

## 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

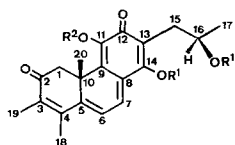
In addition to the previously reported quinone methides coleon E (**1a**), coleon F (**2a**), and the spirocoleon **9** (plectrin), novel rearranged abietanoid dienediones, called (16*R*)-plectrinon A (**3a**) and plectrinon B (**5**) as well as the allylroyleanone **8a** have been isolated from *Plectranthus 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 <sup>13</sup>C-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'<sup>1)</sup> isolierten Chinon-methids<sup>2)</sup> [2], an C(16)<sup>4)</sup> unbestimmt.

- <sup>1)</sup> 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].
- <sup>2)</sup> 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].
- <sup>3)</sup> 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].
- <sup>4)</sup> 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-Derivate<sup>5)</sup> geführt haben, sowie über die erstmals *in vitro* geglückte Transformation eines 6,7-Dioxyroyleanons in ein Coleon (Acylhydrochinon)<sup>6)</sup>, 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*.

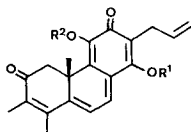
Die in diesem Zusammenhang vorgenommene erneute Aufarbeitung von *P. barbatus*<sup>1)</sup> führte dank verbesserter Trennmethode zusätzlich zu den Coleonen E (**1a**) und F (**2a**) zur Isolierung der Plectrinone A (**3a**) und B (**5**), dem Allylroyleanon **8a** und von Plectrin (**9**)<sup>7)</sup>.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



**1a** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

**1b** R<sup>1</sup> = COCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

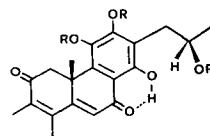
**1c** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = COCH<sub>3</sub>



**2a** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

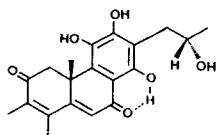
**2b** R<sup>1</sup> = COCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

**2c** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = COCH<sub>3</sub>

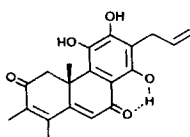


**3a** R = H

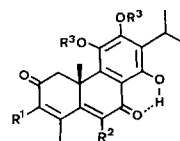
**3b** R = COCH<sub>3</sub>



**4**



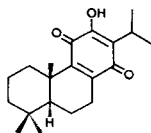
**5**



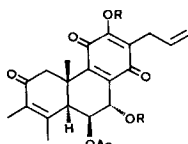
**6a** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = OH

**6b** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>

**6c** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = OCH<sub>3</sub>

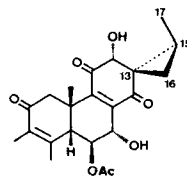


**7**



**8a** R = H

**8b** R = COCH<sub>3</sub>



**9**

<sup>5)</sup> S. Fussnote 9 in [2].

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

<sup>7)</sup> 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  $\lambda_{\max}$  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*<sub>3</sub>-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  $\lambda_{\max}$  247 ( $\log \epsilon = 4,17$ ), 269 (sh, 4,02) und 404 nm (br., 2,89) jedoch deutlich verändert<sup>8</sup>). 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  $\beta$ -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-

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

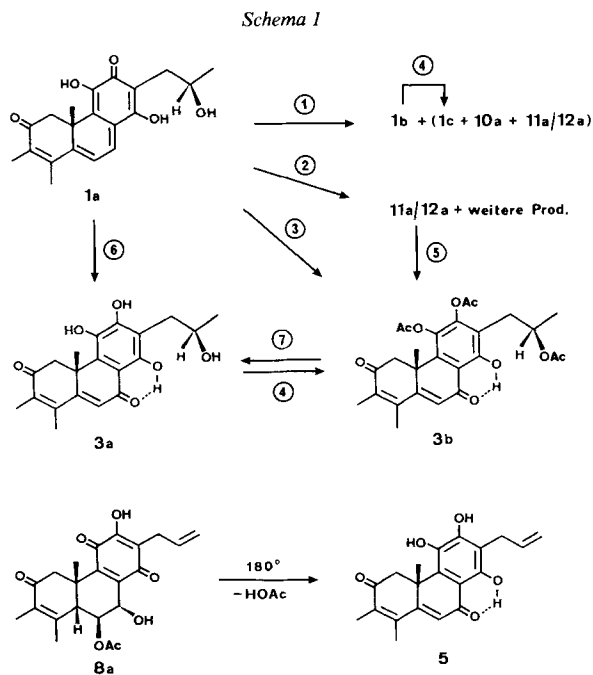
3,10-dihydroxy-4b,7,8-trimethyl-1,4,6-trioxo-2-(2-propenyl)phenanthren-9-yl]ester ableiten.

**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 (Ac<sub>2</sub>O/NaOAc, RT., 1 h) zwar das weinrote *O*-Diacetat **1b** ( $\lambda_{\max}$  ca. 480 nm, log  $\epsilon$  = 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- ( $\lambda_{\max}$  440 nm, log  $\epsilon$  = 3,97) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (2,40, 2,45 (je s, je 3 H); 3,55 ppm (*d*, <sup>2</sup>*J* = 17 Hz, H <sub>$\beta$</sub> -C(1)), restliche Signale gegenüber **1b** unverändert) die Struktur der Tri-*O*-acetyl-Verbindung **1c** zu.

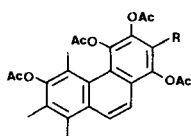
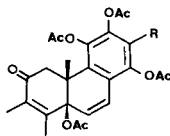
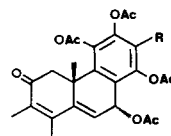
Werden **1a**, **1b** oder **1c** mit Ac<sub>2</sub>O/NaOAc unter energischeren Bedingungen umgesetzt (Erwärmen auf ca. 100°), bilden sich neben einem intensiv gelben Derivat auch farblose Produkte. Letztere werden ebenfalls bei Umsatz von **1a** mit Ac<sub>2</sub>O/Pyridin bei RT. oder unter Erwärmen 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*.



- $\textcircled{1}$  Ac<sub>2</sub>O/NaOAc, RT., 1 h;  $\textcircled{2}$  Ac<sub>2</sub>O/Pyridin, RT., 12 h;  $\textcircled{3}$  Ac<sub>2</sub>O/NaOAc, 110°, 2 h;  $\textcircled{4}$  Ac<sub>2</sub>O/NaOAc, RT., 12 h;  $\textcircled{5}$  Luft-O<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>);  $\textcircled{6}$  MnO<sub>2</sub> od. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Benzol od. CHCl<sub>3</sub>, RT. 15 min oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/1N NaOH, 45°, 10 min;  $\textcircled{7}$  0,1N NaOH/MeOH, N<sub>2</sub>, RT., 1,5 h.

Die auf DC-Platten einheitliche, im UV<sub>254</sub> stark löschende farblose Zone liess sich mit HPLC (*LiChrosorb SI 100*, 5 $\mu$ , CHCl<sub>3</sub>/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)*<sup>9</sup> identifiziert werden, während die polare Fraktion ( $k' = 3,5$ ) nach <sup>1</sup>H-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)-CH<sub>2</sub>CH(OAc)CH<sub>3</sub>10 b R = CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>11 a R = (R)-CH<sub>2</sub>CH(OAc)CH<sub>3</sub>11 b R = CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>12 a R = (R)-CH<sub>2</sub>CH(OAc)CH<sub>3</sub>12 b R = CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>

Nach den UV-Spektren von **11a** mit  $\lambda_{\max}$  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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die beiden AB-Systeme für CH<sub>2</sub>(1) und H-C(6)/H-C(7)<sup>4</sup>, wenn auch deutlich diamagnetisch verschoben, noch vorhanden (2,39, 3,40 (<sup>2</sup>J = 16,6 Hz) bzw. 6,28, 6,50 ppm (<sup>3</sup>J = 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 <sup>1</sup>H-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*, <sup>2</sup>J = 16,6, H <sub>$\beta$</sub> -C(1)), 6,10 und 6,51 ppm (je *d*, <sup>3</sup>J = 4,5 Hz, H <sub>$\beta$</sub> -C(7), H-C(6)<sup>4</sup>). Die  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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<sup>-</sup> 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** über<sup>10</sup>) (*Schema 1*). Ein vergleichbarer Reaktionsverlauf konnte bisher bei keinem der isolierten

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

<sup>10</sup> 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*<sup>6)</sup>.

#### 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)<sup>11)</sup> 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 MnO<sub>2</sub> 'sauer' analog zu [21] oder mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Celite nach [22] in CHCl<sub>3</sub> oder mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup> 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-, <sup>1</sup>H-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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz), wo geringe, jedoch signifikante Unterschiede im Bereich des ABMX<sub>3</sub>-Systems der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette auftreten (s. *Exper. Teil* und [18]).

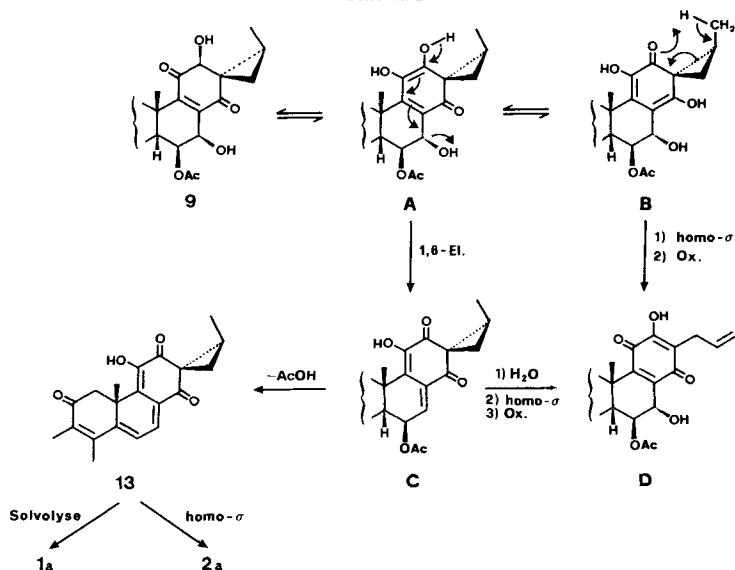
Aus diesen Daten muss auf Epimerie an C(16) in der Seitenkette geschlossen werden (vgl. [1]). Da die CD-Spektren der beiden Epimeren **3a** und **4** nahezu deckungsgleich sind, und der Kurvenverlauf demjenigen des Coleon-B-Derivates **6b** sehr ähnlich ist (s. *Exper. Teil*), liegt mit Sicherheit die 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'<sup>1</sup>H)-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

<sup>11)</sup> 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 <sup>1</sup>H-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- ( $\lambda_{\text{max}}$  430 nm) und <sup>1</sup>H-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 sind<sup>4</sup>). 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)<sup>4</sup>) des Spirocyclopropan-Ringes eintritt<sup>12</sup>) (vgl.

<sup>12</sup>) 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 CH<sub>3</sub>(17) mit einer CO-Gruppe (CO(12)<sup>4</sup>). 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*)-Verbindungen<sup>4</sup>) ist sie vorgegeben (CH<sub>3</sub>(17) und CO(14)<sup>4</sup>), während sie bei den (13*R*,15*R*)- bzw. (13*S*,15*S*)-Verbindungen<sup>4</sup>) über die 2-Methylspiro[cyclopropan-1,2'-(2'*H*)-phenanthren]-1',3'-dione (CH<sub>3</sub>(17) und CO(12)<sup>4</sup>) 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 H<sub>2</sub>O 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 Eliminierung<sup>13</sup>) 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-methide<sup>14</sup>) 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 <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-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). <sup>1</sup>H-NMR: bei 200 MHz am Varian-XL-200- mit TMS (δ<sub>H</sub> = 0 ppm) als internem Standard, bei 400 MHz am Bruker-AM-400-Spektrographen mit CHCl<sub>3</sub> (δ<sub>H</sub> = 7,24 ppm) oder (D<sub>5</sub>)Aceton (δ<sub>H</sub> = 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 Et<sub>2</sub>O 2 h bei RT. extrahiert und nach schonendem Eindampfen im Wasserstrahlpumpenvakuum (35°) direkt an 400 g Sephadex LH-20 mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 chromatographiert.

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

<sup>14</sup>) Die Oxidation eines Chinon-methids (14-Hydroxytaxodion [12] mit Triplett-O<sub>2</sub> ist kürzlich durch Einbau von <sup>18</sup>O<sub>2</sub> an C(7) nachgewiesen worden [9].



Nach Abtrennen von grünen Chlorophyll-Fractionen und diversen roten Vorläufen (sehr wenig) wurde die Elutionsstärke auf Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> mit a) CHCl<sub>3</sub>/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 SiO<sub>2</sub> mit Benzol und anschliessender Steigerung der Elutionsstärke auf Benzol/Et<sub>2</sub>O 20:1 aus dem sich unmittelbar vor **1a** abtrennenden, orangen Vorlauf 13 mg rohes und nach Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 6,5 mg reines (16R)-Plectrinon A (**3a**) isoliert, rote Prismen, Schmp. 174°–176°.

Reinigung der rohen Hauptfraktion enthaltend **2a** an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/Aceton 10:1 lieferte 91 mg reines **2a**, welches mehrfach aus CHCl<sub>3</sub>/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/Et<sub>2</sub>O 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 SiO<sub>2</sub> 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/Et<sub>2</sub>O)-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 Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan, Schmp. 174°–176°. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 253 (sh, 3,96), 293 (4,27), 414 (3,51). CD (Et<sub>2</sub>O,  $c = 0,035$  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 (CHCl<sub>3</sub>): 3525, 2930, 1668, 1633, 1605, 1590, 1460, 1395, 1351, 1282, 1120, 1094, 974, 950, 888. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,31 ( $d$ , <sup>3</sup> $J = 6,2$ , CH<sub>3</sub>(17)); 1,62 ( $d$ , <sup>4</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>,  $1\alpha$ ) = 0,7, CH<sub>3</sub>(20)); 1,99 ( $q$ , <sup>3</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) = 1, CH<sub>3</sub>–C(3)); 2,21 ( $q$ , <sup>3</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) = 1, CH<sub>3</sub>–C(4)); 2,45 ( $dq$ , <sup>2</sup> $J = 16,7$ , <sup>4</sup> $J$ ( $1\alpha$ , CH<sub>3</sub>) = 0,7, H <sub>$\alpha$</sub> –C(1)); 2,90 ( $B$  von ABMX<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J = 14,9$ , <sup>3</sup> $J = 6,9$ , H–C(15)); 3,05 ( $A$  von ABMX<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J = 14,9$ , <sup>3</sup> $J = 2,4$ , H–C(15)); 4,20 ( $d$ , <sup>2</sup> $J = 16,7$ , H <sub>$\beta$</sub> –C(1)); 4,36 ( $M$  von ABMX<sub>3</sub>, *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)). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>6</sub>)Aceton): 1,24 ( $d$ , <sup>3</sup> $J = 6,2$ , CH<sub>3</sub>(17)); 1,64 ( $d$ , <sup>4</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>,  $1\alpha$ ) = 0,7, CH<sub>3</sub>(20)); 1,97 ( $br. s$ ,  $w_{1/2} = 4$ , CH<sub>3</sub>–C(3)); 2,27 ( $q$ , <sup>5</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) = 1, CH<sub>3</sub>–C(4)); 2,48 ( $dq$ , <sup>2</sup> $J = 16,5$ , <sup>4</sup> $J$ ( $1\alpha$ , CH<sub>3</sub>) = 0,7, H <sub>$\alpha$</sub> –C(1)); 2,86 ( $B$  von ABMX<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J = 14,7$ , <sup>3</sup> $J = 7,1$ , H–C(15)); 3,00 ( $A$  von ABMX<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J = 14,7$ , <sup>3</sup> $J = 2,4$ , H–C(15)); 4,18 ( $d$ , <sup>2</sup> $J = 16,5$ , H <sub>$\beta$</sub> –C(1)); 4,28 ( $M$  von ABMX<sub>3</sub>, 12 Linien, Linienabstände  $\approx 6,5$ , 2,5, H–C(16)); 6,55 ( $s$ , H–C(6)). <sup>13</sup>C-NMR s. Tab. MS: 358 (28, M<sup>+</sup>), 343 (11, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 340 (11, M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 325 (100, M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – CH<sub>3</sub>), 307 (16, 325 – H<sub>2</sub>O), 299 (15), 297 (18, 325 – CO), 279 (11, 297 – H<sub>2</sub>O), 255 (11), 215 (15).

3. Spektraldaten zum Vergleich der epimeren Plectrinone A **3a** (16R) und **4** (16S) [18]. CD von **4** (Et<sub>2</sub>O,  $c = 0,035$  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] (Et<sub>2</sub>O,  $c = 0,030$  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). <sup>1</sup>H-NMR von **4** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,33 ( $d$ , <sup>3</sup> $J = 6,2$ , CH<sub>3</sub>(17)); 1,63 ( $d$ , <sup>4</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>,  $1\alpha$ ) = 0,7, CH<sub>3</sub>(20)); 1,99 ( $q$ , <sup>5</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) = 1, CH<sub>3</sub>–C(3)); 2,21 ( $q$ , <sup>5</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) = 1, CH<sub>3</sub>–C(4)); 2,43 ( $dq$ , <sup>2</sup> $J = 16,7$ , <sup>4</sup> $J$ ( $1\alpha$ , CH<sub>3</sub>) = 0,7, H <sub>$\alpha$</sub> –C(1)); 2,87 ( $B$  von ABMX<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J = 14,9$ , <sup>3</sup> $J = 7,2$ , H–C(15)); 3,07 ( $A$  von ABMX<sub>3</sub>, <sup>2</sup> $J = 14,9$ , <sup>3</sup> $J = 2,3$ , H–C(15)); 4,19 ( $d$ , <sup>2</sup> $J = 16,7$ , H <sub>$\beta$</sub> –C(1)); 4,33 ( $M$  von ABMX<sub>3</sub>, *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)). <sup>1</sup>H-NMR von **4** (400 MHz, (D<sub>6</sub>)Aceton): s. [18].

4. Plectrinon B (**5**). Rotes, amorphes Pulver. UV/VIS (Et<sub>2</sub>O): 252 (sh, 4,10), 278 (sh, 4,24), 289 (4,25), *ca.* 305 (sh, 4,07), *ca.* 398 (*br.* 3,54). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,64 ( $s$ , CH<sub>3</sub>(20)); 2,01 (*br. s*,  $w_{1/2} = 5$ , CH<sub>3</sub>–C(3)); 2,22 ( $d$ , <sup>5</sup> $J$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) = 1, CH<sub>3</sub>–C(4)); 2,47 (*br. d*, <sup>2</sup> $J = 16,8$ , H <sub>$\alpha$</sub> –C(1)); 3,58 ( $d$ , <sup>3</sup> $J = 6,8$ ,  $w_{1/2} = 4$ , CH<sub>2</sub>(15)); 4,20 ( $d$ , <sup>2</sup> $J = 16,8$ , H <sub>$\beta$</sub> –C(1)); 5,30, 5,41 (2 *dm*, <sup>3</sup> $J = 17, 10$ , 6,8, CH<sub>2</sub>(17)); 6,03 (*m*, H–C(16)); 6,55 ( $s$ , H–C(6)); 13,60 ( $s$ , OH–C(14)). MS: 340 (39, M<sup>+</sup>), 325 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 322 (5, M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 310 (5, M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>), 307 (7, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O), 297 (10, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – CO), 279 (5, 297 – H<sub>2</sub>O), 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.  $125^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +120^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 0,4$ ). UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 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,  $\text{CDCl}_3$ ): 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 -  $\text{CH}_3$  oder 325 -  $\text{H}_2\text{O}$ ), 297 (19, 312 -  $\text{CH}_3$ ), 279 (11, 297 -  $\text{H}_2\text{O}$ ), 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  $\text{Ac}_2\text{O}$ /wenig NaOAc bei RT. während 12 h gab nach Aufarbeitung und präp. DC mit  $\text{CHCl}_3$ /Aceton 1:1 und chromatographische Nachreinigung mit Hexan/Aceton 2:1 5,3 mg (55%) **8b**; blassgelbes, amorphes Pulver. UV ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 244 (3,99), 265 (sh, 3,78). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 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,  $\text{CDCl}_3$ ): 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 -  $\text{CH}_3$ ), 353 (4), 340 (17,  $M^+ - \text{AcOH} - 2$  Keten), 325 (14, 340 -  $\text{H}_2\text{O}$ ), 312 (9, 340 -  $\text{CO}$ ), 311 (7), 307 (3, 325 -  $\text{H}_2\text{O}$ ), 297 (5, 312 -  $\text{CH}_3$ ), 279 (3, 297 -  $\text{H}_2\text{O}$ ), 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  $\text{Ac}_2\text{O}$  und etwas frisch geschmolzenem NaOAc während 1,5 h bei RT. ergab nach Aufarbeitung der tiefroten Lsg. und Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol/ $\text{Et}_2\text{O}$  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 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 277 (4,11), 282 (4,11), 315 (sh, 3,24), 440 (3,97). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 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,  $\text{CDCl}_3$ ): 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  $\text{Ac}_2\text{O}$  und etwas frisch geschmolzenem NaOAc während 2 h bei  $110^\circ$ , Aufarbeitung der gelben Lsg. und präp. DC mit Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1 (3mal steigend) gab aus der gelben Zone mit  $R_f$  0,6, 7,5 mg (27%) **3b**, gelbes amorphes Pulver. UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 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,  $\text{CDCl}_3$ ): 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  $ABMX_3$ ,  $^2J = 15$ ,  $^3J_{AM} \approx ^3J_{BM} = 6,5$ ,  $\text{H}_\alpha\text{-C}(1)$ ); 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 <sup>b)</sup>	2a <sup>c)</sup>	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> <sup>b)</sup> , $^2J \approx ^3J \approx 4$ )	196,3 ( <i>dq</i> )	197,4 (s)	196,5 ( <i>dq</i> <sup>b)</sup> , $^2J \approx ^3J \approx 4$ )	196,7 ( <i>dq</i> <sup>b)</sup> , $^2J \approx ^3J \approx 4$ )
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> , $^3J = 5,5$ ) <sup>f)</sup>	145,4 ( <i>dq'</i> )	146,4 (s)	146,1 ( <i>m</i> , $w_{1/2} = 10$ )	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> ) <sup>l)</sup>	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 ( <i>d</i> )	123,8 ( <i>d.</i> , $^1J = 163$ )	70,4 ( <i>d'</i> <sup>i)</sup> , $^1J = 153$ , $^2J \approx 2,5$ )
C(7)	131,3 ( <i>br. d.</i> , $^1J = 165$ , $^2J \approx 0,5$ )	124,2 ( <i>d</i> )	130,9 ( <i>d</i> )	189,7 (s)	63,6 ( <i>dd</i> <sup>i)</sup> , $^1J = 149$ , $^2J = 5$ , $^3J \approx 0$ )
C(8)	125,4 ( <i>d.</i> , $^3J_{\text{trans}} = 8$ , $^2J \approx 0$ )	122,0 ( <i>m</i> )	124,5 (s)	107,4 ( <i>dd</i> <sup>i</sup> , $J_{\text{OH}} = 3,5$ , $^3J = 4,5$ )	139,7 ( <i>t.</i> , $^2J = ^3J = 4,5$ )
C(9)	119,3 ( <i>m</i> , $w_{1/2} = 16$ ) <sup>g)</sup>	122,0 ( <i>m</i> )	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 ( <i>t.</i> , $^3J = 3,5$ )	178,4 ( <i>t</i> )	178,1 (s)	152,0 ( <i>t.</i> , $^3J = 4$ )	152,2 ( <i>t.</i> , $^3J = 4,8$ )
C(13)	112,2 ( <i>q.</i> , $^2J = ^3J = 5,5$ )	123,6 ( <i>q</i> )	111,9 (s)	112,0 ( <i>d'</i> <sup>i</sup> , $^2J \approx ^3J \approx 6$ )	118,3 ( <i>m</i> , $w_{1/2} = 18$ )
C(14)	161,0 ( <i>q.</i> , $^3J = 5,5$ )	152,5 ( <i>m</i> ) <sup>l)</sup>	158,5 (s)	157,0 ( <i>d'</i> <sup>i</sup> , $^2J_{\text{OH}} = 4$ , $^3J = 5$ )	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 ( <i>d</i> )	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 <sub>3</sub> -C(3)	11,9 ( <i>q.</i> , $^1J = 128$ )	11,7 (q)	12,0 (q)	11,6 ( <i>q.</i> , $^1J = 131$ )	11,1 ( <i>q.</i> , $^1J = 130$ )
CH <sub>3</sub> -C(4)	16,8 ( <i>q.</i> , $^1J = 128$ )	16,3 (q)	16,8 (q)	17,1 ( <i>q.</i> , $^1J = 131$ )	16,9 (q), $^1J = 130$ )
Acetyl		20,2/20,9 (je <i>q.</i> , $^1J = 133$ )			20,8 (q), $^1J = 133$ )
		168,1 (q, $^2J = 7$ ) <sup>h)</sup>			169,6 ( <i>dq</i> , $^2J = 7$ , $^3J = 3,5$ )
		170,1 ( <i>dq</i> , $^2J = 7$ , $^3J = 3,5$ ) <sup>i)</sup>			

<sup>a)</sup> Messungen bei 25 MHz in  $\text{CDCl}_3$ , ausser **3a/4** in  $(\text{D}_2\text{O})$ -Aceton. Chemische Verschiebungen in ppm. Kopplungskonstanten  $J$  in Hz.

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

<sup>c)</sup>  $^1\text{H}$ -off-resonance-Multiplizitäten.

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

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

<sup>f)</sup> In  $(\text{D}_2\text{O})$ -Aceton erscheint C(5) bei 153,0 (*m*,  $w_{1/2} = 18$ ) und C(14) bei 153,6 (*q.*,  $^3J = 6$ ).

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

<sup>h)</sup>  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}(14)$ .

<sup>i)</sup>  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}(16)$ .

$M^{++}$  – Keten – AcOH), 367 (4, 382 –  $\text{CH}_3$ ), 340 (19,  $M^{++}$  – 2 Keten – AcOH), 325 (52, 340 –  $\text{CH}_3$ ), 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  $\text{UV}_{254}$  wurde mit HPLC an  $\text{SiO}_2$  (*LiChrosorb SI 100*,  $5\mu$ ) 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]<sup>9</sup>) 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 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 267 (sh, 3,92), 275 (3,97), 286 (sh, 3,84), 315 (sh, 3,23). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3015, 3000, 2945, 1783, 1730, 1660, 1442, 1373, 1245, 1187, 1140, 1112, 1063, 1018, 960, 947, 915.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 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  $M^{++}$  –  $\text{CO}_2$ ), 484 (7, 526 – Keten), 451 (3), 442 (10, 526 – 2 Keten), 409 (3, 451 – Keten), 400 (16, 442 – Keten), 382 (9, 400 –  $\text{H}_2\text{O}$ ), 367 (12, 409 – Keten), 348 (10, 400 – Keten), 340 (45, 400 – AcOH), 334 (11), 325 (82, 340 –  $\text{CH}_3$ ), 307 (13, 325 –  $\text{H}_2\text{O}$ ), 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/ $\text{Et}_2\text{O}$  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  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celite}$* . Die Lsg. von je 15 mg **1a** in 5 ml abs. Benzol (oder  $\text{CHCl}_3$ ) wurde während 15 min mit 100 mg  $\text{MnO}_2$  'sauer' (vgl. [21]) oder mit 100 mg  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celite}$  (nach [22]) bei RT. geschüttelt. Filtration durch  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und präp. DC mit Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  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%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 8 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 ml 1N NaOH hergestellte Lsg.) bei 45° versetzt und die Reaktion im DC (Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  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  $\text{N}_2$  bei RT. versetzt und die Reaktion im DC (Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (→ hellrote Lsg.), Extraktion mit  $\text{Et}_2\text{O}$ , 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  $\text{UV}_{360}$  orangefrot fluoreszierenden Hauptzone ( $R_f$  0,61) 3,2 mg (39%) **13** als sehr instabiler roter Lack isoliert werden. UV/VIS ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 270 ( $E_{\text{rel.}} = 1,0$ ), 277 (sh, 0,99), 430 (*br.*, 0,57).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 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.