche eine Trennung von **1a** und **2a** ermöglichen, zusammen mit dunkel gefärbten Verunreinigungen und Zersetzungsprodukten am Start haften bleibt.

2. Strukturen der neuen Diterpene. – 2.1. (16R)-Plectrinon A (**3a**). Rote Prismen; $C_{20}H_{22}O_6$ (M^+ 358, 36%). Das UV/VIS-Spektrum mit λ_{\max} 253 (sh, $\log \epsilon = 3,96$), 293 (4,27) und 414 nm (3,61) weist grosse Ähnlichkeit mit den chromophoren Systemen von Coleon B (**6a**) [14] [15] und dessen Derivaten **6b** und **6c** [15] auf, was das Vorliegen eines benzo-kondensierten 2,4-Dien-1,6-dions nahe legt. Die 1H -NMR-Spektren unterscheiden sich nur im Tieffeld-Bereich wesentlich von denjenigen von Coleon E (**1a**) [2]. Somit besitzt **3a** analog zu **1a** die (4→3)*abeo*-Struktur und eine 2-Hydroxypropyl-Seitenkette. Hingegen ist das *AB*-System der Vinyl-Protonen in **1a** jetzt durch Signale bei 6,53 (*s*, 1 H) und 13,56 ppm (*s*, 1 H, austauschbar mit D_2O) ersetzt. Das letztere Signal ist charakteristisch für eine zu einer Carbonyl-Gruppe 'peri'-ständige phenolische OH-Gruppe eines Acylhydrochinons (s. z. B. [15] [16]). Acetylierung ($Ac_2O/NaOAc$, RT.) von **3a** ergab die intensiv gelbe Tri-*O*-acetyl-Verbindung **3b** (1,99 (*s*, 3 H), 2,35 (*s*, 6 H), 13,76 ppm (*s*, 1 H)). Aufgrund dieser Daten lässt sich die Struktur **3a** herleiten. Die hier vorweggenommene absolute Konfiguration folgt aus den Partialsynthesen von **3a** aus Coleon E (**1a**) sowie aufgrund des 1H -NMR-spektroskopischen Vergleiches mit dem epimeren (16*S*)-Diendion **4** (s. Kap. 4), welches in grösserer Menge aus einer botanisch noch nicht exakt bestimmten *Plectranthus*-Art aus Rwanda [17] isoliert und dessen relative Konfiguration an C(16) mit einer Röntgenstrukturanalyse festgelegt wurde, s. [18].

Systematisch ist (16R)-Plectrinon A als (2'R,4*a*S)-4,4*a*-Dihydro-5,6,8-trihydroxy-7-(2'-hydroxypropyl)-1,2,4*a*-trimethylphenanthren-3,9-dion (**3a**) zu bezeichnen.

2.2. Plectrinon B (**5**). Rotes amorphes Pulver; $C_{20}H_{20}O_5$ (M^+ 400, 39%). Nach UV/VIS-Spektren liegt derselbe Chromophor wie in **3a** vor, die Maxima sind jedoch leicht hypsochrom verschoben bei 252 (sh, $\log \epsilon = 4,10$), 278 (sh, 4,24), 289 (4,25) und 398 (br., 3,54). Im 1H -NMR-Spektrum ist gegenüber **3a** nur das *ABMX*₃-System der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette durch die charakteristischen Signale einer 2-Propenyl-Gruppe wie in Coleon F (**2a**) [10] ersetzt.

Somit liegt für Plectrinon B die Struktur eines (4*a*S)-4,4*a*-Dihydro-5,6,8-trihydroxy-1,2,4*a*-trimethyl-7-(2-propenyl)phenanthren-3,9-dions (**5**) vor.

2.3. Allylroyleanon **8a**. Goldbraune Nadeln; $C_{22}H_{24}O_7$ (M^+ 400, 9%). Die augenblickliche Violettfärbung mit NH_3 -Dampf auf DC-Platten zeigt, dass ein Hydroxy-1,4-benzoquinon (Royleanon, vgl. die Stammverbindung **7**) vorliegt. Gegenüber den bisher bekannt gewordenen Royleanon ist das UV/VIS-Spektrum mit λ_{\max} 247 ($\log \epsilon = 4,17$), 269 (sh, 4,02) und 404 nm (br., 2,89) jedoch deutlich verändert⁸). Charakteristische 1H -NMR-Signale betreffen die 2-Propenyl-Gruppe an C(13), die (4→3)*abeo*-Struktur mit den gegenüber den durchkonjugierten Verbindungen **1a**, **2a**, **3a** und **5** diamagnetisch verschobenen CH_3 -Gruppen an C(3) und C(4) bei 1,88 und 1,99 ppm (je br. *s*, $w_{1/2} = 4$ Hz) sowie das *AB*-System der anisotropen CH_2 -Gruppe an C(1) bei 2,34 und 3,63 ppm ($^2J = 17$ Hz). Das Substitutionsmuster in Ring B folgt aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungen des allylischen $H_x-C(5)$ (3,18 ppm (*m*, $w_{1/2} = 10$ Hz)), der β -AcO-Gruppe an C(6) (5,60 ppm (*dd*, $^3J(6\alpha, 5\alpha) = 2$, $^3J(6\alpha, 7\beta) = 1,5$ Hz, $H_x-C(6)$); 2,05 (*s*, 3 H) und von $OH_x-C(7)$ (4,75 (*d*, $^3J(7\beta, 6\alpha) = 1,5$ Hz, $H_\beta-C(7)$). Acetylierung ($Ac_2O/NaOAc$, RT.) gab die Tri-*O*-Acetyl-Verbindung **8b** (2,08 *s*, 3 H), 2,36 ppm (*s*, 3 H)). Zusammen mit dem für Royleanone typischen Verlauf der CD-Kurve (vgl. [2] [19]) lässt sich die Struktur **8a** als Essigsäure-[4*b*S,8*a*S,9*S*,10*S*]-1,4,4*b*,5,6,8*a*,9,10-octahydro-

⁸) Die Royleanone weisen üblicherweise Maxima bei ca. 270 ($\log \epsilon = ca. 4$) und bei ca. 400 nm (ca. 2,8) auf.

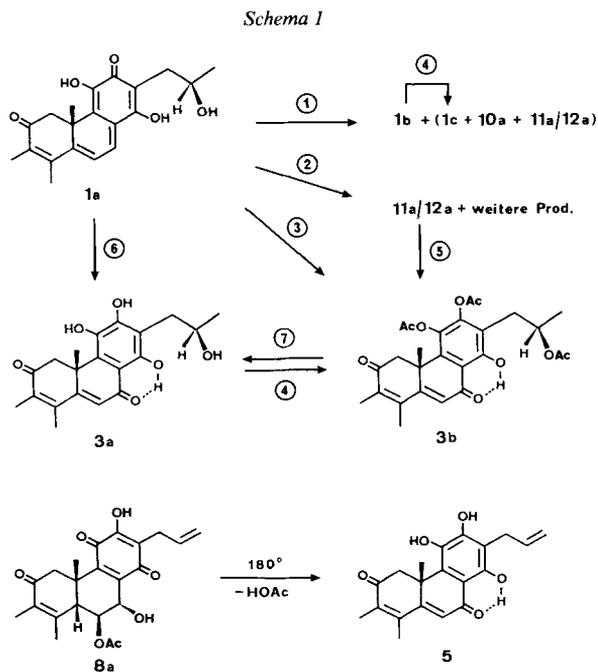
3,10-dihydroxy-4b,7,8-trimethyl-1,4,6-trioxo-2-(2-propenyl)phenanthren-9-yl]ester ableiten.

3. Chemische Reaktionen. - 3.1. *Acetylierung der Coleone E (1a) und F (2a).* Wegen ihrer ausgesprochenen Reaktivität lassen sich die Chinon-methide **1a** und **2a** nur unter Schwierigkeiten selektiv in Derivate überführen. So erhält man bei der milden Acetylierung (Ac₂O/NaOAc, RT., 1 h) zwar das weinrote *O*-Diacetat **1b** (λ_{\max} ca. 480 nm, log ϵ = 3,99) [2] bzw. das Monoacetat **2b** [10] als Hauptprodukte. Bei Erwärmen oder mit Pyridin als Acetylierungskatalysator entstehen andere, in [2] nicht identifizierte Produkte. Neue Untersuchungen haben nun zur Aufklärung ihrer Strukturen geführt.

Dem orangen Acetat, welches parallel zu **1b** entsteht (vgl. [2]), kommt aufgrund von UV/VIS- (λ_{\max} 440 nm, log ϵ = 3,97) und ¹H-NMR-Spektren (2,40, 2,45 (je s, je 3 H); 3,55 ppm (*d*, ²*J* = 17 Hz, H _{β} -C(1)), restliche Signale gegenüber **1b** unverändert) die Struktur der Tri-*O*-acetyl-Verbindung **1c** zu.

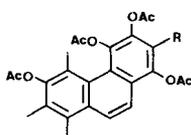
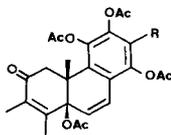
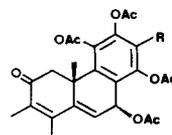
Werden **1a**, **1b** oder **1c** mit Ac₂O/NaOAc unter energischeren Bedingungen umgesetzt (Erwärmen auf ca. 100°), bilden sich neben einem intensiv gelben Derivat auch farblose Produkte. Letztere werden ebenfalls bei Umsatz von **1a** mit Ac₂O/Pyridin bei RT. oder unter Erwärmen beobachtet.

Die gelbe Verbindung erwies sich dabei überraschenderweise als mit (16*R*)-11,12,16-Tri-*O*-acetylplectrinon A (**3b**) identisch, s. *Schema 1* und *Kap. 4*.



- ① Ac₂O/NaOAc, RT., 1 h; ② Ac₂O/Pyridin, RT., 12 h; ③ Ac₂O/NaOAc, 110°, 2 h; ④ Ac₂O/NaOAc, RT., 12 h; ⑤ Luft-O₂ (SiO₂); ⑥ MnO₂ od. Ag₂CO₃/Benzol od. CHCl₃, RT. 15 min oder H₂O₂/1N NaOH, 45°, 10 min; ⑦ 0,1N NaOH/MeOH, N₂, RT., 1,5 h.

Die auf DC-Platten einheitliche, im UV₂₅₄ stark löschende farblose Zone liess sich mit HPLC (*LiChrosorb SI 100*, 5 μ , CHCl₃/MeOH 0,5%) in zwei Komponenten auftrennen. Davon konnte das unpolare Produkt ($k' = 1,6$) als der bereits beschriebene [2] [17] *Tetraessigsäure-[(2' R)-2-(2'-acetoxypropyl)-5,7,8-trimethylphenanthren-1,3,4,6-tetrayl]-ester (10a)*⁹ identifiziert werden, während die polare Fraktion ($k' = 3,5$) nach ¹H-NMR-Spektren noch ein Gemisch war (*ca.* 4:1). Wegen ausgesprochener Instabilität konnte keine weitere präparative Reinigung erreicht werden, doch liess sich der Hauptkomponente aufgrund spektroskopischer Argumente die tentative Struktur eines *Tetraessigsäure-[(2' R,8a S)-2-(2'-acetoxypropyl)-4b,5,6,8a-tetrahydro-4b,7,8-trimethyl-6-oxo-phenanthren-1,3,4,8a-tetrayl]esters (11a)* zuordnen:

10 a R = (R)-CH₂CH(OAc)CH₃10 b R = CH₂-CH=CH₂11 a R = (R)-CH₂CH(OAc)CH₃11 b R = CH₂-CH=CH₂12 a R = (R)-CH₂CH(OAc)CH₃12 b R = CH₂-CH=CH₂

Nach den UV-Spektren von **11a** mit λ_{\max} 267 (sh, 3,92), 275 (log $\epsilon = 3,97$), 286 (sh, 3,84) und 315 nm (sh, 3,23) liegt ein Styrol-Chromophor vor (vgl. [15]), und im ¹H-NMR-Spektrum sind die beiden AB-Systeme für CH₂(1) und H-C(6)/H-C(7)⁴, wenn auch deutlich diamagnetisch verschoben, noch vorhanden (2,39, 3,40 (²J = 16,6 Hz) bzw. 6,28, 6,50 ppm (³J = 5,7 Hz)). Daneben finden sich die Signale von 2 aliphatisch (2,02, 2,07 (je s)) und von 3 aromatisch gebundenen AcO-Gruppen (2,35, 2,37, 2,38 ppm (je s)).

Aus den ¹H-NMR-Spektren lässt sich für die Nebenkompente die allylisch isomere Struktur eines *Tetraessigsäure-[(2' R,4b S,10 R)-2-(2'-acetoxypropyl)-4b,5,6,10-tetrahydro-4b,7,8-trimethyl-6-oxophenanthren-1,3,4,10-tetrayl]esters (12a)* herleiten (zusätzliche Signale bei 3,29 (*d*, ²J = 16,6, H _{β} -C(1)), 6,10 und 6,51 ppm (je *d*, ³J = 4,5 Hz, H _{β} -C(7), H-C(6)⁴). Die α -Stellung der AcO-Gruppen in **11a** und **12a** folgt aus der Kopplungskonstante (**12a**) sowie aufgrund der Beobachtung, dass bei chemischen Reaktionen an Coleonen und Royleanonen bisher ausschliesslich der sterisch weniger gehinderte α -Angriff der Reagenzien erfolgt, vgl. [20].

Das farblose Gemisch **11a/12a** verfärbt sich an der Luft rasch gelb, und nach Chromatographie lässt sich neben unverändertem **11a/12a** das (16*R*)-Tri-*O*-acetylplectrinon **3b** isolieren. Der Bildung von **3b** geht somit ein nucleophiler Angriff von AcO⁻ an C(5) bzw. C(7) des Chinon-methids unter Bildung von **11a/12a** voraus, Allylumlagerung (**11a**→**12a**), Tautomeriegleichgewichte und partielle Hydrolyse führen schliesslich zum Acylhydrochinon-Derivat **3b**. Die treibende Kraft dieser Reaktionsfolge ist die Aromatisierung des Ringes C und die Ausbildung der starken intramolekularen H-Brücke.

Coleon F (**2a**) verhält sich bei der Acetylierung prinzipiell gleich wie **1a**. Die entsprechenden *O*-Acetyl-Derivate **2b**, **2c**, **10b**, **11b** und **12b** werden jedoch in wesentlich geringeren Ausbeuten gebildet, daneben entstehen weitere Produkte.

3.2. *Thermolyse des Allylroyleanons 8a zu Plectrinon B (5)*. Beim Erhitzen spaltet das Hydroxy-1,4-benzochinon **8a** AcOH ab und geht in das Acylhydrochinon **5** über¹⁰) (*Schema 1*). Ein vergleichbarer Reaktionsverlauf konnte bisher bei keinem der isolierten

⁹ In [2] und [17] ohne die hier vorweggenommene absolute Konfiguration in der Seitenkette (s. *Kap. 4*).

¹⁰ Aus diesem Grunde kann für **8a** kein Schmp. beobachtet werden, vgl. *Exper. Teil*.

oder partialsynthetisch hergestellten [19] 6,7-Dihydroxyroyleanone (bzw. deren *O*-Acetyl-Derivate) beobachtet werden. In **8a** begünstigt das Enon-System in Ring A eine *trans*-diaxiale Eliminierung von AcOH, und nachfolgende Gleichgewichte führen zum stabilsten Tautomer **5**. Die treibende Kraft ist auch hier die Ausbildung des aromatischen Ringes C und des ebenen Diendion-Systems mit der chelierten H-Brücke. *Diese Reaktion stellt die erste geglückte Transformation eines Royleanons in ein Acylhydrochinon (Coleon) dar*⁶⁾.

4. Die absolute Konfiguration der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette in Coleon E (**1a**). –

Die Struktur von (16*R*)-Plectrinon A (**3a**) legt nahe, dass das Acylhydrochinon **3a** *in vivo* durch Oxidation von Coleon E (**1a**) an C(7) oder durch Eliminierung an einem entsprechend substituierten 6,7-Dihydroxyroyleanon (bzw. dessen *O*-Acetyl-Derivat)¹¹⁾ entstanden ist. Solche Transformationen konnten *in vitro* nachvollzogen werden, und die Korrelation von **3a** mit **1a** führte zur Festlegung der absoluten Konfiguration der Seitenkette in **1a** (Schema 1).

Umsatz von Coleon E (**1a**) in Benzol mit MnO₂ 'sauer' analog zu [21] oder mit Ag₂CO₃/Celite nach [22] in CHCl₃ oder mit H₂O₂/OH⁻ in MeOH liefert in ca. 15% Ausbeute das Acylhydrochinon **3a**. Diese Verbindung kann auch nach Verseifung des aus Coleon E (**1a**) hergestellten Tri-*O*-acetyl-Derivates **3b** (vgl. Kap. 3.1) erhalten werden. Das partialsynthetisch hergestellte **3a** erwies sich nach Schmp., Misch-Schmp., UV/VIS-, CD-, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren als identisch mit dem aus *P. barbatus* isolierten (16*R*)-Plectrinon A (**3a**).

Die Herleitung der absoluten Konfiguration der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette von **3a** folgt aus dem Vergleich mit dem Acylhydrochinon **4**, welches aus einer *Plectranthus*-Art aus Rwanda [17] isoliert wurde, und dessen relative Konfiguration an C(16) durch eine Röntgenstrukturanalyse festgelegt ist [18].

Die beiden Verbindungen **3a** und **4** unterscheiden sich nur in ihren Schmelzpunkten (174°–176° für **3a**, 187,5°–190° für **4**) und in hochaufgelösten ¹H-NMR-Spektren (400 MHz), wo geringe, jedoch signifikante Unterschiede im Bereich des ABMX₃-Systems der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette auftreten (s. *Exper. Teil* und [18]).

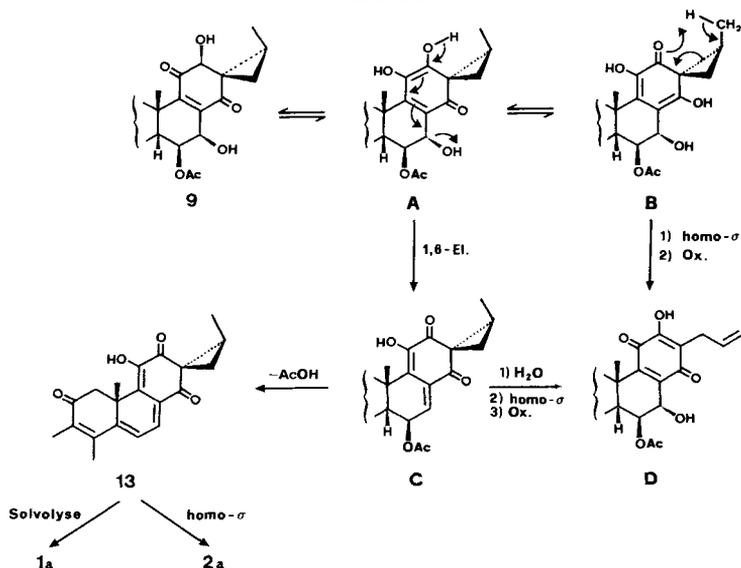
Aus diesen Daten muss auf Epimerie an C(16) in der Seitenkette geschlossen werden (vgl. [1]). Da die CD-Spektren der beiden Epimeren **3a** und **4** nahezu deckungsgleich sind, und der Kurvenverlauf demjenigen des Coleon-B-Derivates **6b** sehr ähnlich ist (s. *Exper. Teil*), liegt mit Sicherheit die gleiche absolute Konfiguration an C(10) vor. Da die Abietan-Konfiguration in den Coleonen E (**1a**) [2] und B (**6a**) [15] durch chemische und chiroptische Korrelation mit Royleanon (**7**) festgelegt wurde, ist aufgrund der Röntgenstrukturanalyse von **4** [18] jetzt auch die absolute Konfiguration in der Seitenkette der Plectrinone A als (*R*) (**3a**) bzw. (*S*) (**4**) bewiesen.

Somit besitzt Coleon E aus *P. barbatus* die (16*R*)-Konfiguration und ist systematisch als (2'*R*,4*aS*)-4,4*a*-Dihydro-5,8-dihydroxy-7-(2'-hydroxypropyl)-1,2,4*a*-trimethylphenanthren-3,6-dion (**1a**) zu bezeichnen.

5. Biogenetische Zusammenhänge. – 5.1. 2-Methylspiro[cyclopropan-1,2'-(2'¹H)-phenanthren]-1',3',6'-trion **13** (s. Schema 2). Nach [13] liefert der Umsatz von Plectrin (**9**) mit Base 'Coleon E'. Das Spirocoleon **9** ist somit ein biogenetischer Vorläufer des

¹¹⁾ Ein mit **8a** vergleichbares Royleanon mit der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette konnte nicht isoliert werden.

Schema 2



Chinon-methids. Wie in [1] gezeigt wurde, muss die basenkatalysierte Cyclopropan-Öffnung der (13*S*,15*S*)-Spiro-Verbindung **9** stereospezifisch unter Inversion am angegriffenen C-Atom (C(15)) zu einer (*R*)-2-Hydroxypropyl-Seitenkette führen. Dieser Befund konnte erneut bestätigt werden: genauer Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von natürlichem (16*R*)-Coleon E (**1a**) mit dem *in vitro* hergestellten **1a** ergab völlige Identität der beiden Verbindungen (vgl. auch [13] [18]).

Das Primärprodukt dieser biomimetischen Transformation ist jedoch nicht (16*R*)-Coleon E (**1a**), sondern das sehr instabile rote Spiro[cyclopropan-phenanthren]trion **13**. Die ungewöhnliche Struktur von **13** folgt eindeutig aus den UV/VIS- (λ_{\max} 430 nm) und ¹H-NMR-Spektren, wo die Signale der in **9** je zu einer O-Funktion geminalen H-C(6) und H-C(7) sowie das AcO-Signal durch ein *AB*-System bei 6,53 und 7,14 ppm ($^3J = 6,5$ Hz, H-C(6), H-C(7)) ersetzt sind⁴). Systematisch ist **13** als (1*R*,2*S*,4*b'**S*)-4*b'*,5'-Dihydro-4'-hydroxy-2,4*b'*,7',8'-tetramethylspiro[cyclopropan-1,2'-(2'*H*)-phenanthren]-1',3',6'-trion zu bezeichnen.

Die Bildung von **13** unter protischen Bedingungen ist unerwartet und konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell nachgewiesen werden. Hingegen haben wir vor kurzem über die basenkatalysierte Enolisierung und 1,6-Eliminierungen an Spirocoleonen in aprotischen Lösungsmitteln zu (Spirophenanthren-1,3-dion)-Derivaten berichtet [23]. Anders als bei den in [23] untersuchten Verbindungen ermöglicht die Enon-Gruppierung im Ring A von **9** die sehr rasche Ausbildung eines durchkonjugierten Systems bevor ein nucleophiler Angriff an C(15)⁴) des Spirocyclopropan-Ringes eintritt¹²) (vgl.

¹²) Unter den gleichen Bedingungen wie **9** (EtOH/0,1N NaOH, RT., 5 min) reagierten Lanugon **J** und Diastereoisomere (vgl. [1]) nicht. Längerer Umsatz oder Erhöhung der Temperatur gab nur Zersetzungsprodukte. Royleanone wurden nicht nachgewiesen.

auch *Kap. 3.2*). Es ist denkbar, dass **13** auch *in vivo* gebildet werden kann, wo es dann einerseits solvolytisch zu (16*R*)-Coleon E (**1a**) oder homosigmatrop zu Coleon F (**2a**) weiterreagiert, s. *Schema 2*. Das Spiro[cyclopropan-phenanthren]trion **13** besitzt die früher [24] für eine homosigmatrope [1,5]-H-Verschiebung als erforderlich postulierte *cis*-Anordnung von CH₃(17) mit einer CO-Gruppe (CO(12)⁴). Somit ist **13** das eigentliche Schlüsselprodukt zum Verständnis der Biogenese der Allyl-Gruppe in Coleon F (**2a**)!

Aufgrund dieser Befunde ist bei allen 4 im Cyclopropan-Ring stereoisomeren Spirocoleonen (s. [1]) eine für die Ringöffnung zum Allyl-System sterisch günstige Anordnung der Substituenten prinzipiell möglich. Bei den (13*R*,15*S*)- und (13*S*,15*R*)-Verbindungen⁴) ist sie vorgegeben (CH₃(17) und CO(14)⁴), während sie bei den (13*R*,15*R*)- bzw. (13*S*,15*S*)-Verbindungen⁴) über die 2-Methylspiro[cyclopropan-1,2'-(2'*H*)-phenanthren]-1',3'-dione (CH₃(17) und CO(12)⁴) erreicht werden kann.

5.2. *Bemerkungen zu den übrigen Verbindungen.* Das Allylroyleanon **8a** ist ebenfalls aus dem Spirocoleon **9** durch homosigmatrope [1,5]-H-Verschiebung gebildet worden. Seine Biogenese lässt sich jedoch nicht ohne weiteres erklären, da die Enolisierung und die konsekutiven 1,6- bzw. AcOH-Eliminierungen viel rascher einzutreten scheinen als eine Ringöffnung. Folgende Wege müssen zusätzlich in Betracht gezogen werden, s. *Schema 2*. a) Enolisierung zum Tautomer **A**, welches nach 1,6-Eliminierung zum Zwischenprodukt **C** mit der intakten 6β-AcO-Gruppe reagiert, anschliessend nucleophiler Angriff von H₂O an C(7) gefolgt von der Ringöffnung. b) Enolisierung zum Tautomer **B**, welches wie **13** die sterisch günstige *cis*-Anordnung der Substituenten für eine homosigmatrope [1,5]-H-Verschiebung aufweist, aber keine vergleichbare Eliminierung¹³) eingehen kann.

Analog zu den Partialsynthesen kann die Entstehung der Plectrinone **3a** und **5** auch *in vivo* durch Eliminierung von HOAc aus den entsprechenden Hydroxy-1,4-benzochinonen oder durch Oxidation von C(7) der Chinon-methide¹⁴) formuliert werden.

Ich danke Herrn Prof. C. H. Eugster für seine Unterstützung, Herrn Prof. I. Kubo, University of California, Berkeley, USA, für Vergleichsproben von *P. barbatus* und von **9** und den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Spektren, insbesondere Herrn Dr. T. Jenny, z. Zt. Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, für entscheidende ¹³C, ¹H-Doppelresonanz-Experimente. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Allgemeine Arbeitstechniken, verwendete Materialien und Geräte sowie Angabe der Spektaldaten wie in [1]. Präp. HPLC: DuPont Chromatograph Modell 830 (Säule 250 × 20 cm, Fluss = 30 ml/min, UV-Detektion bei 254 nm). ¹H-NMR: bei 200 MHz am Varian-XL-200- mit TMS (δ_H = 0 ppm) als internem Standard, bei 400 MHz am Bruker-AM-400-Spektrographen mit CHCl₃ (δ_H = 7,24 ppm) oder (D₅)Aceton (δ_H = 2,04 ppm) als internem Referenzsignal.

1. *Isolierung.* In Abänderung der Vorschrift in [2] wurden 600 g luftgetrocknete Blätter von *P. barbatus* (P.R.O. Bally No. 10431, 'Taita Hills') 2× mit je 5 l Et₂O 2 h bei RT. extrahiert und nach schonendem Eindampfen im Wasserstrahlpumpenvakuum (35°) direkt an 400 g Sephadex LH-20 mit Hexan/CH₂Cl₂ 1:1 chromatographiert.

¹³) Über eine aus **B** zu formulierende 1,4-Eliminierung kann nichts ausgesagt werden.

¹⁴) Die Oxidation eines Chinon-methids (14-Hydroxytaxodion [12] mit Triplett-O₂ ist kürzlich durch Einbau von ¹⁸O₂ an C(7) nachgewiesen worden [9].

Nach Abtrennen von grünen Chlorophyll-Fractionen und diversen roten Vorläufen (sehr wenig) wurde die Elutionsstärke auf Hexan/CH₂Cl₂ 3:5 gesteigert. Die Zone enthaltend Coleon F (**2a**; 410 mg) konnte dabei gut vom polareren Coleon E (**1a**; 310 mg) abgetrennt werden. Reinigung von **1a** an SiO₂ mit a) CHCl₃/MeOH 100:1 und b) Hexan/Aceton 10:1 gab 285 mg DC-reines **1a**, welches aus Aceton/Pentan mehrfach umkristallisiert wurde: 183 mg reinstes (16R)-Coleon E (**1a**), nahezu schwarze Nadeln, Schmp. 186°–187° (Zers.), vgl. [2]. Aus der so erhaltenen, nicht mehr kristallisierenden Mutterlauge von **1a** (102 mg) wurden durch Chromatographie an SiO₂ mit Benzol und anschliessender Steigerung der Elutionsstärke auf Benzol/Et₂O 20:1 aus dem sich unmittelbar vor **1a** abtrennenden, orangen Vorlauf 13 mg rohes und nach Kristallisation aus Et₂O/CH₂Cl₂/Hexan 6,5 mg reines (16R)-Plectrinon A (**3a**) isoliert, rote Prismen, Schmp. 174°–176°.

Reinigung der rohen Hauptfraktion enthaltend **2a** an SiO₂ mit Hexan/Aceton 10:1 lieferte 91 mg reines **2a**, welches mehrfach aus CHCl₃/Hexan umkristallisiert wurde: 54 mg reinstes Coleon F (**2a**); nahezu schwarze Nadeln, Schmp. 171°–172° (Zers.), vgl. [10]. Aus der Mutterlauge von **2a** (37 mg) erhielt man analog zur Isolierung von **3a** und Reinigung mit präp. DC mit Benzol/Et₂O 3:1 (3mal steigend) 1,5 mg Plectrinon B (**5**); rotes, amorphes Pulver.

Die Schwierigkeit der in [2] beschriebenen ersten Isolierung der Chinon-methide **1a** und **2a** dürfte vor allem auf der Anwesenheit des sehr instabilen Plectrins (**9**) beruhen. Diese Verbindung zeigt an SiO₂ mit (Hexan/Aceton)-Gemischen mit **1a** und **2a** identisches Retentionsverhalten, und die rote Farbe der Chinon-methide verhindert die Detektion von **9**. Die bei der Aufarbeitung leicht erfolgenden Reaktionen (teilweise unter Zersetzung) von **9** erschweren die Reinigung von **1a** und **2a**. Mit den in [2] verwendeten (Benzol/Et₂O)-Gemischen, welche die Trennung von **1a** und **2a** erlauben, bleibt **9** zusammen mit Verunreinigungen und Zersetzungsprodukten als braunschwarze Zone am Start der Säule haften. Zur Isolierung von **9**, s. [13].

2. (16R)-Plectrinon A (**3a**). Rote Prismen aus Et₂O/CH₂Cl₂/Hexan, Schmp. 174°–176°. UV/VIS (Et₂O): 253 (sh, 3,96), 293 (4,27), 414 (3,51). CD (Et₂O, $c = 0,035$ mg/ml, $d = 10$ mm): 210 (0), 220 (+7,9), 226 (0), 236 (–17,9), 251 (0), 253 (+0,9), 255 (0), 263 (–6,7), 271 (–5,9), 279 (–6,3), 298 (0), 326 (+7,1), 351 (+2,8), 370 (+1,9), 395 (0), 424 (–0,9), 500 (0). IR (CHCl₃): 3525, 2930, 1668, 1633, 1605, 1590, 1460, 1395, 1351, 1282, 1120, 1094, 974, 950, 888. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,31 (d , ³ $J = 6,2$, CH₃(17)); 1,62 (d , ⁴ J (CH₃, 1α) = 0,7, CH₃(20)); 1,99 (q , ³ J (CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(3)); 2,21 (q , ³ J (CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(4)); 2,45 (dq , ² $J = 16,7$, ⁴ J (1α , CH₃) = 0,7, H _{α} –C(1)); 2,90 (B von ABMX₃, ² $J = 14,9$, ³ $J = 6,9$, H–C(15)); 3,05 (A von ABMX₃, ² $J = 14,9$, ³ $J = 2,4$, H–C(15)); 4,20 (d , ² $J = 16,7$, H _{β} –C(1)); 4,36 (M von ABMX₃, *quint.* d -artig, 10 Linien, Linienabstände = 6,6, 2,4, H–C(16)); 6,53 (s , H–C(6)); 13,56 (s , OH–C(14)). ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)Aceton): 1,24 (d , ³ $J = 6,2$, CH₃(17)); 1,64 (d , ⁴ J (CH₃, 1α) = 0,7, CH₃(20)); 1,97 ($br. s$, $w_{1/2} = 4$, CH₃–C(3)); 2,27 (q , ⁵ J (CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(4)); 2,48 (dq , ² $J = 16,5$, ⁴ J (1α , CH₃) = 0,7, H _{α} –C(1)); 2,86 (B von ABMX₃, ² $J = 14,7$, ³ $J = 7,1$, H–C(15)); 3,00 (A von ABMX₃, ² $J = 14,7$, ³ $J = 2,4$, H–C(15)); 4,18 (d , ² $J = 16,5$, H _{β} –C(1)); 4,28 (M von ABMX₃, 12 Linien, Linienabstände \approx 6,5, 2,5, H–C(16)); 6,55 (s , H–C(6)). ¹³C-NMR s. Tab. MS: 358 (28, M⁺), 343 (11, M⁺ – CH₃), 340 (11, M⁺ – H₂O), 325 (100, M⁺ – H₂O – CH₃), 307 (16, 325 – H₂O), 299 (15), 297 (18, 325 – CO), 279 (11, 297 – H₂O), 255 (11), 215 (15).

3. Spektraldaten zum Vergleich der epimeren Plectrinone A **3a** (16R) und **4** (16S) [18]. CD von **4** (Et₂O, $c = 0,035$ mg/ml, $d = 10$ mm): 208 (0), 220 (+10,9), 226 (0), 236 (–18,9), 250 (0), 253 (+1,2), 255 (0), 263 (–6,9), 274 (–6,0), 280 (–6,2), 291 (–3,8), 298 (0), 326 (+7,5), 351 (+3,1), 366 (+2,1), 396 (0), 424 (–0,9), 500 (0). CD des Coleon-B-Derivates **6b** [15] (Et₂O, $c = 0,030$ mg/ml, $d = 10$ mm): 210 (0), 228 (–34,0), 248 (0), 257 (+8,5), 264 (0), 274 (–6,4), 291 (0), 316 (+14,7), 378 (0), 413 (–2,8), 490 (0). ¹H-NMR von **4** (400 MHz, CDCl₃): 1,33 (d , ³ $J = 6,2$, CH₃(17)); 1,63 (d , ⁴ J (CH₃, 1α) = 0,7, CH₃(20)); 1,99 (q , ⁵ J (CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(3)); 2,21 (q , ⁵ J (CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(4)); 2,43 (dq , ² $J = 16,7$, ⁴ J (1α , CH₃) = 0,7, H _{α} –C(1)); 2,87 (B von ABMX₃, ² $J = 14,9$, ³ $J = 7,2$, H–C(15)); 3,07 (A von ABMX₃, ² $J = 14,9$, ³ $J = 2,3$, H–C(15)); 4,19 (d , ² $J = 16,7$, H _{β} –C(1)); 4,33 (M von ABMX₃, *quint.* d -artig, 10 Linien, Linienabstände = 7,2, 2,2, H–C(16)); 6,53 (s , H–C(6)); 13,58 (s , OH–C(14)). ¹H-NMR von **4** (400 MHz, (D₆)Aceton): s. [18].

4. Plectrinon B (**5**). Rotes, amorphes Pulver. UV/VIS (Et₂O): 252 (sh, 4,10), 278 (sh, 4,24), 289 (4,25), *ca.* 305 (sh, 4,07), *ca.* 398 (*br.* 3,54). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,64 (s , CH₃(20)); 2,01 (*br. s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃–C(3)); 2,22 (d , ⁵ J (CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(4)); 2,47 (*br. d*, ² $J = 16,8$, H _{α} –C(1)); 3,58 (d , ³ $J = 6,8$, $w_{1/2} = 4$, CH₂(15)); 4,20 (d , ² $J = 16,8$, H _{β} –C(1)); 5,30, 5,41 (2 *dm*, ³ $J = 17, 10$, 6,8, CH₂(17)); 6,03 (m , H–C(16)); 6,55 (s , H–C(6)); 13,60 (s , OH–C(14)). MS: 340 (39, M⁺), 325 (100, M⁺ – CH₃), 322 (5, M⁺ – H₂O), 310 (5, M⁺ – 2 CH₃), 307 (7, M⁺ – CH₃ – H₂O), 297 (10, M⁺ – CH₃ – CO), 279 (5, 297 – H₂O), 255 (5), 229 (3), 215 (13).

5. *Allylroyleanon* **8a**. Braungoldene Nadeln aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{i-Pr})_2\text{O}$, Zers. unter Aufschäumen (Abspaltung von AcOH) ab ca. 125° . $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +120^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0,4$). UV/VIS (Et_2O): 247 (4,17), 269 (sh, 4,02), 404 (br., 2,89). CD (Dioxan, $c = 0,079$ mg/ml, $d = 5$ mm): 244 (+1,7), 268 (+15,2), 300 (0), 328 (-2,7), ca. 410 (sh, -0,8), 480 (0). IR (KBr): 3420, 3280, 2970, 2920, 1740, 1727, 1650, 1638, 1375, 1337, 1240, 1223, 1150, 1040, 915, 777, 765. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,44 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,88 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 1,99 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 2,05 (s, $\text{AcO-C}(6)$); 2,34 (d , $^2J = 17$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(1)$); 3,18 (m, $w_{1/2} = 10$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 3,24 (dt , $^3J = 6,5$, $^4J = 1,5$, $\text{CH}_2(15)$); 3,63 (d , $^2J = 17$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 4,75 (d , $^3J = 1,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 5,07, 5,18 (2 dq , $^3J = 10$, 17,5, 6,5, $^2J \approx ^4J = 1,5$, $\text{CH}_2(17)$); 5,60 (dd , $^3J(6\alpha, 5\alpha) = 2$, $^3J(6\alpha, 7\beta) = 1,5$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 5,85 (ddt , $^3J = 17,5$, 10, 6,5, $\text{H-C}(16)$); 7,45 (br. s, $\text{OH-C}(12)$). $^{13}\text{C-NMR}$ s. Tab. MS: 400 (9, M^+), 382 (2,5, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 367 (3, $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 340 (19, $M^+ - \text{AcOH}$), 325 (36, $M^+ - \text{AcOH} - \text{CH}_3$), 322 (17, $M^+ - \text{AcOH} - \text{H}_2\text{O}$), 312 (17, $M^+ - \text{AcOH} - \text{CO}$), 311 (21), 307 (10, 322 - CH_3 oder 325 - H_2O), 297 (19, 312 - CH_3), 279 (11, 297 - H_2O), 213 (4), 109 (11), 81 (12), 55 (12), 53 (13), 43 (100).

6. *Triessigsäure-[(4bS,8aS,9S,10S)-1,4,4b,5,6,8a,9,10-octahydro-4b,7,8-trimethyl-1,4,6-trioxo-2(2-propenyl)-phenanthren-3,9,10-triyl]ester* (**8b**). Umsatz von 8 mg **8a** in 1 ml Ac_2O /wenig NaOAc bei RT. während 12 h gab nach Aufarbeitung und präp. DC mit CHCl_3 /Aceton 1:1 und chromatographische Nachreinigung mit Hexan/Aceton 2:1 5,3 mg (55%) **8b**; blassgelbes, amorphes Pulver. UV (Et_2O): 244 (3,99), 265 (sh, 3,78). IR (CHCl_3): 2980, 2920, 1760, 1735 (sh), 1720 (sh), 1668, 1655 (sh), 1625, 1370, 1333, 1292, 1173, 1140, 1123, 1082, 1020, 970, 940, 917. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,47 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,81 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 1,96 (br. s, $w_{1/2} = 3$, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 2,06, 2,08, 2,36 (3 s, $\text{AcO-C}(6)$, $\text{AcO-C}(7)$, $\text{AcO-C}(12)$); 2,34 (br. d , $^2J = 17$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(1)$); 3,10 (m, $w_{1/2} = 8$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 3,20 (dt , $^3J = 6,5$, $^4J = 1,5$, $\text{CH}_2(15)$); 3,54 (d , $^2J = 17$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 5,10, 5,16 (2 dq , $^3J = 10$, 17,5, $^2J \approx ^4J = 1,5$, $\text{CH}_2(17)$); 5,55 (t , $^3J(6\alpha, 5\alpha) = ^3J(6\alpha, 7\beta) = 1,5$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 5,72 (ddt , $^3J = 17,5$, 10, 6,5, $\text{H-C}(16)$); 5,95 (d , $^3J(7\beta, 6\alpha) = 1,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$). MS: kein M^+ , 424 (1, $M^+ - \text{AcOH}$), 382 (13, $M^+ - \text{AcOH} - \text{Keten}$), 367 (2, 282 - CH_3), 353 (4), 340 (17, $M^+ - \text{AcOH} - 2$ Keten), 325 (14, 340 - H_2O), 312 (9, 340 - CO), 311 (7), 307 (3, 325 - H_2O), 297 (5, 312 - CH_3), 279 (3, 297 - H_2O), 271 (2), 213 (3), 199 (3), 109 (5), 83 (4), 81 (4), 55 (6), 53 (6), 43 (100).

7. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Chinon-methide **1a**, **1b**, **2a**, der Acylhydrochinone **3a/4** und des Allylroyleanons **8a** sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Zuordnungen sind durch Doppelresonanz-Experimente und Vergleich mit vielen, im Laufe der Arbeiten an Abietanderivaten (insbesondere Chinon-methide) aus Blattdrüsen tropischer Labiaten interpretierten Spektren, gesichert.

8. *Acetylierungen von Coleon E (1a)*. 8.1. *Diessigsäure-[(2'R,4bS)-2-(2'-acetoxypropyl)-3,4b,5,6-tetrahydro-4b,7,8-trimethyl-3,6-dioxophenanthren-1,4-diy]ester* (**1c**). Acetylierung von 40 mg **1a** mit 3 ml Ac_2O und etwas frisch geschmolzenem NaOAc während 1,5 h bei RT. ergab nach Aufarbeitung der tiefroten Lsg. und Chromatographie an SiO_2 mit Benzol/ Et_2O 9:1 32 mg (64%) weinrote *Essigsäure-[(2'R,4bS)-2-(2'-acetoxypropyl)-3,4b,5,6-tetrahydro-4-hydroxy-4b,7,8-trimethyl-3,6-dioxophenanthren-1-yl]ester* (**1b**) (vgl. [2]) und 12 mg (22%) rohes **1c**. Nachreinigung von **1c** mit präp. DC mit Hexan/Aceton 25:11 (3mal steigend) gab aus der optimal geschnittenen orangen Hauptzone 8 mg (insgesamt 15%) **1c**, oranger Lack. UV/VIS (Et_2O): 277 (4,11), 282 (4,11), 315 (sh, 3,24), 440 (3,97). IR (CHCl_3): 2930, 2850, 1770, 1725, 1660, 1651, 1620, 1577, 1505, 1432, 1370, 1240, 1180, 1127, 1058, 1012, 956, 917, 885, 843. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 1,18 (d , $^3J = 6,4$, $\text{CH}_3(17)$); 1,44 (s, $\text{CH}_3(20)$); 2,00 (s, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$, $\text{AcO-C}(16)$); 2,17 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 2,40, 2,45 (2 s, $\text{AcO-C}(11)$, $\text{AcO-C}(14)$); 2,71 (d , $^2J = 16,5$, und AA' von $AA'MX_3$, $1/2|J_{AM} + J_{AM}| = 6,5$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(1)$, $\text{CH}_2(15)$); 3,55 (d , $^2J = 17$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 5,02 (M von $AA'MX_3$, 'sext.', Linienabstand = 6,5, $\text{H-C}(16)$); 6,70 (d , $^3J = 7,2$, $\text{H-C}(6)$); 6,96 (d , $^3J = 7,2$, $\text{H-C}(7)$).

Das Triacetat **1c** wird auch durch Acetylierung von **1b** ($\text{Ac}_2\text{O}/\text{NaOAc}$, RT., 12 h) in reiner Form erhalten (15% **1c** neben unverändertem **1b**). Insbesondere fehlten so die farblosen Acetate **10a**, **11a** und **12a** welche bei direkter Acetylierung von Coleon E (**1a**) bereits gebildet wurden, vgl. [2].

8.2. *Diessigsäure-[(2'R,4bS)-2-(2'-acetoxypropyl)-4b,5-dihydro-1-hydroxy-4b,7,8-trimethyl-6,10-dioxophenanthren-3,4-diy]ester* (**3b**). Umsatz von 20 mg **1a** mit 2 ml Ac_2O und etwas frisch geschmolzenem NaOAc während 2 h bei 110° , Aufarbeitung der gelben Lsg. und präp. DC mit Toluol/ Et_2O 3:1 (3mal steigend) gab aus der gelben Zone mit R_f 0,6, 7,5 mg (27%) **3b**, gelbes amorphes Pulver. UV/VIS (Et_2O): 281 (4,17), 312 (sh, 3,97), 362 (3,68). IR (KBr): 2935, 1776, 1735, 1670, 1639, 1612, 1450, 1428, 1370, 1280, 1243, 1191, 1170, 1117, 1057, 1032, 1014, 875. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 1,25 (d , $^3J = 6,4$, $\text{CH}_3(17)$); 1,53 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,99 (s, $\text{AcO-C}(16)$); 2,00 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 2,24 (d' , $^5J(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = 1$, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 2,35 (s, $\text{AcO-C}(11)$, $\text{AcO-C}(12)$); 2,55 (d , $^2J = 16,5$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(1)$); 2,81, 2,92 (AB von $ABMX_3$, $^2J = 15$, $^3J_{AM} \approx ^3J_{BM} = 6,5$, $\text{H-C}(15)$); 3,45 (d , $^2J = 16,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 5,17 (M von $ABMX_3$, 'sext.', Linienabstand = 6,5, $\text{H-C}(16)$); 6,62 (s, $\text{H-C}(6)$); 13,76 (s, $\text{OH-C}(14)$). MS: 484 (2, M^+), 442 (4, $M^+ - \text{Keten}$), 424 (1, $M^+ - \text{AcOH}$), 400 (5, $M^+ - 2$ Keten), 382 (2,

Tab. $^{13}\text{C-NMR-Spektren}^a$

	1a	1b ^{b)}	2a ^{c)}	3a/4	7a
C(1)	45,3 (<i>ddq'</i> , $^1J = 129$, $^3J = 4$)	44,7 (<i>ABq</i>)	45,3 (<i>AB</i>)	45,7 (<i>ABq</i> , $^1J = 130$, $^3J = 4$)	44,0 (<i>ABm</i> , $^1J = 130$, $w_{1/2} = 15$)
C(2)	197,9 (<i>dq</i> ^{b)} , $^2J \approx ^3J \approx 4$)	196,3 (<i>dq</i>)	197,4 (s)	196,5 (<i>dq</i> ^{b)} , $^2J \approx ^3J \approx 4$)	196,7 (<i>dq</i> ^{b)} , $^2J \approx ^3J \approx 4$)
C(3)	133,6 (<i>t</i> -artiges <i>m</i> , $w_{1/2} = 18$)	134,7 (<i>m</i>)	134,1 (s)	131,1 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 13$)	133,3 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 20$)
C(4)	147,0 (<i>dq'</i> , $^3J = 5,5$) ^{f)}	145,4 (<i>dq'</i>)	146,4 (s)	146,1 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 13$)	143,6 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 10$)
C(5)	150,3 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 17$)	152,5 (<i>m</i>) ^{l)}	151,0 (s)	161,2 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 18$)	50,5 (<i>dm</i> , $^1J = 125$, $w_{1/2} = 18$)
C(6)	121,2 (<i>br. d.</i> , $^1J = 165$, $^2J \approx 0$)	120,4 (<i>br. d.</i>)	120,8 (d)	123,8 (d, $^1J = 163$)	70,4 (<i>d'</i> ⁱ⁾ , $^1J = 153$, $^2J \approx 2,5$)
C(7)	131,3 (<i>br. d.</i> , $^1J = 165$, $^2J \approx 0,5$)	124,2 (d)	130,9 (d)	189,7 (s)	63,6 (<i>dd</i> ⁱ⁾ , $^1J = 149$, $^2J = 5$, $^3J \approx 0$)
C(8)	125,4 (<i>d.</i> , $^3J_{\text{trans}} = 8$, $^2J \approx 0$)	122,0 (m)	124,5 (s)	107,4 (<i>dd</i> ⁱ , $J_{\text{OH}} = 3,5$, $^3J = 4,5$)	139,7 (t, $^2J = ^3J = 4,5$)
C(9)	119,3 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 16$) ^{g)}	122,0 (m)	119,8 (s)	136,2 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 18$)	151,2 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 22$)
C(10)	41,5 (<i>occl.</i> , $^2J = 3$, $^3J \approx 0$)	42,0 (<i>m</i>)	41,7 (s)	42,5 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 14$)	39,6 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 14$)
C(11)	143,8 (s)	145,0 (s)	143,9 (s)	136,5 (s)	182,6 (s)
C(12)	178,7 (t, $^3J = 3,5$)	178,4 (t)	178,1 (s)	152,0 (t, $^3J = 4$)	152,2 (t, $^3J = 4,8$)
C(13)	112,2 (q, $^2J = ^3J = 5,5$)	123,6 (q)	111,9 (s)	112,0 (<i>d'</i> ⁱ , $^2J \approx ^3J \approx 6$)	118,3 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 18$)
C(14)	161,0 (q, $^3J = 5,5$)	152,5 (<i>m</i>) ^{l)}	158,5 (s)	157,0 (<i>dt</i> ⁱ , $^2J_{\text{OH}} = 4$, $^3J = 5$)	187,1 (<i>m</i> , $w_{1/2} = 13$)
C(15)	31,6 (<i>tm</i> , $^1J = 127$, $w_{1/2} = 13$)	30,2 (<i>tm</i>)	27,3 (t)	31,4 (<i>tm</i> , $^1J = 130$, $w_{1/2} = 15$)	26,7 (<i>tm</i> , $^1J = 130$, $w_{1/2} = 12$)
C(16)	69,8 (<i>quint. d.</i> , $^1J = 146$, $^2J = 3$)	69,1 (<i>quint. d.</i>)	134,9 (d)	69,6 (<i>quint. d.</i> , $^1J = 147$, $^2J = 3$)	133,5 (<i>dm</i> , $^1J = 165$, $w_{1/2} = 13$)
C(17)	22,8 (<i>qm</i> , $^1J = 128$, $w_{1/2} = 7$)	19,5 (<i>qm</i>)	116,9 (t)	22,5 (<i>qm</i> , $^1J = 128$, $w_{1/2} = 8$)	116,3 (<i>tm</i> , $^1J = 162$, $w_{1/2} = 16$)
C(20)	24,9 (<i>qm</i> , $^1J = 131$, $w_{1/2} = 14$)	24,8 (<i>qm</i>)	25,1 (q)	24,5 (<i>qm</i> , $^1J = 131$, $w_{1/2} = 13$)	20,4 (<i>qm</i> , $^1J = 131$, $w_{1/2} = 16$)
CH ₃ -C(3)	11,9 (q, $^1J = 128$)	11,7 (q)	12,0 (q)	11,6 (q, $^1J = 131$)	11,1 (q, $^1J = 130$)
CH ₃ -C(4)	16,8 (q, $^1J = 128$)	16,3 (q)	16,8 (q)	17,1 (q, $^1J = 131$)	16,9 (q, $^1J = 130$)
Acetyl		20,2/20,9 (je q, $^1J = 133$)			20,8 (q, $^1J = 133$)
		168,1 (q, $^2J = 7$) ^{h)}			169,6 (<i>dq</i> , $^2J = 7$, $^3J = 3,5$)
		170,1 (<i>dq</i> , $^2J = 7$, $^3J = 3,5$) ⁱ⁾			

^{a)} Messungen bei 25 MHz in CDCl₃, ausser 3a/4 in (D₂O)Aceton. Chemische Verschiebungen in ppm. Kopplungskonstanten *J* in Hz.

^{b)} Wenn nichts anderes angegeben, *J* und $w_{1/2}$, gleich wie bei 1a.

^{c)} ¹H-'off-resonance'-Multiplizitäten.

^{d)} $^2J(\text{C}(2), \text{H}_x-\text{C}(6)) = 0$.

^{e)} Zugeordnet durch selektive Entkopplung: Einstrahlen bei ca. 2 ppm im ¹H-NMR-Spektrum gibt ein *d* mit $^3J_{\text{ca}}(\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(6)) = 5,5$ Hz.

^{f)} In (D₂O)Aceton erscheint C(5) bei 153,0 (*m*, $w_{1/2} = 18$) und C(14) bei 153,6 (q, $^3J = 6$).

^{g)} Zugeordnet durch selektive Entkopplung: Einstrahlen bei ca. 1,4 ppm im ¹H-NMR-Spektrum gibt ein *d* mit $^3J_{\text{trans}}(\text{C}(9), \text{H}-\text{C}(7)) = 9,5$ Hz.

^{h)} CH₃COO-C(14).

ⁱ⁾ CH₃COO-C(16).

M^{++} – Keten – AcOH), 367 (4, 382 – CH_3), 340 (19, M^{++} – 2 Keten – AcOH), 325 (52, 340 – CH_3), 310 (5), 297 (5), 229 (4), 173 (11), 65 (22), 55 (100).

Acetylierung des aus *P. barbatus* isolierten (16*R*)-Plectrinons **A** (**3a**) mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ während 12 h bei RT., analoge Aufarbeitung und chromatographische Reinigung ergaben ebenfalls **3b**, das sich in allen untersuchten Eigenschaften (UV/VIS-, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie Verhalten im HPLC) mit dem aus **1a** hergestellten Derivat als identisch erwies.

8.3. *Penta-O-acetyl-Derivate 10a, 11a/12a*. Die aus der in *Exper. 8.2* beschriebenen Acetylierung erhaltene farblose DC-Zone mit R_f 0,45 (18 mg (55%)), starkes Löschen der Fluoreszenz im UV_{254} wurde mit HPLC an SiO_2 (*LiChrosorb SI 100*, 5μ) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 99,5:0,5 präparativ aufgetrennt. Aus der Fraktion mit $k' = 1,6$ wurden 2 mg **10a** (vgl. [2] [17]⁹) erhalten, und die Fraktion mit $k' = 3,5$ ergab 9 mg des nicht weiter auftrennbaren Gemisches **11a/12a** (ca. 4:1 nach $^1\text{H-NMR}$).

Acetylierung von 15 mg **1a** mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Pyridin}$ (je 2 ml) während 12 h bei RT. lieferte nach Aufarbeitung und präp. DC mit Hexan/Aceton 2:1 aus der farblosen Hauptzone mit R_f 0,4 16 mg (60%) rohes **11a/12a**, welches mit präp. HPLC analog gereinigt wurde. Bei diesem Ansatz konnte **10a** nicht nachgewiesen werden; dafür entstanden andere, nicht identifizierte Nebenprodukte. **11a/12a**: farbloser Lack, der sich beim Stehenlassen an der Luft gelblich verfärbt (Bildung von **3b!**). UV (Et_2O): 267 (sh, 3,92), 275 (3,97), 286 (sh, 3,84), 315 (sh, 3,23). IR (CHCl_3): 3015, 3000, 2945, 1783, 1730, 1660, 1442, 1373, 1245, 1187, 1140, 1112, 1063, 1018, 960, 947, 915. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 1,16 (*d*, $^3J = 6,3$, $\text{CH}_3(17)$); 1,43 (*s*, $\text{CH}_3(20)$ von **12a**); 1,48 (*s*, $\text{CH}_3(20)$ von **11a**); 1,95 (*br. s*, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 2,02, 2,07 (2 *s*, AcO); 2,15 (*br. s*, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 2,35, 2,37, 2,38 (3 *s*, AcO); 2,39 (*d*, $^2J = 16,6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(1)$); 2,61, 2,84 (*AB* von *ABMX*, $^2J = 14$, $^3J = 8,5$, 6,5, $\text{CH}_2(15)$); 3,29 (*d*, $^2J = 16,6$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$ von **12a**); 3,40 (*d*, $^2J = 16,6$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$ von **11a**); 5,03 (*M* von *ABMX*, Linienabstand = 6,5, $\text{H-C}(16)$); 6,10 (*d*, $^3J(7\beta,6) = 4,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$ von **12a**); 6,28 (*d*, $^3J(6,7) = 5,7$, $\text{H-C}(6)$ von **11a**); 6,50 (*d*, $^3J(6,7) = 5,7$, $\text{H-C}(6)$ von **11a**); 6,51 (*d*, $^3J(6,7\beta) = 4,5$, $\text{H-C}(6)$ von **12a**). MS: kein M^{++} , 526 (1,5, M^{++} – 2 Keten oder M^{++} – CO_2), 484 (7, 526 – Keten), 451 (3), 442 (10, 526 – 2 Keten), 409 (3, 451 – Keten), 400 (16, 442 – Keten), 382 (9, 400 – H_2O), 367 (12, 409 – Keten), 348 (10, 400 – Keten), 340 (45, 400 – AcOH), 334 (11), 325 (82, 340 – CH_3), 307 (13, 325 – H_2O), 297 (12, 325 – CO), 281 (6), 269 (4), 255 (9), 215 (8), 109 (7), 83 (6), 55 (10), 43 (100).

9. *Pyrolyse von 8a zu 5*. Erhitzen von 9 mg kristallinem **8a** in einem evakuierten Glasröhrchen auf 180° (Ölbad) während 1,5 h und präp. DC des resultierenden schwarzen Öles mit Toluol/ Et_2O 4:1 (4mal steigend) gab aus der einzigen hellroten Zone 1,8 mg (24%) **5**, dessen Eigenschaften (UV/VIS, IR, $^1\text{H-NMR}$, MS) identisch mit denjenigen von aus *P. barbatus* in geringer Menge isoliertem **5** waren.

10. **3a** aus **1a**. 10.1. *Oxidation mit MnO_2 oder $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celite}$* . Die Lsg. von je 15 mg **1a** in 5 ml abs. Benzol (oder CHCl_3) wurde während 15 min mit 100 mg MnO_2 'sauer' (vgl. [21]) oder mit 100 mg $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celite}$ (nach [22]) bei RT. geschüttelt. Filtration durch SiO_2 mit Et_2O und präp. DC mit Toluol/ Et_2O 3:1 (3mal steigend) gab aus den hellroten Zonen 2,5 mg (16%), bzw. 2 mg (13%) **3a**. Bei beiden Versuchen konnte kein **1a** mehr nachgewiesen werden.

10.2. *Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$* . Die Lsg. von 10 mg **1a** in 2 ml MeOH wurde mit 1 ml $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ (aus 1 ml 35% H_2O_2 , 8 ml H_2O und 1 ml 1N NaOH hergestellte Lsg.) bei 45° versetzt und die Reaktion im DC (Toluol/ Et_2O 2:1) verfolgt. Nach 10 min war das Edukt nicht mehr nachweisbar. Aufarbeitung und Reinigung analog zu *Exper. 10.1* gab 1,5 mg (14%) **3a**.

10.3. *Verseifung von 3b*. Eine MeOH-Lsg. (2 ml) von 10 mg **3b** (nach *Exper. 8.2* aus **1a** hergestellt) wurde mit 1 ml 0,1N NaOH in MeOH unter N_2 bei RT. versetzt und die Reaktion im DC (Toluol/ Et_2O 3:1) verfolgt. Nach 1,5 h konnte keine Zunahme der Bildung von **3a** mehr festgestellt werden (daneben entstanden verschiedene polarere Produkte). Aufarbeitung und Reinigung analog zu *Exper. 10.1* gaben 2,3 mg (31%) **3a**. Die nach den *Exper. 10.1*, 10.2 und 10.3 partialsynthetisch hergestellten Acylhydrochinone **3a** waren in Schmp., Misch-Schmp., UV/VIS-, CD-, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren mit dem aus *P. barbatus* isolierten Naturprodukt identisch. Sie unterschieden sich jedoch von dem aus der *P. speziez* aus Rwanda isolierten [18] epimeren (16*S*)-Plectrinon **A** (**4**).

11. *2-Methylspiro[cyclopropan-1,2'-(2'H)-phenanthren]-1',3',6'-trion 13*. Die Lsg. von 10 mg **9** in 1 ml abs. EtOH wurde bei RT. mit 2 Tropfen 0,1N NaOH/abs. EtOH versetzt: unmittelbare Farbänderung nach blaugrün. Darauf sofortiges Ansäuern (Reaktionsdauer mit Base ca. 15 s!) mit verd. H_2SO_4 (→ hellrote Lsg.), Extraktion mit Et_2O , schonendes Eindampfen im Wasserstrahlvakuum und präp. DC mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 95:5. Das Edukt **9** war nicht mehr nachweisbar, und neben Zersetzungsprodukten (R_f 0) konnten eine Spur **1a** (R_f 0,23) sowie aus der hellroten, im UV_{360} orangefrot fluoreszierenden Hauptzone (R_f 0,61) 3,2 mg (39%) **13** als sehr instabiler roter Lack isoliert werden. UV/VIS (Et_2O): 270 ($E_{\text{rel.}} = 1,0$), 277 (sh, 0,99), 430 (*br.*, 0,57). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 1,33 (*d*, $^3J = 5,5$, $\text{CH}_3(17)$); 1,52 (*s*, $\text{CH}_3(20)$); 1,96 (*br. s*, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 2,13 (*br. s*, $w_{1/2} = 4$, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 2,81

($d, {}^2J = 16,5$, $H_\alpha-C(1)$); 4,08 ($d, {}^2J = 16,5$, $H_\beta-C(1)$); 6,53 ($d, {}^3J = 6,5$, $H-C(6)$); 7,14 ($d, {}^3J = 6,5$, $H-C(7)$); 7,30 ($s, OH-C(11)$).

Längere Einwirkung von Base auf **9** analog zu [13] oder auf **13** ergab als Hauptprodukt **1a**, in jeder Hinsicht identisch mit dem aus *P. barbatus* isolierten Naturstoff (vgl. auch [13]).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Buss, R. Prewo, J. H. Bieri, P. Rüedi, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 456.
- [2] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1994.
- [3] H. Hara, *Jpn. J. Bot.* **1972**, *42*, 193.
- [4] R. Zelnik, E. C. Levy, A. H.-J. Wang, I. C. Paul, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1457.
- [5] A. Kelecom, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 1677.
- [6] A. Kelecom, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3603.
- [7] A. Kelecom, T. C. Dos Santos, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3659.
- [8] J. S. Tandon, S. B. Katti, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2706.
- [9] P. Rüedi, 'Natürlich vorkommende Chinonmethide', Habilitationsschrift, Universität Zürich, 1984.
- [10] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1129.
- [11] M. Hensch, C. H. Eugster, H.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1934.
- [12] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2219.
- [13] I. Kubo, T. Matsumoto, M. Tori, Y. Asakawa, *Chem. Lett.* **1984**, 1513.
- [14] C. H. Eugster, H.-P. Küng, H. Kühnis, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 530.
- [15] M. Ribí, A. Chang Sin-Ren, H.-P. Küng, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1685.
- [16] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1606; T. Miyase, P. Rüedi, C. H. Eugster, *ibid.* **1977**, *60*, 2770.
- [17] A. C. Alder, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1003.
- [18] A. C. Alder, 'Diterpenoide Drüsenfarbstoffe aus Labiaten', Dissertation, Universität Zürich, 1986; A. C. Alder, P. Rüedi, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, im Druck.
- [19] H. Meier, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 630.
- [20] P. Rüedi, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1116.
- [21] D. Karanatsios, J. S. Scarpa, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1151.
- [22] M. Fétizon, M. Golfier, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C* **1968**, *267*, 900; M. Balogh, M. Fétizon, M. Golfier, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1339.
- [23] F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 209.
- [24] S. Arihara, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 343.