

143. Neue Diterpenoide aus Blattdrüsen einer *Plectranthus sp.* aus Rwanda

von Alfredo Carlos Alder¹⁾, Peter Rüedi, Roland Prewo²⁾, Jost H. Bieri²⁾ und Conrad Hans Eugster*

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

(6.VI.86)

Novel Diterpenoids from Leaf-Glands of a *Plectranthus sp.* from Rwanda

More than 20 highly modified abietanoid compounds, belonging to 6,7-dioxocoleons, several kinds of royleanones, spirocoleons, extended quinones, quinone methides, and 1,4-phenanthraquinones have been isolated from a *Plectranthus sp.* from the borders of Lake Kiwu (Rwanda). The structure of plectranthon A (**1**), a 5,7,8-trimethyl-1,4-phenanthraquinone, has been confirmed by an X-ray analysis of its *p*-bromobenzoate. It is twisted around the C(4)-C(5) moiety; this fact renders the molecule chiral. Notable features of the hydroxylation pattern in all of the isolated compounds are: a) a predominant hydroxylation at C(16) (abietan numbering) leading to the (1*S*)-configuration of the 2-hydroxy-1-methylethyl side-chain and to the (1*S*,1*R*)-configuration of the derived spirocyclopropanes and to the derived (*S*)-2-hydroxypropyl side-chain; b) the 6*β*,7*α*-dihydroxylation which, together with further hydroxylations at C(3) and/or C(2), are considered as a prerequisite for the formation of the conjugated system extending over rings A, B and C (e.g. in the coleons E and F), hence allowing a complete aromatization of the basic ring skeleton. The reasons for these extensive dehydrogenation and oxygenation reactions that cost the plant a great many of oxidation equivalents are not clear. Presumably, these modifying reactions precede the degradation of the ring system.

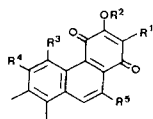
1. Einleitung. – Vor kurzem ist es uns gelungen, das schon seit längerer Zeit erwartete Vorkommen von vollständig aromatisierten C₂₀-Diterpenoiden [2] durch die Isolierung von vier Phenanthren-1,4-chinonen, den sogenannten Plectranthonen A (**1**), B (**2**), C (**3**) und D (**4**) aus einer *Plectranthus sp.* aus Rwanda zu beweisen [3]. Diese liessen sich in geringer Ausbeute aus der unpolaren Farbstoffzone (= Hauptzone I, vgl. [3]) des *Sephadex-LH-20*-Chromatogramms gewinnen. Es erscheint somit als wahrscheinlich, dass ähnliche Verbindungen eine viel weitere Verbreitung besitzen als bisher angenommen worden ist.

Die spektroskopisch hergeleiteten Strukturen der Plectranthone A und B basierten auch auf biogenetischen Argumenten. Sie wiesen als Besonderheit im ¹H-NMR-Spektrum das bei relativ hohem Feld erscheinende Signal der CH₃-Gruppe an C(5) (2,44 ppm) dessen Lage bisher nicht gedeutet wurde. Nun konnten wir die vorgeschlagene Struktur **1** für Plectranthon A durch eine Röntgenstrukturanalyse des *p*-Brombenzoesäureesters **5** beweisen und den Grund für die unerwartete Verschiebung des Signals der CH₃-Gruppe klären; s. Kap. 2.

Ferner beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit die Isolierung und Strukturaufklärung von weiteren Diterpenoiden aus den Hauptzonen II und III (s. *Exper. Teil*), nämlich der Plectranthone E (**6**), F (**7**), G (**8**), H (**9**), I (**10**), J (**11**), K (**13**) und L (**14**), von

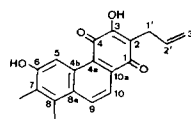
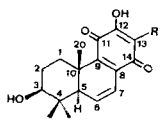
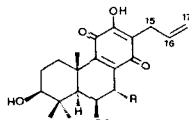
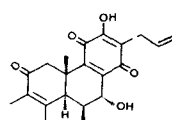
¹⁾ Aus der Dissertation [1].

²⁾ Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

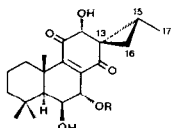
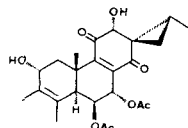


1-5

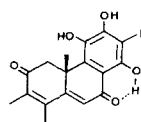
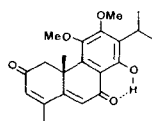
- 1 $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $R^2 = R^4 = R^5 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$
 2 $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_3$, $R^2 = R^4 = R^5 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$
 3 $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{H}$
 4 $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^5 = \text{CH}_3$
 5 $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $R^2 = (\rho\text{-CD}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})$,
 $R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = R^5 = \text{H}$

6^{a)}7 $R = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ^{b)}8 $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_3$ ^{b)}9 $R = \text{H}$ ^{b)}^{c)}10 $R = \text{OH}$ ^{b)}^{c)}

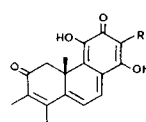
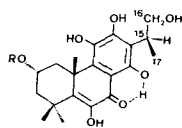
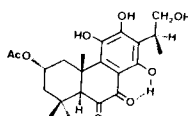
11

12 $R = \text{HCO}$ ^{b)}^{c)}13 $R = \text{Ac}$ ^{b)}^{c)}

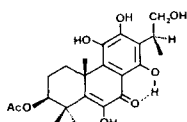
14

15 $R = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 16a $R = (S)\text{-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ^{b)}^{c)}b $R = (R)\text{-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ^{b)}^{c)}

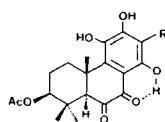
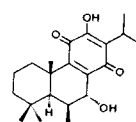
17

18a $R = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ b $R = (S)\text{-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ c $R = (R)\text{-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 19a $R = \text{HCO}$ ^{b)}^{c)}b $R = \text{Ac}$ ^{b)}^{c)}

20



21

22a $R = (S)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ b $R = (R)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 

23

a) Phenanthren-Numerierung.

b) Abietan-Numerierung.

c) Die Numerierung der Seitenkette impliziert keine Aussagen über biogenetische Zusammenhänge.

(16*S*)-Plectrinon A (**16a**), (16*S*)-Coleon E (**18b**), (15*S*)-2 α -Acetoxycoleon C (**19b**) und (15*S*)-2 α -Acetoxycoleon D (**20**) sowie der bereits bekannten Verbindungen Plectrinon B (**15**), Coleon F (**18a**), (15*S*)-Coleon H (**21**), (15*S*)-Coleon I (**22a**) und 6 β ,7 α -Dihydroxy-royleanon (**23**).

Die für die Trennungen notwendigen chromatographischen Operationen sind im *Exper. Teil* beschrieben.

2. Röntgenstrukturanalyse von 2-O-(*p*-Brombenzoyl)-plectranthion A (5**). – Kristallographische Daten.** *S. Tab. 1. Intensitätsmessung und Verfeinerung.* Die Intensitäten der Reflexe wurden mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) auf einem *Nicolet-R3*-Vierkreisdiffraktometer im ' ω -scan'-Modus gemessen und den üblichen Korrekturen unterworfen (ohne Absorptionskorrektur). Jene Reflexe, deren Intensität $I < 0,5\sigma(I)$ war, wurden auf $I = 0,25\sigma(I)$ gesetzt. Die Strukturaufklärung durch direkte Methoden und die Verfeinerung erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [4a]; s. *Fig. 1*.

Das ungeordnete, endständige C-Atom der (2-Propenyl)-Gruppe von **5** wurde mit zwei Positionen verfeinert, die sich als ungefähr gleich besetzt herausstellten und deren Populationsparameter daher auf 0,5 gesetzt wurden. Da sich die H-Atome dieser Verbindung nur teilweise lokalisieren und verfeinern liessen, wurden ihre Positionen berechnet mit Ausnahme jener der olefinischen H-Atome der (2-Propenyl)-Gruppe, die völlig unberücksichtigt

Tab. 1. Kristallographische Daten von **5**

Formel der asymmetrischen Einheit	C ₂₇ H ₂₁ BrO ₄	<i>Datensammlung</i>	
Molekulargewicht der asymmetrischen Einheit	489,37	2 θ_{\max}	45°
Kristallisiert aus	CH ₂ Cl ₂ /(<i>i</i> -Pr) ₂ O	Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe	2946
Kristallfarbe	weinrot	Absorptionskoeffizient	18,4 cm ⁻¹
Kristalltemperatur	ca. 22°	<i>Verfeinerung</i>	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Zahl der Variablen	308
Gitterparameter		Gewichtsschema, 1/ <i>w</i>	$\sigma(F)^2 + 0,0006 F^2$
Zahl der hierfür zentrierten Reflexe im Bereich	24	<i>R</i>	0,129
<i>a</i>	23° < $ \theta $ < 26° 22,427(4) Å	<i>R_w</i>	0,079
<i>b</i>	10,634(3) Å	Mittlere Standardabweichungen der (C–C)-Bindungslängen	0,010 Å
<i>c</i>	9,620(2) Å		
β	101,47(2)°		
<i>V</i>	2248,4 Å ³		
<i>d</i> _{ber.}	1,45		

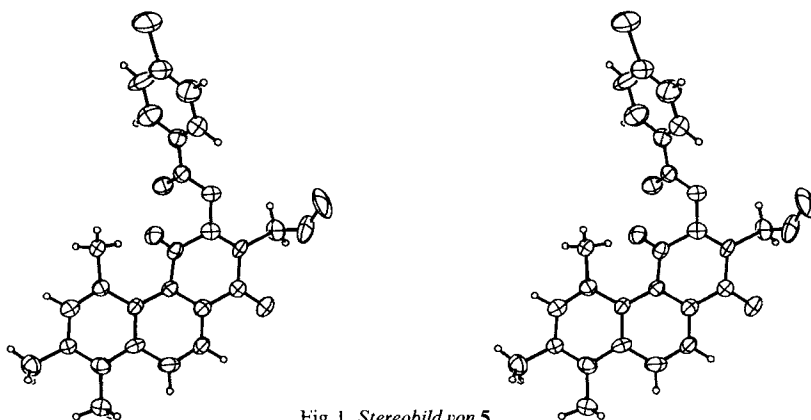


Fig. 1. Stereobild von **5**

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **5** (ohne H-Atome)

Atom ^{a)}	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i> ^{b)}
C(1)	1770(3)	829(6)	4689(7)	40(2)
O(1)	1507(2)	-164(4)	4788(5)	58(2)
C(2)	2322(3)	850(5)	4064(6)	35(2)
C(3)	2624(3)	1932(6)	4165(7)	39(2)
O(3)	3206(2)	1997(4)	3859(5)	49(2)
C(4)	2433(3)	3104(6)	4847(6)	35(2)
O(4)	2814(2)	3879(4)	5350(4)	44(2)
C(4a)	1792(3)	3165(6)	5028(6)	33(2)
C(4b)	1501(3)	4311(6)	5289(7)	36(2)
C(5)	1652(3)	5511(6)	4781(7)	37(2)
C(6)	1358(3)	6529(6)	5177(7)	46(3)
C(7)	918(3)	6498(6)	6023(7)	39(2)
C(8)	726(3)	5346(7)	6430(7)	45(3)
C(8a)	1005(3)	4230(6)	6021(7)	42(3)
C(9)	788(3)	3030(7)	6317(7)	54(3)
C(10)	1026(3)	1966(7)	5846(7)	45(3)
C(10a)	1529(3)	2013(6)	5200(7)	40(3)
C(11)	2531(3)	-354(6)	3483(7)	53(3)
C(12)	2886(4)	-1226(7)	4591(10)	72(4)
C(131)	3384(7)	-1668(15)	4684(22)	99(9)
C(132)	2938(9)	-1436(18)	5772(20)	92(9)
C(14)	3302(3)	3007(6)	3024(7)	38(2)
O(14)	2893(2)	3586(4)	2343(5)	50(2)
C(15)	3951(3)	3277(6)	3134(7)	49(3)
C(16)	4110(3)	4226(7)	2334(8)	71(3)
C(17)	4713(3)	4599(8)	2441(9)	89(4)
C(18)	5153(3)	4047(7)	3415(9)	73(4)
Br	5960(1)	4623(1)	3633(1)	115(1)
C(19)	5014(3)	3091(7)	4220(10)	83(4)
C(20)	4404(3)	2700(7)	4075(8)	64(3)
C(21)	2070(3)	5718(6)	3734(8)	51(3)
C(22)	636(3)	7715(7)	6402(8)	56(3)
C(23)	221(3)	5258(7)	7258(8)	58(3)

^{a)} Atome des Grundgerüsts in der Phenanthren-Numerierung, übrige Atome willkürlich, s. Fussnote 3.

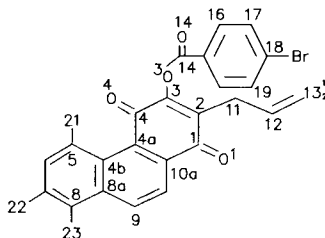
^{b)} Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*-Tensors.

blieben. Die H-Atome der CH₃-Gruppen wurden als starre Gruppen mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; die übrigen H-Atome erhielten einen Temperaturfaktor vom 1,2-fachen jenes Atomes, an das sie gebunden sind, und ihre Koordinaten wurden so wie jene der letzteren Atome variiert (Reitermodell).

Die übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In der letzten geblockten Kaskadenverfeinerung wurden mit ca. 100 Variablen/Block die Variablen unter Einschluss aller symmetrie-unabhängigen Reflexe zur vollständigen Konvergenz gebracht. Die Atomkoordinaten von **5** sind in Tab. 2 wiedergegeben.

In **5** (s. Fig. 1) würde man eine planare Anordnung der Atome O(4)–C(4)–C(4a)–C(4b)–C(5)–C(21)³⁾ erwarten. Tatsächlich stellt man jedoch eine signifikante Verdrillung der CH₃-Gruppe an C(5) gegenüber der CO-Gruppe

³⁾ Atomnumerierung von **5**.



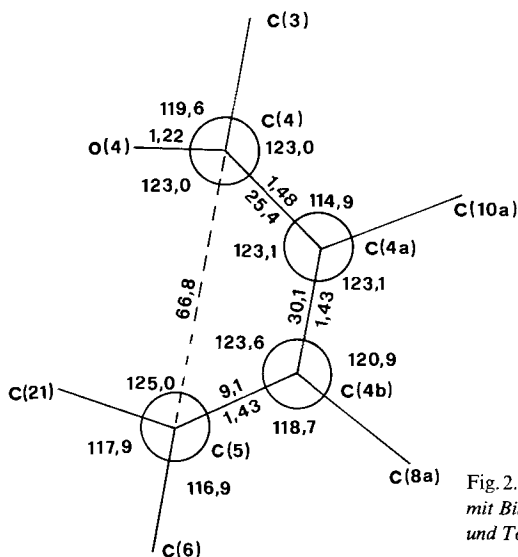


Fig. 2. Teilstruktur der Verbindung 5 mit Bindungslängen (in Å) und den Bindungs- und Torsionswinkeln (in Grad)

(C(4)=O(4)) mit einem Torsionswinkel von $66,8^\circ$ (O(4)–C(4)–C(5)–C(21)) fest (Fig. 2). Die Ursache dürfte auf eine sterische Wechselwirkung zwischen der CH₃- und der CO-Gruppe zurückzuführen sein. Die CH₃-Gruppe an C(5) gerät somit in den diamagnetischen Anisotropiebereich dieser CO-Gruppe und erscheint in ¹H-HMR-Spektren nach höheren Feldstärken verschoben.

Eine ähnliche sterische Hinderung, die eine nicht ebene Struktur erzwingt, ist schon früh im Fall des 4,5-Dimethylphenanthrens und verwandten Molekülen erkannt worden [5]. Später gelang es, 4,5,8-Trimethylphenanthren-1-essigsäure in Enantiomere zu zerlegen [6].

3. Strukturen der neuen Verbindungen. – *Plectranthon E* (6). Dieser in geringer Menge aus der Hauptzone III gewonnenen Verbindung weisen wir aufgrund folgender Argumente Struktur 6 zu: das UV/VIS-Spektrum ist im VIS gegenüber *Plectranthon A* (1) gegen längere Wellenlängen verschoben⁴⁾. Es ist jedoch weitgehend identisch mit dem partialsynthetisch aus *Coleon E* gewonnenen 6-Hydroxy-1,4-phenanthren-chinon, vgl. [3]⁵⁾. Der Molekularpik im MS ist Basispik und lässt auf die Formel C₁₉H₁₆O₂ schliessen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist verglichen mit denjenigen der *Plectranthone A–C* (1–3) das AB-System von H–C(9) und H–C(10)⁶⁾ unverändert vorhanden. Daneben finden sich die charakteristischen Signale der (2-Propenyl)-Gruppe und von 2 CH₃-Gruppen im Ring C. Hingegen ist das AB-System von H–C(5) und H–C(6) in den *Plectranthonen C* (3) und *D* (4) in 6 durch ein s bei 8,97 ppm ersetzt. Seine paramagnetisch verschobene Lage legt die *peri*-Stellung an C(5) fest. Daraus sowie aus dem Vergleich weiterer Spektraldaten mit denen der *Plectranthone A–D* (1–4) folgt die Struktur eines *3,6-Dihydroxy-7,8-dimethyl-2-(2-propenyl)phenanthren-1,4-dions* (6) für *Plectranthon E*. Über seine Einordnung in eine biogenetische Sequenz, s. Kap. 5.

⁴⁾ Kurve des UV/VIS-Spektrums von 1, s. [3].

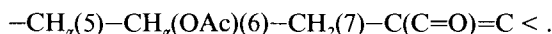
⁵⁾ Formel 11 in [3].

⁶⁾ Phenanthren-Numerierung.

Plectranthon F (7). Nach UV/VIS- und IR-Spektren gehört diese Verbindung dem 6,7-Didehydroroyleanon-Typus⁷⁾ an mit einer ausgesprochenen Ähnlichkeit zu Lanugon A [7]. Im MS entspricht der M^{+} -Pik mit m/z 328,167463 (67%) der Molekularformel $C_{20}H_{24}O_4$. Das ¹H-NMR ergibt das Vorliegen von 3 CH_3 -Gruppen, einer (2-Propenyl)-Gruppe und eines *ABX*-Systems. Dieses ordnen wir H–C(5), H–C(6) und H–C(7) zu. Ein normales Abietan-Gerüst vorausgesetzt, muss die OH-Gruppe somit am Ring A stehen. Aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebung und Multiplizität von H_{β} –C(1) (2,90 ppm, *dt*, $^2J = 13,6$, $^3J(1\beta, 2\alpha) \approx ^3J(1\beta, 2\beta) \approx 3,3$ Hz) kommt C(1) als Substitutionsort nicht in Frage. Durch Vergleich mit dem ¹³C-NMR-Spektrum von 6,7-Didehydroroyleanon⁸⁾ lässt sich schliessen, dass auch C(2) unsubstituiert ist. Aus der Lage und dem Kopplungsmuster des Signales bei 3,34 ppm (*dd*, $^3J(3\alpha, 2\beta) = 11,5$, $^3J(3\alpha, 2\alpha) = 4,5$ Hz, H_{α} –C(3)) ergibt sich eindeutig die 3β -Stellung der OH-Gruppe. Somit hat *Plectranthon F* die Struktur des (4*bS*,7*S*,8*aR*)-4*b*,5,6,7,8,8*a*-Hexahydro-3,7-dihydroxy-2-(2-propenyl)-4*b*,8,8-trimethylphenanthren-1,4-dions (7).

Plectranthon G (8). Die Spektren zeigen eine fast vollständige Übereinstimmung mit denen von 7 mit Ausnahme der Daten der Seitenkette, die eine (2-Acetoxypropyl)-Gruppe ist (vgl. *Plectranthon B* (2)). Das dazugehörige *ABMX*₃-System weist Signale bei 2,67, 2,74 (*AB*, $^2J = 13,2$, $^3J = 6,5$, 5,2 Hz, $CH_2(15)$), 5,10 (*M*, H–C(16)) und 1,23 (*X*₃, $^3J = 6,5$ Hz, $CH_3(17)$) auf⁷⁾, die AcO-Gruppe erscheint bei 1,98 ppm (*s*). Zur Bestimmung der Konfiguration reichen die Daten nicht aus, vgl. [9]. In Analogie zu (16*S*)-Plectrinon A (16*a*) und (16*S*)-Coleon E (18*b*; s. unten) aus derselben Pflanze kann die (*S*)-Chiralität als wahrscheinlich angenommen werden⁹⁾. Zusammenfassend ergibt sich daraus für *Plectranthon G* die Struktur der (2'*S*,4*bS*,7*S*,8*aR*)-2-(2'-Acetoxypropyl)-4*b*,5,6,7,8,8*a*-hexahydro-3,7-dihydroxy-4*b*,8,8-trimethylphenanthren-1,4-dions (8).

Plectranthon H (9). Die charakteristische augenblickliche Violettffärbung mit NH_3 -Dampf auf DC-Platten und die UV/VIS-Spektren lassen ein Royleanon erkennen; das MS (M^{+} 388, 3%) ergibt die Summenformel $C_{22}H_{28}O_6$. Daraus und aus dem ¹H-NMR kann auf eine Mono-*O*-acetyl-Verbindung geschlossen werden. Ferner ist eine (2-Propenyl)-Gruppe und eine 3β -OH-Gruppe⁷⁾ anwesend (Argumente, s. *Plectranthon F* (7)). Neu ist ein *ABMX*-Spinsystem (s. *Exper. Teil*), wie es bereits in partialsynthetisch hergestellten Royleanonon [10–13] sowie in einem natürlich vorkommenden Vertreter [14] analysiert wurde. Daraus folgt die Teilstruktur



Typisch für die Benzyl-Protonen ($CH_2(7)$) von Royleanonon ist die grosse geminale Kopplung von 22 Hz. Die Stellung der *O*-Acetyl-Gruppe ergibt sich aus der chemischen Verschiebung von H_{α} –C(6) (5,76 ppm). Somit hat dieses neue Royleanon unter Berücksichtigung der biogenetischen Zusammenhänge die Struktur von (4*bS*,7*S*,8*aR*,9*R*)-9-Acetoxy-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-octahydro-3,7-dihydroxy-2-(2-propenyl)-4*b*,8,8-trimethylphenanthren-1,4-dion (9).

⁷⁾ Abietan-Numerierung.

⁸⁾ Im Vergleich mit 6,7-Didehydroroyleanon (s. die Werte in [8]) liegt C(3) von 7 bei 77,9 ppm, und die charakteristischen Signale für C(2) und C(4) sind um +8,8 bzw. +5,1 ppm paramagnetisch verschoben (β -Effekt), während C(18) und C(19) um –5,1 bzw. –7,5 ppm diamagnetisch verschoben sind (γ -Effekt).

⁹⁾ Anwendung dieser biogenetischen Überlegung auf *Plectranthon B* (2) ergibt ebenfalls (*S*)-Chiralität in der (2-Acetoxypropyl)-Seitenkette.

Plectranthone I (10). Auch **10** ist ein Royleanon (UV/VIS, Farbreaktionen, IR, CD). Aus dem MS (M^+ 404, 1%, folgt die Molekularformel $C_{22}H_{28}O_7$). Das 1H -NMR-Spektrum zeigt weiter die Anwesenheit einer (2-Propenyl)-Gruppe und den durch eine β -ständige OH-Gruppe substituierten Ring A. Die verbleibenden O-Funktionen, nämlich eine OH- und eine OAc-Gruppe sind im Ring B unterzubringen. Durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten von H-C(5), H-C(6) und H-C(7)⁷⁾ bei 7 α -Acetoxy-6 β -hydroxyroyleanon [11] [12] [14], Coleon R und verwandten Verbindungen (s. z. B. [15]) müssen die bei Plectranthone I gefundenen Signale bei 1,80 (im m von $H_x-C(2)$), 5,53 (t , $^3J(6\alpha,5\alpha) = ^3J(6\alpha,7\beta) = 1,9$ Hz, $H_x-C(6)$) und 4,54 ppm (d , $^3J(7\beta,6\alpha) = 1,9$ Hz, $H_\beta-C(7)$) einer (6 β -Acetoxy-7 α -hydroxy)-Teilstruktur zugeordnet werden. Die 6 α ,7 β -Konfiguration hätte deutlich andere chemische Verschiebungen und vor allem grössere Kopplungskonstanten zur Folge; vgl. [12]¹⁰⁾. Die absolute Konfiguration von Plectranthone I kann aus der guten Übereinstimmung seiner CD-Kurve (s. *Exper. Teil*) mit derjenigen von Royleanon [11] [12] sowie aus biogenetischen Argumenten hergeleitet werden. Aus diesen Gründen formulieren wir für Plectranthone I die Struktur des (4*b*S,7*S*,8*a*R,9*S*,10*S*)-9-acetoxy-4*b*,5,6,7,8,8*a*,10-octahydro-3,7,10-trihydroxy-2-(2-propenyl)-4*b*,8,8-trimethylphenanthren-1,4-dions (**10**).

Plectranthone J (11). Diese Verbindung erwies sich als identisch mit einem kürzlich aus *Plectranthus barbatus* isolierten und bisher noch nicht mit einem Trivialnamen versehenen Allylroyleanon (Formel **7a** in [17]).

Plectranthone K (13). Nach UV- und 1H -NMR-Spektren liegt eine neue Spiroabietan-Verbindung vor. Die weitgehende Übereinstimmung der 1H -NMR-Daten mit denen von Lanugon G [7] (**12**) lassen auf ein analoges Grundgerüst und auf gleichartige Substitution schliessen, jedoch enthält Plectranthone K anstelle der 7 α -O-Formyl- in **12** eine 7 α -O-Acetyl-Gruppe (2,00 ppm, s ⁷⁾). Für die relative Konfiguration an C(12), C(13) und C(15) sind die charakteristischen chemischen Verschiebungen von $H_\beta-C(12)$ und $CH_3(17)$ wichtig; vgl. die ausführliche Begründung in [18]. Die (12*R*,13*S*,15*R*)-Chiralität ergibt sich aus dem Verlauf der CD-Kurve, vgl. [18]. Daraus folgt für Plectranthone K die Struktur des (1*S*,2*R*,3'*R*,4'*b*S,8'*a*S,9'*S*,10'*S*)-10'-Acetoxy-4'*b*,5',6',7',8',8'*a*,9',10'-octahydro-3',9'-dihydroxy-2,4'*b*,8',8'-tetramethylspiro[cyclopropan-1,2'(1'*H*)-phenanthren]-1',4'(3*H*)-dions (**13**).

Plectranthone L (14). Diese sehr labile Verbindung zersetzte sich beim Stehenlassen und Erwärmen rasch. Aus den Spektren ergibt sich das Vorliegen einer Spiroabietan-Verbindung mit (12*R*,13*S*,15*R*)-Chiralität⁷⁾ in der Spiro-Teilstruktur. Ring B ist sowohl an C(6) als auch an C(7) mit je einer OAc-Gruppe substituiert, denn die chemischen Verschiebungen der relevanten Protonen stimmen gut überein mit denen in den acetylierten Coleonen G und J [19]. Zudem entsprechen Multiplizitäten und Kopplungskonstanten den bei **9–11** festgestellten Werten. Ring A hat eine (4 \rightarrow 3)*abeo*-Struktur: die durch Homoallyl-Kopplung verbreiterten Signale von $CH_3-C(3)$ und $CH_3-C(4)$ erscheinen bei 1,69 und 1,59 ppm. Die [C(3)=C(4)]-Bindung gibt sich durch eine starke Beschirmung von $CH_3(20)$ (1,44 ppm) zu erkennen, vgl. Plectranthone J (**11**). $H_\beta-C(1)$ erscheint als d ($^2J = 14,2$ Hz) bei tieferem Feld (3,33 ppm) als in anderen Spiroabietanen (2,74 ppm z. B. in Lanugon G (**12**) [7]). Dies ist nur mit einer OH-Substitution an C(2) zu vereinbaren,

¹⁰⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang das kürzlich aus Wurzeln von *Salvia phlomoides* isolierte 'Salviphomon' mit einer 6 α ,7 β -Dihydroxyabietan-Struktur [16].

wie sie vor kurzem in Parvifloron H gefunden wurde [20]. In Übereinstimmung damit kann das Signal bei 4,20 ppm (br. d , $^3J = 6$ Hz, unverändert nach D_2O -Austausch) dem H-Atom an OH-substituierten C(2) zugeordnet werden. Seine Kopplungskonstante mit H_α -C(1) muss folglich *ca.* 0 sein. In Unkenntnis der bevorzugten Konformation von Ring A, lassen sich aus diesen Daten keine gesicherten Schlüsse auf die Konfiguration an C(2) ziehen. In Analogie mit 2α -Acetoxycoleon C(19b), welches aus der gleichen Pflanze isoliert wurde (s. unten), nehmen wir jedoch an, dass Plectranthon L eine 2α -ständige OH-Gruppe besitzt und ihm somit die Struktur des (1S,2R,3'R,4'bS,6'R,8'aS,9'S,10'S)-9',10'-Diacetoxy-3',4',4'b,S',6',8'a,9',10'-octahydro-3',6'-dihydroxy-2,4'b,7',8'-tetramethylspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3H)-dions (14) zukommt.

Plectrinon B (15). Die Daten von 15 sind identisch mit denjenigen einer aus *P. barbatus* in geringer Menge isolierten Verbindung [17].

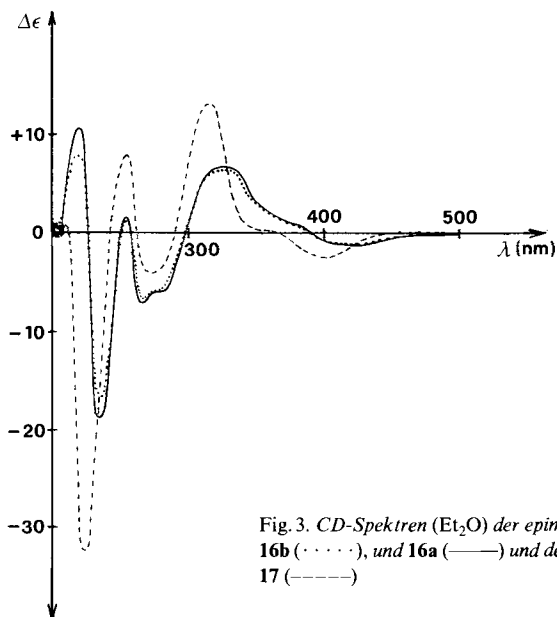


Fig. 3. CD-Spektren (Et_2O) der epimeren Plectrinone A 16b (· · · · ·), und 16a (—) und des Coleon-B-Derivates 17 (-----)

Tab. 3. 1H -NMR-Vergleich (400 MHz) der epimeren Plectrinone A, 16a (16S) und 16b (16R)^{a)}

	CDCl ₃		(D ₆)Aceton	
	16a	16b	16a	16b
H _α -C(1)	2,43	2,45	2,47	2,48
H _β -C(1)	4,19	4,20	4,18	4,18
H-C(6)	6,53	6,53	6,55	6,55
H-C(16)	4,33	4,36	4,27	4,28
CH ₂ (15)	2,87	2,90	2,85	2,86
	3,07	3,05	3,01	3,00
CH ₃ (17)	1,33	1,31	1,25	1,24
HO-C(14)	13,58	13,56	—	—

^{a)} Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten und Interpretation s. *Exper. Teil* und [17].

(16S)-Plectrinon A (**16a**). Spektroskopisch liegt eine mit Plectrinon B nahe verwandte Verbindung vor. Unterschiede betreffen die Seitenkette. Anstelle der (2-Propenyl)-Gruppe tritt eine (2-Hydroxypropyl)-Gruppe auf. Weil die CD-Kurve (s. Fig. 3) einen weitgehend ähnlichen Verlauf hat wie diejenige von 6-Dehydroxycoleon-B-dimethyläther (**17**) [21], ist die Chiralität an C(10)⁷ gesichert. Eine praktisch identische Verbindung ist vor kurzem aus *P. barbatus* isoliert worden [17]. Sie zeigt chromatographisch und in den UV/VIS-, CD-, IR- und Massenspektren keine signifikanten Unterschiede, doch sind die Schmp. deutlich verschieden, und auch im hochaufgelösten ¹H-NMR-Spektrum lassen sich kleine Unterschiede feststellen, s. Tab. 3. Zu beachten ist die unterschiedliche Breite des Signals des AB-Teils der Seitenkette, vgl. auch [9]. Die nachfolgende Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von Plectrinon A **16a** aus *P. sp.* (Rwanda) zeigte dann einwandfrei, dass C(16) (*S*)-Chiralität hat (s. Kap. 4, Fig. 6 und 7 und Tab. 5 und 6). Damit kommt ihm die Struktur des (2'*S*,4*aS*)-4,4*a*-Dihydro-5,6,8-trihydroxy-7-(2'-hydroxypropyl)-1,2,4*a*-trimethylphenanthren-3,9-dions (**16a**) zu. Das Epimer aus *P. barbatus* hat demnach Struktur **16b**, vgl. [17].

(16S)-Coleon E (**18b**). Seine spektroskopischen Daten sind denen von Coleon E aus *P. barbatus* (früher *Coleus barbatus*, *Coleus kilimandschari*, *Coleus sp.* P.R.O. BALLY Nr. 10431 [22]) ausserordentlich ähnlich. Unterschiede waren deutlich erkennbar in den

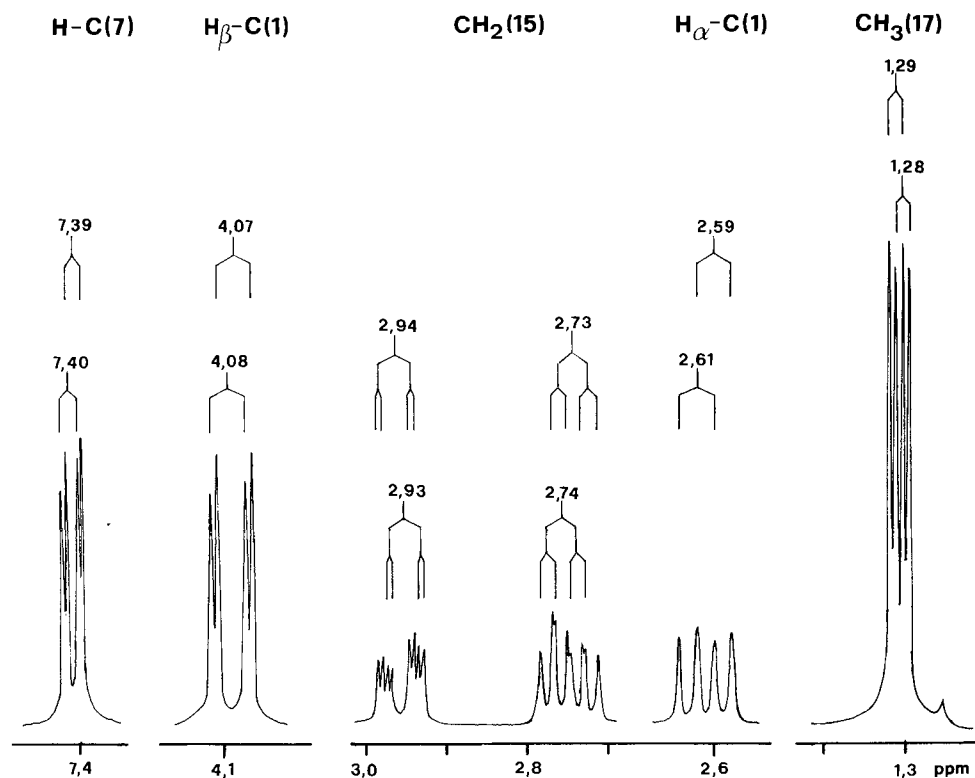


Fig. 4. Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃) eines Gemisches von (16R)-Coleon E (**18c**) aus *P. barbatus* (obere Beschriftung) und (16S)-Coleon E (**18b**) aus der *P. sp.* aus Rwanda (untere Beschriftung)⁷

Schmp. sowie in den hochaufgelösten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren; s. *Fig. 4* und *Exper. Teil*. Daraus schlossen wir wiederum auf Epimerie an C(16)⁷⁾, doch war noch von keiner Coleon-E-Probe die Chiralität von C(16) bekannt geworden. In der Folge gelang es, ein Gemisch der beiden Epimeren durch HPLC mit dem kürzlich beschriebenen nicht-wässrigen Kationenauschersystem [23] zu trennen; s. *Fig. 5*. Schliesslich ist in der vorangehenden Arbeit [17] mittels MnO_2 -Oxidation von Coleon E aus *P. barbatus* (16*R*)-Plectrinon A (**16b**) hergestellt worden, sodass jetzt die Chiralität der epimeren Coleone E geklärt ist: Coleon E (**18c**) aus *P. barbatus* und den anderen in [22] erwähnten Species hat (16*R*)- und sein Epimeres **18b** aus *P. sp.* (Rwanda) (16*S*)-Konfiguration. Die absolute Konfiguration an C(10) ist schon früher durch CD-Vergleiche mit Royleanon bewiesen worden [21]. Damit kommen diesen beiden Epimeren die Strukturen des (2'*R*,4*aS*)- (**18c**) bzw. des (2'*S*,4*aS*)-4,4*a*-Dihydro-5,8-dihydroxy-7-(2'-hydroxypropyl)-1,2,4*a*-trimethylphenanthren-3,6-dions (**18b**) zu.

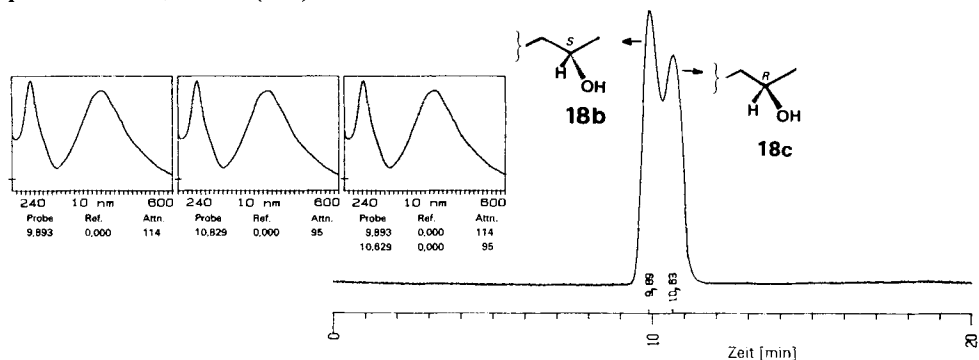


Fig. 5. HPLC der epimeren Coleone E **18b/18c**. Partisil 10-SCX/ H^+ ; Kolonne $250 \times 4,6$ mm; Hexan/ CH_2Cl_2 / CHCl_3 /MeOH 100:100:100:3, Fluss 1,5 ml/min; Einspritzvolumen 20 μl ; Detektion bei $\lambda = 400$ nm.

Coleon F (**18a**) ist in allen Eigenschaften identisch mit einer früher isolierten Verbindung [24].

(15*S*)-2 α -Acetoxycoleon C (**19b**). Es liegt nach den UV/VIS-Spektren ein Acylhydrochinon-Chromophor des Diosphenol-Typs (vgl. [10]) vor. Seine Molekularformel $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8$ wurde aus dem MS hergeleitet (M^+ 420, 10%). Nach IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren handelt es sich um ein im Ring A *O*-acetyliertes Coleon C mit zunächst unbekannter Chiralität an C(15)⁷⁾¹¹⁾. Die 2 α -Stellung der *O*-Acetyl-Gruppe ist aufgrund folgender Überlegungen gesichert: das durch den 'rabbit-ear'-Effekt [26] von OH-C(11) nach tiefem Feld verschobene H_β -C(1) erhält durch die benachbarte *O*-Funktion eine zusätzliche paramagnetische Verschiebung (3,96 ppm, *dd*, $^2J = 14,0$, $^3J(1\beta, 2\beta) = 8,5$)! Ein ähnlicher Effekt wurde früher im 2 α -Formyloxycoleon C (**19a**) aus *Solenostemon monostachys* festgestellt [26]¹²⁾. Spektren und CD-Kurve von **19b** sind denen von **19a** weitgehend ähnlich; somit liegt ein Abietan-Derivat vor, vgl. [26]. Offen blieb die Chiralität der Seitenkette, da wir die in [25] verwendeten spektroskopischen Kriterien für in Ring A

¹¹⁾ Es sei daran erinnert, dass die (2-Hydroxy-1-methylethyl)-Seitenkette in den Coleonen C, D, H und I und in Lanugon O unterschiedliche und nicht immer einheitliche Chiralität aufweist; vgl. die Untersuchungen in [25].

¹²⁾ Die ursprünglich isolierte Verbindung wurde später als (1:3)-Gemisch der (15*R*)/(15*S*)-Diastereoisomeren erkannt [25].

oxygenierte Coleone auf eine gesicherte Basis stellen wollten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab schliesslich die (15*S*)-Chiralität (s. Kap. 4, und Tab. 5 und 7). Somit hat die neue Verbindung die Struktur des (2'*S*,3*R*,4*aR*)-3-Acetoxy-2,3,4,4*a*-tetrahydro-5,6,8,10-tetrahydroxy-7-(2'-hydroxy-1'-methylethyl)-1,1,4*a*-trimethylphenanthren-9(1*H*)-ons (**19b**).

(15*S*)-Coleon H (**21**). Spektroskopisch und chiroptisch besteht sehr gute Übereinstimmung mit einer früher aus *C. somaliensis* isolierten Verbindung [25] [27–29]. Trotz des etwas tieferen Schmp. (s. *Exper. Teil*) schliessen wir aufgrund der übereinstimmenden ¹H-NMR-Signale der (2-Hydroxy-1-methylethyl)-Seitenkette mit denen von **19b** und Coleon H aus *C. somaliensis*, dass im Rahmen der ¹H-NMR-Nachweisgrenze nur das Diastereoisomere **21** mit der (15*S*)-Chiralität vorliegt¹³). Damit kommt ihm die Struktur des (2*S*,2'*S*,4*aR*)-2-Acetoxy-2,3,4,4*a*-tetrahydro-5,6,8,10-tetrahydroxy-7-(2'-hydroxy-1'-methylethyl)-1,1,4*a*-trimethylphenanthren-9(1*H*)-ons (**21**) zu.

(15*S*)-Coleon I (**22a**) und (15*S*)-2*α*-Acetoxycoleon D (**20**). Dieses Zweikomponentengemisch (ca. 2:1) liess sich mit klassischen Methoden nicht trennen. Eine analytische Trennung war nur durch HPLC nach [23] oder an gepuffertem Kieselgel nach [30] möglich. Da die charakteristischen UV/VIS-Spektren (vgl. [10]) die Anwesenheit von 6,7-Dioxocoleonen anzeigten, wurden die Diosphenole **19b** und **21** einzeln nach bekannter Methode [10] in ihre tautomeren *trans*-A/B-6,7-Dioxo-Verbindungen übergeführt. Hierauf liess sich gleichartiges chromatographisches (HPLC) Verhalten zwischen der Dioxo-Verbindung aus **21** und der Hauptkomponente **22a** des Gemisches einerseits und der Dioxo-Verbindung aus **19b** mit der Nebenkomponeute **20** andererseits feststellen (vgl. *Exper. Teil*). Die Bestimmung der Chiralität an C(15)⁷) konnte nur bei der Hauptkomponente durchgeführt werden; s. Tab. 4. Im ¹H-NMR lässt das Signal von CH₃(17) kein Diastereoisomerengemisch erkennen¹³), und seine etwas diamagnetisch verschobene Lage verglichen mit dem (15*R*)-Isomeren **22b** legt die (15*S*)-Chiralität nahe. Dies steht in Übereinstimmung mit der biogenetischen Evidenz; vgl. die (*S*)-Chiralität in **19b** und **21**!

Tab. 4. Vergleich der ¹H-NMR-Daten der an C(15) epimeren Coleone I **22a** und **22b** aus verschiedenen Quellen (400 MHz, (D₆)Aceton; δ in ppm, J in Hz)

	(15 <i>R</i>)-Coleon I (22b) aus <i>P. sp.</i> Rauh Ma 7317 [10] [25] [28] ^{a)}	(15 <i>S</i>)-Coleon I (22a) aus <i>P. somaliensis</i> [25] [29] ^{a)}	(15 <i>S</i>)-Coleon I (22a) aus <i>P. sp.</i> Rwanda ^{b)}
H _β -C(1)	3,47 br. <i>d</i> , ² J = 11,5	3,49 <i>dt</i> -artig, ² J = 11,5, ³ J ≈ 3,5	3,49 br. <i>d</i> , ² J = 11,5, <i>w</i> _{1/2} ≈ 8
H _α -C(5)	3,34 <i>s</i>	3,31 <i>s</i>	3,31 <i>s</i>
CH ₂ (16) (<i>AB</i>)	3,95 ² J = 10,6, ³ J = 1,6 4,08 ² J = 10,6, ³ J = 3,6	3,93 ² J = 10,6, ³ J = 1,6 4,09 ² J = 10,6, ³ J = 3,7	3,93 ² J = 10,6, ³ J = 1,8 4,09 ² J = 10,6, ³ J = 3,7
H-C(15) (<i>M</i>)	3,75 ' <i>qq</i> '-artig, LA = 1,5 ^{c)}	3,73 ' <i>qq</i> ', LA = 1,5 ^{c)}	ca. 3,72 <i>m</i> , LA ≈ 1,5 ^{c)}
CH ₃ (17) (<i>X</i> ₃)	1,30 <i>d</i> , ³ J = 7,4	1,28 <i>d</i> , ³ J = 7,4	1,28 <i>d</i> , ³ J = 7,4

^{a)} Neue Messungen bei 400 MHz.

^{b)} Diese Arbeit; Werte am Gemisch **20/22a** bestimmt, s. *Exper. Teil*.

^{c)} LA = Linienabstand.

¹³⁾ Im Unterschied zu Derivaten mit einer (2-Hydroxypropyl)-Seitenkette (**18b/18c**, Methoxyroyleanone **7/8** in [9]) konnte bei Verbindungen mit der (2-Hydroxy-1-methylethyl)-Gruppe noch keine Epimerentrennung mittels HPLC erreicht werden.

Wir schreiben deshalb der Hauptkomponente die Struktur des (2*S*,2'*S*,4*aS*,10*aS*)-2-Acetoxy-1,2,3,4,4*a*-10*a*-hexahydro-5,6,8-trihydroxy-7-(2'-hydroxy-1'-methylethyl)-1,1,4*a*-trimethylphenanthren-9,10-dions (**22a**) zu. Bei der Nebenkomponente fallen die Signale der (2-Hydroxy-1-methylethyl)-Seitenkette mit denen von **22a** zusammen. Die (15*S*)-Chiralität ist also wahrscheinlich¹³). Da wir aber keine Vergleichsdaten für die entsprechende (15*R*)-Verbindung haben, muss ein biogenetisches Argument herbeigezogen werden: die Nebenkomponente ist das Tautomere von **19b**, dessen Struktur feststeht. Wir nehmen deshalb für diese Nebenkomponente die Struktur des (2'*S*,3*R*,4*aS*,10*aS*)-3-Acetoxy-1,2,3,4,4*a*-10*a*-hexahydro-5,6,8-trihydroxy-7-(2'-hydroxy-1'-methylethyl)-1,1,4*a*-trimethylphenanthren-9,10-dions (**20**) an.

6 β ,7 α -Dihydroxyroyleanon (**23**). Diese Verbindung erwies sich in jeder Hinsicht (Schmp., Misch-Schmp., UV/VIS, CD, ¹H-NMR, MS) als identisch mit dem in [11] und späteren Arbeiten (s. z. B. [14]) beschriebenen Royleanon **23**. Es handelt sich hier um die einzige Abietan-Verbindung mit einer intakten Isopropyl-Gruppe.

4. Röntgenstrukturanalysen von **16a** und **19b**. – Kristallographische Daten. S. Tab. 5.

Intensitätsmessung und Verfeinerung. Die Intensitäten der Reflexe wurden mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator) auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer im ' ω -scan'-Modus gemessen (für **19b** mit Tieftemperaturzusatz LT-1 bei ca. -140°) und den üblichen Korrekturen unterworfen (ohne Absorptionskorrektur). Jene Reflexe, deren Intensität $I < 0,5\sigma(I)$ war, wurden auf $I = 0,25\sigma(I)$ gesetzt. Die Strukturauflklärung durch direkte Methoden und die Verfeinerung erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [4b], s. Fig. 6–9.

Tab. 5. Kristallographische Daten von **16a** und **19b**

	16a	19b
Formel der asymmetrischen Einheit	(C ₂₀ H ₂₂ O ₆) ₂	C ₂₂ H ₂₈ O ₈ · ½CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht der asymmetrischen Einheit	716,79	462,92
Kristallisiert aus	Aceton/CH ₂ Cl ₂ /(i-Pr) ₂ O	CH ₂ Cl ₂ /(i-Pr) ₂ O
Kristallfarbe	tiefrot	gelb
Kristalltemperatur	ca. 22°	ca. -140°
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
<i>Gitterparameter</i>		
Zahl der hierfür zentrierten Reflexe im Bereich	96	76
	39° < 2θ < 46°	33° < 2θ < 42°
<i>a</i>	8,535(1) Å	18,038(1) Å
<i>b</i>	9,131(1) Å	19,914(1) Å
<i>c</i>	22,870(3) Å	6,264(1) Å
β	99,07(1)°	
<i>V</i>	1755,4 Å ³	2250,0 Å ³
<i>d</i> _{ber.}	1,35	1,37
<i>Datensammlung</i>		
$2\theta_{\max}$	70	58
Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe	8133	3417
Absorptionskoeffizient	0,93 cm ⁻¹	2,11 cm ⁻¹
<i>Verfeinerung</i>		
Zahl der Variablen	609	398
Gewichtsschema, 1/ <i>w</i>	$\sigma(F)^2 + 0,001 F^2$	$\sigma(F)^2 + 0,0005 F^2$
<i>R</i>	0,056	0,071
<i>R</i> _w	0,061	0,050
Mittlere Standardabweichungen der (C–C)-Bindungslängen	0,002 Å	0,004 Å

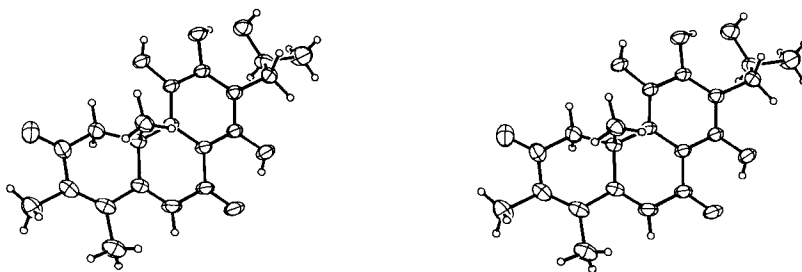


Fig. 6. Stereobild von (16S)-Plectrinon A (16a)

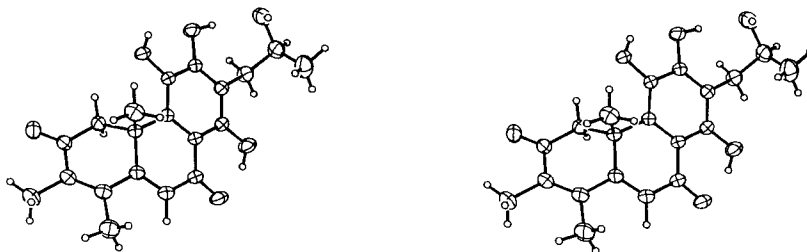


Fig. 7. Stereobild des 2. Moleküls 16a' in der asymmetr. Einheit

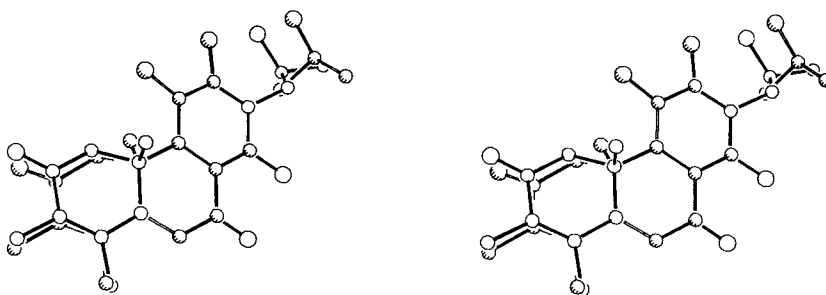


Fig. 8. Überlagerung der Stereobilder von 16a und 16a'

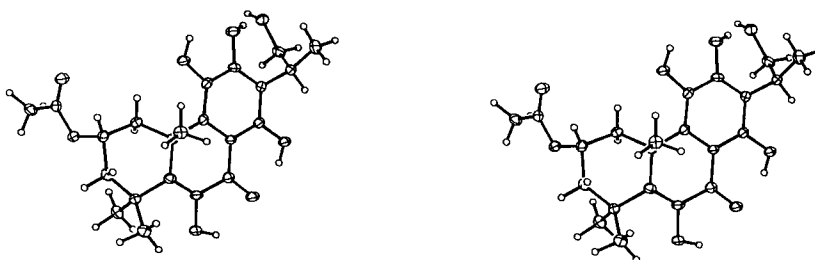


Fig. 9. Stereobild von (15S)-2α-Acetoxycoleon C (19b)

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **16a** (ohne H-Atome)

Atom ^{a)}	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i> ^{b)}
C(1)	7982(2)	6501(2)	1725(1)	37(1)
C(2)	7599(2)	5631(2)	1162(1)	40(1)
O(2)	8644(2)	4958(2)	969(1)	57(1)
C(3)	5935(2)	5579(2)	861(1)	42(1)
C(4)	4812(2)	6367(2)	1076(1)	39(1)
C(5)	5212(2)	7348(2)	1594(1)	32(1)
C(6)	4076(2)	7820(2)	1894(1)	38(1)
C(7)	4395(1)	8802(2)	2397(1)	34(1)
O(7)	3251(1)	9282(2)	2628(1)	48(1)
C(8)	6015(1)	9190(2)	2625(1)	29(1)
C(9)	7267(1)	8683(2)	2332(1)	27(1)
C(10)	6920(1)	7866(2)	1742(1)	29(1)
C(11)	8800(1)	9082(2)	2574(1)	29(1)
O(11)	10059(1)	8700(2)	2302(1)	39(1)
C(12)	9090(1)	9931(2)	3099(1)	31(1)
O(12)	10645(1)	10198(2)	3299(1)	42(1)
C(13)	7878(1)	10495(2)	3374(1)	30(1)
C(14)	6329(1)	10090(2)	3133(1)	30(1)
O(14)	5131(1)	10602(2)	3403(1)	45(1)
C(15)	8154(2)	11600(2)	3874(1)	35(1)
C(16)	9058(2)	11082(2)	4467(1)	39(1)
O(16)	10721(1)	10894(2)	4431(1)	43(1)
C(17)	8872(2)	12137(3)	4963(1)	62(1)
C(18)	3074(2)	6309(3)	806(1)	59(1)
C(19)	5610(3)	4600(3)	325(1)	60(1)
C(20)	7203(2)	8963(2)	1250(1)	37(1)
C(1')	2613(2)	3425(2)	3675(1)	32(1)
C(2')	3197(2)	3937(2)	4297(1)	32(1)
O(2')	2527(1)	3498(2)	4702(1)	44(1)
C(3')	4596(2)	4894(2)	4411(1)	38(1)
C(4')	5337(2)	5313(2)	3957(1)	40(1)
C(5')	4791(2)	4761(2)	3351(1)	34(1)
C(6')	5845(2)	4482(2)	2989(1)	39(1)
C(7')	5430(2)	3696(2)	2435(1)	34(1)
O(7')	6519(1)	3367(2)	2148(1)	47(1)
C(8')	3800(1)	3270(2)	2243(1)	30(1)
C(9')	2622(1)	3640(2)	2593(1)	29(1)
C(10')	3037(1)	4436(2)	3184(1)	29(1)
C(11')	1070(1)	3205(2)	2392(1)	30(1)
O(11')	-143(1)	3541(2)	2695(1)	38(1)
C(12')	717(1)	2360(2)	1875(1)	30(1)
O(12')	817(1)	1939(2)	1745(1)	39(1)
C(13')	1863(2)	1937(2)	1535(1)	31(1)
C(14')	3406(2)	2430(2)	1721(1)	31(1)
O(14')	4530(1)	2048(2)	1391(1)	46(1)
C(15')	1461(2)	875(2)	1026(1)	36(1)
C(16')	503(2)	1491(2)	459(1)	41(1)
O(16')	-1033(1)	1989(2)	573(1)	50(1)
C(17')	1329(3)	2701(3)	186(1)	60(1)
C(18')	6793(2)	6273(3)	4053(1)	66(1)
C(19')	5174(2)	5306(3)	5051(1)	56(1)
C(20')	2133(2)	5903(2)	3169(1)	43(1)

^{a)} Abietan-Numerierung.

^{b)} Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*-Tensors.

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **19b** (ohne H-Atome)

Atom ^{a)}	x/a	y/b	z/c	U_{eq} ^{b)}
C(1)	4852(1)	1721(1)	4603(4)	20(1)
C(2)	5433(1)	1984(1)	6160(4)	21(1)
O(2)	6141(1)	2077(1)	5012(3)	22(1)
C(3)	5278(2)	2688(1)	7014(5)	23(1)
C(4)	4785(1)	3146(1)	5616(4)	21(1)
C(5)	4129(1)	2761(1)	4623(4)	18(1)
C(6)	3635(1)	3082(1)	3386(4)	20(1)
O(6)	3658(1)	3761(1)	3016(3)	25(1)
C(7)	3020(1)	2744(1)	2317(4)	18(1)
O(7)	2548(1)	3108(1)	1388(3)	24(1)
C(8)	2984(1)	2020(1)	2311(4)	15(1)
C(9)	3509(1)	1649(1)	3527(4)	17(1)
C(10)	4061(1)	2008(1)	4989(4)	17(1)
C(11)	3454(1)	955(1)	3448(4)	18(1)
O(11)	3884(1)	543(1)	4707(3)	24(1)
C(12)	2947(1)	643(1)	2054(4)	19(1)
O(12)	2994(1)	-42(1)	2068(3)	25(1)
C(13)	2431(1)	993(1)	833(4)	17(1)
C(14)	2452(1)	1694(1)	1017(4)	17(1)
O(14)	1944(1)	2052(1)	-104(3)	22(1)
C(15)	1858(1)	656(1)	-600(4)	21(1)
C(16)	2183(2)	286(1)	-2490(5)	23(1)
O(16)	2530(1)	-330(1)	-1774(4)	26(1)
C(17)	1311(2)	222(1)	672(5)	31(1)
C(18)	5272(2)	3439(1)	3809(5)	28(1)
C(19)	4499(2)	3710(1)	7062(5)	30(1)
C(20)	3775(1)	1879(1)	7298(4)	22(1)
C(21)	6529(1)	1437(1)	4883(4)	21(1)
O(21)	6344(1)	920(1)	5786(3)	24(1)
C(22)	7192(2)	1511(1)	3486(5)	23(1)
C ^{c)}	0	5000	1243(9)	68(2)
C1 ^{c)}	184(1)	4300(1)	-351(2)	65(1)

^{a)} Abietan-Numerierung.

^{b)} Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U -Tensors.

^{c)} Von CH_2Cl_2 .

Bei den beiden symmetrie-unabhängigen Molekülen von **16a** (Fig. 6) und **16a'** (Fig. 7) wurden alle H-Atome gefunden mit Ausnahme einiger weniger, die zu CH_3 -Gruppen gehörten. Die fehlenden wurden berechnet. Die H-Atome der CH_3 -Gruppen an C(3) und C(4)⁷⁾ in beiden Molekülen wurden mit freien isotropen Temperaturfaktoren nach dem 'Reitermodell' (vgl. Kap. 2) verfeinert, die übrigen mit isotropen Temperaturfaktoren frei variiert. Fig. 8 zeigt die beiden symmetrie-unabhängigen Moleküle **16a** und **16a'** übereinandergelegt. Dazu wurde die Summe der Abstandskvadrat der Atome des B- und C-Ringes auf ein Minimum gebracht. Es ist gut ersichtlich, dass sich die beiden Moleküle hauptsächlich in der Konformation von Ring A (stärkere Abwinkelung zum B-Ring in **16a'**) sowie der (2-Hydroxypropyl)-Seitenkette unterscheiden.

Bei **19b** (Fig. 9) wurden alle H-Atome gefunden und mit Ausnahme des einzigen symmetrie-unabhängigen H-Atoms am CH_2Cl_2 frei variiert. Letzteres wurde ausgehend von idealisierten Koordinaten im 'Reitermodell' verfeinert.

Die übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In der letzten geblockten Kaskadenverfeinerung wurden mit ca. 100 Variablen/Block die Variablen unter Einschluss aller symmetrie-unabhängigen Reflexe zur vollständigen Konvergenz gebracht. Die Atomkoordinaten von **16a/16a'** und **19b** sind in Tab. 6 bzw. 7 wiedergegeben.

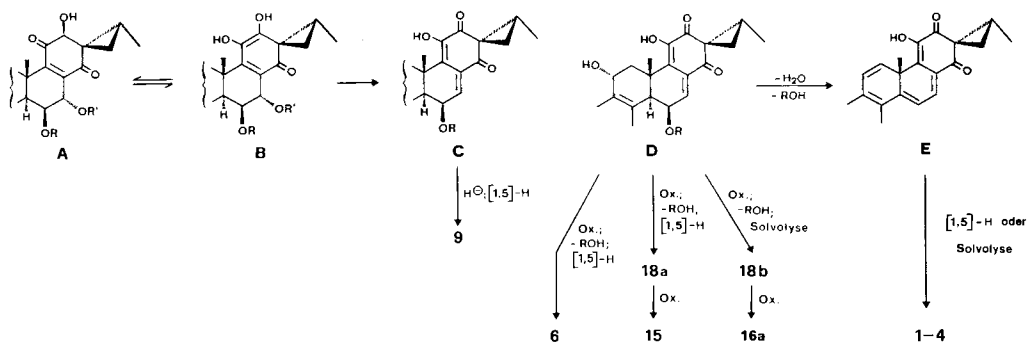
Bei **16a/16a'** und **19b** wurde die Chiralität der Molekeln willkürlich so gewählt, dass gemäss Abietan-Konfiguration die CH_3 -Gruppe an der Verknüpfungsstelle vom A- und B-Ring β -ständig ist.

5. Diskussion der Resultate. – Obschon durch unsere umfangreichen Trennoperationen eine bedeutende Zahl von neuen Diterpenoiden aus dieser *Plectranthus sp.* isoliert werden konnte, müssen wir festhalten, dass diese nur einen Bruchteil der tatsächlich vorhandenen Stoffe darstellen. Unsere Trennungen waren durch Verschmierungseffekte, verursacht durch fettartige Begleitsubstanzen sowie durch unerwartet starke Assoziationen zwischen einzelnen Stoffpaaren, z. B. **19b/21** und **20/22a**, sehr mühsam. Eine vollständige Übersicht über die tatsächlich vorhandenen Stoffmengen kann erst nach Entwicklung neuer Trennverfahren gegeben werden.

Es fällt auf, dass unter den isolierten Verbindungen nur **23** eine intakte Isopropylgruppe besitzt; in allen anderen ist sie diastereoselektiv zur ((*S*)-2-Hydroxy-1-methyl-ethyl)-Seitenkette hydroxyliert oder es liegen Folgeprodukte davon vor. Deren Konfiguration, nämlich die (1*S*,15*R*)-Chiralität⁷) in der Spirocyclopropan-Teilstruktur (**13**, **14**) und die ((*S*)-2-Hydroxypropyl)-Gruppe in den Ringöffnungsprodukten **16a** und **18b**, beruht je auf einer Konfigurationsumkehr am jeweiligen Reaktionszentrum. Es ist deshalb anzunehmen, dass auch Plectranthon B (**2**) und Plectranthon G (**8**) die (*S*)-Chiralität an C(16) aufweist. Die Häufigkeit des Auftretens der Allyl-Seitenkette (**1**, **3**, **4**, **6**, **7**, **9**, **11**, **15**, **18a**) ist nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, wie leicht eine homosigmatrope [1,5]-H-Verschiebung an der Cyclopropan-Gruppe mit *cis*-ständiger Oxo- und CH_3 -Gruppe eintreten kann, vgl. auch die Diskussion in [17].

Dominant ist auch die durchgehende Oxidation von Ring B zu den $6\beta,7\alpha$ -Dihydroxy-Verbindungen. Die Dioxo-Verbindungen **20** und **22a** und ihre Diosphenole **19b** bzw. **21** sind unseres Erachtens aus den Dihydroxy-Verbindungen durch weitergehende Oxidation entstanden. Wir fassen auch die an C(7)⁷) entoxygenierten Verbindungen **9**, **18**, die Phenanthren-1,4-dione **1–4** und **6** und die Plectrinone A (**16**) und B (**15**) als Folgeprodukte von $6\beta,7\alpha$ -Dihydroxy-Verbindungen auf; s. *Schema 1*. Dass die Elimination von $\text{OH}-\text{C}(7)$ sehr leicht auch in Anwesenheit der Spiro-Teilstruktur ablaufen kann ($\text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightarrow \text{C}$) haben wir vor kurzem experimentell nachgewiesen [31]. Durch Addition von H^- (z. B. von NADPH) und Rückoxidation des entstehenden Hydrochinons kann aus **C** das Royleanon **9** entstehen.

Schema



Die Hydroxylierung von C(3) (Verbindungen 7–10, 21 und 22a) leitet die Wanderung einer der geminalen CH₃-Gruppen ein (*abeo*-Strukturen in 11, 14, 15, 16 und 18 sowie in den Phenanthren-chinonen 1–4 und 6). Mit der Hydroxylierung von C(2) (postulierte Verbindung D, s. das *Schema*, isolierte Verbindung 14, 19 und 20) sind die Voraussetzung für die Bildung der Oxo-Verbindungen 11, 15, 16 und 18 geschaffen, zusätzlich ist die Eliminationstendenz der 6 β -OR-Funktion jetzt kräftig erhöht. Damit ist die bisher noch unklare Bildung von Coleon E und Coleon F auf eine besser verständliche Basis gestellt. Wann aber die Ringöffnungen am Spirocyclopropan-Ring eintreten, ist ganz offen.

Ungeklärt bleibt in diesem Zusammenhang die Bildung der 6,7-Didehydroyleanone. Neben Eliminationsreaktionen z. B. an C oder 9, kommen auch Dehydrierungsreaktionen an einem C(6),C(7)-unsubstituierten Royleanon in Frage. Das bedeutet eine vom *Schema 1* unabhängige Bildung von 7 und 8. Die Plectrinone A (16a) und B (15) fassen wir aufgrund der *in-vitro*-Versuche [17] als Folgeprodukte von (16*S*)-Coleon E (18b) bzw. Coleon F (18a) auf. Eine Bildung aus Plectranthon J (11) durch Elimination von HOAc und Oxidation von C(7)-OH *via* Tautomerie kann aber nicht ausser acht gelassen werden.

Herausragende Bedeutung in dieser und der vorausgehenden Arbeit [3] ist der Nachweis einer ganzen Gruppe von Phenanthren-1,4-chinonen, welche, wie die zahlreichen Vorstufen belegen, von Abietanen, vermutlich vom Ferruginol (Abieta-8,11,13-trien-12-ol), abstammen und über eine Kaskade von Reaktionsschritten gebildet werden. Damit ist unsere früher mehrfach gemachte Voraussage, dass voll aromatisierte abietanoide Verbindungen unter den Drüsenfarbstoffen von Labiaten zu erwarten seien [2] [32] gleich mit mehreren Beispielen belegt.

In den Phenanthren-1,4-chinonen 1–4 und 6 ist ein so starker Dehydrierungsgrad eines ursprünglich cycloaliphatischen Ringsystems erreicht, dass nachfolgende metabolische Veränderungen zum Abbau des C-Gerüsts führen werden. Wozu diese extensiven Dehydrierungen der Pflanze dienen, ist noch unbekannt. Unter anderen Labiateninhaltsstoffen findet man ein verwandtes Phänomen nur noch bei den seit längerer Zeit bekannten Tanshinonen aus der Wurzelrinde der chinesischen *Salvia miltiorrhiza* [33–35]. Hier sind aber, im Gegensatz zur *Plectranthus sp.*, die weniger dehydrierten und oxydierten Vorstufen noch nicht aufgefunden worden. Überblickt man das Vorkommen von stark dehydrierten Terpenoiden in anderen Terpenklassen, so sind bei den *Sesquiterpenen* die Azulene zu nennen, von denen allerdings nur wenige genuin sind. Bei den *Triterpenen* tritt das Squalen in hoch dehydrogenerter Form in einigen Bakterien auf ('triterpenoide Carotinoide' [36]), und das Glutinin ist in Form der Chinon-methide vom Typus des Pristimerins mehrfach in Pflanzen nachgewiesen worden [37] [38] (Zusammenfassung [32]). Musterbeispiel sind bei den *Tetraterpenen* die Dehydrierungsprodukte von Phytoen, aus dem bekanntlich durch konsekutive Dehydrierungen, Ringschlüsse und Oxygenierungen die grosse Klasse der Carotinoide entsteht. Diese ist heute bei weitem die umfangreichste Gruppe von terpenoiden Farbstoffen. Wie sich aus dieser und den vorangehenden Arbeiten über Drüsenfarbstoffe ergibt, sind die diterpenoiden Farbstoffe zahlenmässig zur zweitwichtigsten Gruppe aufgestiegen, obwohl bisher erst ein Bruchteil von *Plectranthus*-, *Coleus*-, *Aeolanthus*-, *Solenostemon*-Spezies und weiteren Genera der Subfamilie der *Ocimoideae* untersucht worden ist. Dazu kommen weitere diterpenoide Farbstoffe aus *Salvia* und anderen Genera aus der Subfamilie der *Ajugeae*. Diterpenoide Pflanzenfarbstoffe werden schon aus diesen Gründen rasch an Bedeutung gewinnen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Spektren.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. Arbeitstechniken, Geräte und Angabe der Spektraldaten s. [7] [8] [17]. Wenn nicht anders angegeben, wird zur Beschreibung der NMR-Spektren die Abietan-Numerierung verwendet. 'Rotatory locular counter-current chromatography' (RLCC) an einem *Eyela-UP-60-RLCC*-Gerät (*Tokyo Rikakikai Co. Ltd.*, Japan).

1. Isolierung der Plectranthone¹⁴⁾. – Herkunft, Extraktion, Chromatographie und Isolierung aus der Hauptzone I, s. [1] [3].

a) Aus 500 g trockenen Blättern und feinen Zweigen wurden 9,9 g dunkelroter Extrakt (2%) gewonnen. Chromatographie an 300 g *Sephadex LH-20* gab 22 Fraktionen à 50 ml. *Fraktionen 1–3* wurden verworfen, *Fraktionen 4–8* gaben Hauptzone I, *Fraktionen 9–10* Hauptzone II, *Fraktionen 11–16* Hauptzone III und *Fraktionen 17–22* Hauptzone IV.

Hauptzone I (1,62 g) wurde an SiO_2 (18 × 3,5 cm, Hexan/Aceton 9:1) weiter aufgetrennt (*Fraktionen 1.1–1.3*). *Fraktion 1.1* (600 mg) gab mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 19:1 an SiO_2 die *Fraktionen 1.1.1–1.1.3*. Aus *1.1.1* wurden durch Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{i-Pr})_2\text{O}$ 8 mg reines *Plectranthon A* (**1**) erhalten, Aus der Mutterlauge wurden nach Chromatographie (SiO_2 , 7,5 × 1,5 cm, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 5:1:0,01) nochmals 4 mg reines **1** und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{i-Pr})_2\text{O}$ 1,1 mg Gemisch der *Plectranthone C* (**3**) und *D* (**4**) erhalten. *Fraktion 1.1.2* (5,5 mg) lieferte nach präp. DC (SiO_2 , Hexan/Aceton 4:1) und Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{i-Pr})_2\text{O}$ 1,5 mg reines *Plectranthon B* (**2**). *Fraktion 1.1.3* (30 mg) wurde an SiO_2 (15 × 2,2 cm, Toluol/ Et_2O 9:1) in 2 mg *Plectranthon K* (**13**) und 6 mg *Plectranthon F* (**7**) aufgetrennt. *Fraktion 1.2* (223 mg) gab nach wiederholter Chromatographie an SiO_2 mit Hexan/ CH_2Cl_2 1:4 → CH_2Cl_2 und Toluol/ Et_2O 9:1 nochmals 10 mg **7**. *Fraktion 1.3* (587 mg) wurde an SiO_2 (20 × 3,5 cm, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 4:6:1 → 1:5:1) in die *Fraktionen 1.3.1* und *1.3.2* getrennt. *Fraktion 1.3.1* (408 mg) wurde mit RLCC [39] mit Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}/\text{PrOH}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ 6:6:2:5:6 absteigend chromatographiert. Die Farbstoffe enthaltenden Fraktionen gaben 291 mg, die an SiO_2 (12 × 2,2 cm, Hexan/Aceton 2:1) chromatographiert wurden. Aus dem komplexen Gemisch wurden schliesslich durch wiederholte Chromatographie an SiO_2 -Säulen und -Platten 1,1 mg *Plectranthon G* (**8**) und 2 mg *Plectranthon H* (**9**) erhalten. *Fraktion 1.3.2* gab nach Kristallisation 2,2 mg *Plectranthon L* (**14**).

Hauptzone II (800 mg) gab nach Chromatographie (SiO_2 , Hexan/ CH_2Cl_2 1:4 → CH_2Cl_2 → $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 19:1) *Fraktionen 2.1* und *2.2*. Aus *2.1* (9,3 mg) wurden nach DC-Reinigung nochmals 6 mg **7** und aus *2.2* durch mehrfache Chromatographie an SiO_2 (Toluol/ Et_2O 4:1 und Hexan/Aceton 2:1) aus der gelben Hauptbande nach Kristallisation aus Et_2O 6 mg *Plectranthon J* (**11**) erhalten.

Hauptzone III (2,82 g) wurde durch Chromatographie an SiO_2 (26 × 5 cm, Hexan/ CH_2Cl_2 1:4 → $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 7:1) in die *Fraktionen 3.1–3.9* aufgetrennt. Aus *3.1* (55 mg) wurden durch Chromatographie an SiO_2 (15 × 2,2 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 9:1) aus der unpolaren Zone nochmals 1 mg **1** und aus *3.2* (35 mg) durch Nachreinigung an SiO_2 (9 × 1,5 cm, CHCl_3) und Kristallisation aus Aceton/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 4 mg *Plectranthon E* (**6**) erhalten. Aus *3.3* (33 mg) wurden nach präp. DC (Toluol/ Et_2O 4:1) und Kristallisation aus Et_2O 4 mg (*15S*)-*Coleon H* (**21**) erhalten. *Fraktion 3.4* (61 mg) gab nach Kristallisation aus Et_2O nochmals 31 mg **21**. *Fraktion 3.5* (198 mg) wurde an SiO_2 (18 × 3 cm, CH_2Cl_2 → $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 9:1) in die *Fraktionen 3.5.1–3.5.3* aufgetrennt. Aus *3.5.1* (9 mg) wurden durch Kristallisation aus Et_2O erneut 4 mg **21** erhalten. Aus *3.5.2* (39 mg) wurden durch Nachreinigung 3 mg *6β,7α-Dihydroxyroyleanon* (**23**; gelborange Würfelchen), 3 mg **21** und durch Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 14 mg (*15S*)-*2α-Acetoxycoleon C* (**19b**) erhalten. *Fraktion 3.5.3* (138 mg) ergab durch Ausfällung von wachsartigen Begleitstoffen durch Abkühlen einer MeOH-Lsg. und anschliessende erneute Chromatographie (SiO_2 , 15 × 2,2 cm, Toluol/ Et_2O 4:1) und Kristallisation 18 mg **19b**. *Fraktion 3.6* (306 mg) lieferte nach Chromatographie (SiO_2 , 18 × 3 cm, CH_2Cl_2 → $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 9:1) eine weniger polare Fraktion (54 mg) mit **19b** und **21** und 75 mg einer polaren Fraktion, aus der durch Kristallisation aus Aceton/Methylcyclohexan 13 mg *Plectrinon B* (**15**) erhalten wurde. *Fraktion 3.7* (276 mg) wurde mehrfach an SiO_2 mit Hexan/Aceton 5:1 und Toluol/ Et_2O 7:1 chromatographiert. Erhalten wurden nochmals 43 mg Gemisch **19b/21** sowie 68 mg (*16S*)-*Coleon E* (**18b**). *Fraktion 3.8* (1028 mg) liess sich durch Chromatographie an SiO_2 (17 × 3,5 cm, Hexan/Aceton 5:1) in die *Fraktionen 3.8.1–3.8.3* auftrennen. In *3.8.1* (77 mg) wurde erneut ein Gemisch **19b/21** festgestellt. Von *Fraktion 3.8.2* (197 mg) wurden aus

¹⁴⁾ Ausbeuteangaben beziehen sich auf Reinsubstanzen aus 500 g lufttrockenen Blättern und Stengeln.

Aceton (-20°) wachsartige Substanzen ausgefällt, und das Gelöste (100 mg) wurde an SiO_2 ($15 \times 2,2$ cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 19:1) chromatographiert. Die Substanz aus der Hauptzone (39 mg) wurde mit der *Fraktion 3.9* (s. unten) vereinigt. Aus *Fraktion 3.8.3* (612 mg) wurde durch wiederholte Chromatographie an SiO_2 (20×3 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 19:1 \rightarrow 2:1 und $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 97:3) eine Fraktion mittlerer Polarität gewonnen (189 mg), aus der durch Nachreinigung auf DC-Platten ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 4:1) und Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ 10 mg *Plectranthon I* (**10**) erhalten wurden. *Fraktion 3.9* (207 mg) wurde erneut an *Sephadex LH-20* (90 g, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 6:1) chromatographiert und in die *Fractionen 3.9.1–3.9.4* aufgetrennt. Aus *3.9.1* wurde wieder **19b/21** erhalten. *Fraktion 3.9.2* (65 mg) war das Gemisch **20/22a**. *Fraktion 3.9.3* gab nach Trennung durch DC ($\text{Toluol}/\text{AcOEt}$ 7:3) und Kristallisation aus $\text{Aceton}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 3 mg (*15S*)-*Plectrinon A* (**16a**), ein Gemisch **20/22a** und aus der polarsten Zone nach Kristallisation aus $\text{Aceton}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ nochmals 13 mg **16a**.

Hauptzone IV wurde noch nicht untersucht.

b) Zur raschen Gewinnung von (*16S*)-*Coleon E* (**18b**) wurde folgendes, abgekürztes Verfahren gewählt: 500 g getrocknete Blätter bei RT. 30 min mit Et_2O stehen lassen, filtrieren, eindampfen (6,2 g Rückstand), Lsg. in Aceton auf -20° kühlen, abfiltrieren oder zentrifugieren, Lsg. eindampfen (3,0 g Farbhazr). Chromatographie an SiO_2 ($20 \times 5,4$ cm, Hexan/Aceton 5:1 \rightarrow 3:1) gab *Fractionen 1–4* (535 mg; anderweitig verwendet; s. oben), *Fraktion 5* (115 mg) wurde auf *Coleon F* (**18a**) aufgearbeitet (s. oben): 2,5 mg Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$. *Fraktion 6* (194 mg) lieferte nach Chromatographie und Kristallisation aus $\text{Aceton}/\text{Pentan}$ 15 mg **18b**.

2. Charakterisierung der einzelnen Diterpenoide. – 2.1. *Plectranthon A* (**1**). S. [3]. 2.2. 2-O-(*p*-Brombenzoyl)*plectranthon A* (**5**). Zu 2 mg **1** in 1 ml Pyridin wurden 2 mg *p*-Brombenzoyl-chlorid gegeben. Nach 12 h Stehen bei RT., Verdünnen mit Et_2O , Waschen mit H_2O und ges. NaCl -Lsg. und Chromatographie an SiO_2 mit CHCl_3 , ergab Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{i-Pr}_2\text{O})$ 1 mg weinrote Nadeln. Schmp. $166,4\text{--}167,4^\circ$. UV/VIS (Et_2O , qual.): 239 (1,0), 294 (sh, 0,41), 302 (0,43), 379 (0,06). MS: 492 (2, $M^{+\cdot}$, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}^{81}\text{BrO}_4$), 490 (24, $M^{+\cdot}$, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}^{79}\text{BrO}_4$), 488 (24), 449/447 (je 11, $M^{+\cdot}$ – Allyl), 307 (1), 306 (6), 305 (22), 289 (7), 277 (4), 263 (1), 262 (1), 249 (2), 235 (1), 223 (2), 202 (3), 197 (5), 185 (100), 183 (100), *p*-Brombenzoyl $^+$, 157 (14), 155 (14).

2.3. *Plectranthon B* (**2**). S. [3].

2.4. *Plectranthone C* (**3**) und *D* (**4**). S. [3].

2.5. *Plectranthon E* (**6**). Tiefrote Nadeln. Schmp. $131\text{--}133^\circ$ (Zers.). UV/VIS (Et_2O): 237 (sh, 4,71), 244 (4,77), 280 (sh, 4,14), 292 (4,23), 302 (4,23), 339 (3,78), ca. 422 (br. 3,52). ca. 500 (br. 3,57). IR (KBr): 3310, 2930, 1667, 1644, 1629, 1605, 1483, 1422, 1377, 1340, 1249, 1232, 1183, 1105, 912, 872, 850, 823, 755. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, (D_6)Aceton) 6): 2,40 (s, $\text{CH}_3\text{--C}(7)$); 2,66 (s, $\text{CH}_3\text{--C}(8)$); ca. 2,9 (br., OH); 3,31 (*dt*, $^3J = 6,4$, $^4J = 1,5$, $\text{CH}_2(1')$); 4,98, 5,13 (je *dq*, $^3J = 10,0$, $17,1$, $^2J \approx ^4J \approx 1,5$, $\text{CH}_2(3')$); 5,93 (*ddt*, $^3J = 17,1$, $10,0$, $6,4$, $\text{H--C}(2')$); 8,00, 8,47 (*AB*, $^3J = 8,8$, $\text{H--C}(9)$, $\text{H--C}(10)$); 8,97 (s, $\text{H--C}(5)$). MS: 310 (6, $M^{+\cdot} + 2$), 309 (26, $M^{+\cdot} + 1$), 308 (100, $M^{+\cdot}$, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$), 294 (9), 293 (34), 280 (34), 275 (3), 265 (30), 252 (14), 238 (17), 237 (12), 223 (6), 209 (16), 199 (21), 179 (6), 171 (7), 165 (11), 153 (6), 152 (11), 128 (9).

2.6. *Plectranthon F* (**7**). Roter Lack. UV/VIS (Et_2O , qual.): 212 (1,0), 245 (0,45), 324 (0,44), ca. 450 (br. 0,06). IR (KBr): 3370, 2980, 2935, 2875, 1636, 1547, 1372, 1337, 1290, 1250, 1228, 1165, 1081, 1034, 995, 942, 920, 800, 776, 722, 665. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0,97 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,02, 1,08 (je s, $\text{CH}_3(18)$, $\text{CH}_3(19)$); ca. 1,60 (br. *m*, $^2J = 13,6$, $^3J(1\alpha,2\beta) = 3,3$, $\text{H}_\alpha\text{--C}(1)$); ca. 1,70 (br. *m*, $^3J(2\beta,3\alpha) = 11,5$, $^3J(2\beta,1\alpha) = 3,3$, $\text{H}_\beta\text{--C}(2)$); ca. 1,80 (br. *m*, $^3J(2\alpha,3\alpha) = 4,5$, $\text{H}_\alpha\text{--C}(2)$); 2,14 (*t*, $^3J(5\alpha,6) \approx ^4J(5\alpha,7) \approx 3,1$, $\text{H}_\alpha\text{--C}(5)$); 2,90 (*dt*, $^2J = 13,6$, $^3J(1\beta,2\alpha) \approx ^3J(1\beta,2\beta) \approx 3,3$, $\text{H}_\beta\text{--C}(1)$); 3,16 (*AB* von *ABMYZ*, $^2J = 14,3$, $^3J = 6,8$, $^4J \approx 1,7$, $\text{CH}_2(15)$); 3,34 (*dd*, $^3J(3\alpha,2\beta) = 11,5$, $^3J(3\alpha,2\alpha) = 4,5$, $\text{H}_\alpha\text{--C}(3)$); 4,99, 5,09 (*YZ* von *ABMYZ*, $^3J = 10,0$, $17,0$, $^2J \approx ^4J \approx 1,7$, $\text{CH}_2(17)$); 5,82 (*M* von *ABMYZ*, $^3J = 17,0$, $10,0$, $6,8$, $\text{H--C}(16)$); 6,45 (*dd*, $^3J(6,7) = 9,7$, $^4J(6,5\alpha) = 3,1$, $\text{H--C}(6)$); 6,84 (*dd*, $^3J(7,6) = 9,7$, $^4J(7,5\alpha) = 3,0$, $\text{H--C}(7)$); 7,23 (s, $\text{OH--C}(12)$). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): 15,2 (*q*, $\text{C}(20)$); 16,7 (*q*, $\text{C}(19)$); 26,8 (*t*, $\text{C}(15)$); 27,5 (*t*, $\text{C}(2)$); 27,6 (*q*, $\text{C}(18)$); 33,3 (*t*, $\text{C}(1)$); 38,6 (s, $\text{C}(4)$); 39,0 (s, $\text{C}(10)$); 51,6 (*d*, $\text{C}(5)$); 77,9 (*d*, $\text{C}(3)$); 116,0 (*t*, $\text{C}(17)$); 121,7 (*d*, $\text{C}(6)$); 133,9 (*d*, $\text{C}(16)$); 138,6 (*d*, $\text{C}(7)$); 151,7 (s, $\text{C}(12)$); 183,0 (s, $\text{C}(11)$); 185,5 (s, $\text{C}(14)$) 15 . MS: 330 (4, $M^{+\cdot} + 2$), 329 (16, $M^{+\cdot} + 1$), 328, 167463 (67, $M^{+\cdot}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$), 313 (8), 310 (7), 295 (14), 285 (5), 272 (3), 267 (11), 256 (10), 244 (12), 243 (35), 242 (100), 239 (14), 231 (7), 230 (20), 229 (57), 227 (27), 215 (13), 214 (20), 211 (21), 201 (16), 185 (13), 173 (13), 141 (14), 128 (24), 115 (30).

2.7. *Plectranthon G* (**8**). Oranger Lack. UV/VIS (Et_2O , qual.): 211 (1,0), 245 (sh, 0,46), 254 (0,48), 266 (sh, 0,46), 281 (sh, 0,32), 324 (0,38), ca. 440 (br. 0,05). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,00 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,04, 1,11 (je s, $\text{CH}_3(18)$, $\text{CH}_3(19)$); 1,23 (*d*, $^3J = 6,5$, $\text{CH}_3\text{--C}(17)$); 1,98 (s, $\text{AcO--C}(16)$); 2,16 (*X* von *ABX*, $|J_{AX} + J_{BX}| = 6,0$, $\text{H}_\alpha\text{--C}(5)$); 2,67 (*B* von *ABMX*, $^2J = 13,2$, $^3J = 6,5$, $\text{H--C}(15)$); 2,74 (*A* von *ABMX*, $^2J = 13,2$, $^3J = 5,2$,

15) Die Signale von $\text{C}(8)$, $\text{C}(9)$ und $\text{C}(13)$ waren ihrer geringen Intensität wegen (Messung an 13 mg **7**) nicht sichtbar.

H–C(15)); 2,92 (br. d , $^2J = 12,6$, H_{β} –C(1)); 3,37 (dd , $^3J(3\alpha, 2\beta) = 10,7$, $^3J(3\alpha, 2\alpha) = 4,9$, H_{α} –C(3)); 5,10 (M von $ABMX_3$, H–C(16)); 6,50, 6,86 (AB von ABX , $^2J_{AB} = 9,7$, $^3J_{AX} = ^3J_{BX} = 3,0$, H–C(6), H–C(7)); 7,32 (s , OH–C(12)). MS: 389 (0,5, $M^{+} + 1$), 388 (2, M^{+}), 346 (1), 328 (35), 313 (5), 310 (5), 302 (5), 295 (4), 285 (3), 267 (4), 256 (5), 244 (5), 243 (16), 242 (31), 241 (10), 230 (7), 229 (19), 227 (6), 215 (5), 211 (5), 203 (6), 201 (5), 185 (4), 173 (5), 128 (5), 115 (5).

2.8. *Plectranthone H* (9). Gelber Lack, UV/VIS (Et_2O , qual.): 272 (1,0), *ca.* 400 (br. 0,05). IR (CCl_4): 3400, 2930, 2865, 1747, 1740, 1641, 1540, 1379, 1364, 1322, 1245, 1223, 1213, 1148, 1036, 990. 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 1,03 (s , $CH_3(18)$); 1,15 (s , $CH_3(19)$); 1,46 (X von $ABMX$, $^3J(5\alpha, 6\alpha) = 5,5$, $^4J(5\alpha, 7\beta) \approx 1,5$, H_{α} –C(5)); 1,63 (s , $CH_3(20)$); 2,06 (s , AcO –C(6)); 2,68 (B von $ABMX$, $^2J = 22$, $^3J(7\alpha, 6\alpha) = 5,5$, H_{α} –C(7)); 2,79 (dt , $^2J = 13,2$, $^3J = 3,2$, H_{β} –C(1)); 2,89 (A von $ABMX$, $^2J = 22$, $^3J(7\beta, 6\alpha) \approx ^4J(7\beta, 5\alpha) \approx 1,5$, H_{β} –C(7)); 3,19 (br. d , $^3J = 6,5$, $CH_2(15)$); *ca.* 3,20 (dd , teilweise verdeckt, $^3J(3\alpha, 2\beta) = 8,5$, H_{α} –C(3)); 5,06, 5,16 (je dq , $^3J = 10, 17$, $^2J \approx ^4J \approx 1,5$, $CH_2(17)$); 5,76 (M von $ABMX$, $^3J(6\alpha, 7\alpha) = ^3J(6\alpha, 5\alpha) = 5,5$, $^3J(6\alpha, 7\beta) \approx 1,5$, H_{α} –C(6)); 5,86 (ddt , $^3J = 17, 10, 6,5$, H–C(16)); 7,22 (s , OH–C(12)). MS: 388 (3, M^{+}), 328 (37), 313 (4), 310 (3), 295 (7), 285 (4), 271 (4), 267 (5), 256 (5), 244 (7), 243 (15), 242 (39), 230 (11), 229 (26), 227 (11), 215 (6), 214 (8), 211 (8), 201 (6), 199 (5), 185 (4), 173 (4), 128 (5), 115 (6), 109 (6), 105 (6).

2.9. *Plectranthone I* (10). Gelborange Kristalle. Schmp. 173,4–174,0°. UV/VIS (Et_2O): 270 (4,10), *ca.* 400 (br. 2,89). CD (Dioxan, $c = 0,072$ mg/ml, $d = 5$ mm): 245 (–5,7), 261 (0), 278 (+11,5), 314 (0), 422 (–1,2), 560 (0). IR (KBr): 3585, 3530, 3390, 3330, 2950, 2875, 1739, 1726, 1679, 1664, 1647, 1637, 1612, 1386, 1341, 1256, 1151, 1089, 1071, 1036, 965, 955, 924, 771, 714. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 0,98 (s , $CH_3(18)$); 1,14 (s , $CH_3(19)$); *ca.* 1,30 (br. m , $^2J = 13,4$, H_{α} –C(1)¹⁶⁾); *ca.* 1,56 (br. m , teilweise verdeckt, H_{β} –C(2)¹⁶⁾); 1,56 (s , $CH_3(20)$); *ca.* 1,80 (m , H_{α} –C(2), H_{α} –C(5)); 2,03 (s , AcO –C(6)); 2,67 (dt , $^2J = 13,4$, $^3J(1\beta, 2\alpha) = ^3J(1\beta, 2\beta) = 3,6$, H_{β} –C(1)); 3,17 (AB von $ABMYZ$, $^2J = 14,3$, $^3J = 6,8$, $^4J \approx 1,6$, $CH_2(15)$); 3,28 (dd , $^3J(3\alpha, 2\beta) = 10,4$, $^3J(3\alpha, 2\alpha) = 6,0$, H_{α} –C(3)); 4,54 (d , $^3J(7\beta, 6\alpha) = 1,9$, H_{β} –C(7)); 5,02, 5,11 (YZ von $ABMYZ$, $^3J = 9,9$, 17,1, $^2J \approx ^4J \approx 1,6$, $CH_2(17)$); 5,53 (t , $^3J(6\alpha, 5\alpha) = ^3J(6\alpha, 7\beta) = 1,9$, H_{α} –C(6)); 5,82 (M von $ABMYZ$, $^3J = 17,1$, 9,9, 6,8, H–C(16)); 7,18 (s , OH–C(12)). ^{13}C -NMR (20 MHz, $CDCl_3$): 16,9 (q , C(20)); 21,2 (q , C(19)); 26,8 (t , C(15)); 27,2 (t , C(2)); 27,9 (s , C(18)); 26,9 (q , Ac); 36,0 (t , C(1)); 38,4 (s , C(4)); 39,0 (s , C(10)); 47,4 (d , C(5)); 65,4 (d , C(7)); 70,0 (d , C(6)); 77,9 (t , C(3)); 116,4 (t , C(17)); 133,5 (d , C(16)); übrige Signale nicht sichtbar¹⁵⁾. MS: 404 (1, M^{+}), $C_{22}H_{28}O_7$, 362 (1), 347 (1), 344 (20), 329 (6), 311 (7), 287 (7), 269 (6), 259 (9), 258 (17), 257 (15), 255 (6), 247 (5), 246 (17), 245 (18), 234 (10), 242 (11), 230 (10), 229 (13), 217 (11), 213 (6), 199 (5), 128 (8), 115 (10).

2.10. *Plectranthone J* (11). Gelbe Kristalle. S. 'Allylroyleanon' 7a in [17].

2.11. *Plectranthone K* (13). Blassgelber Lack. UV/VIS (Et_2O , qual.): 231 (sh, 0,94), 246 (1,0), 329 (0,22). CD (MeOH, qual., $d = 1$ mm für $\lambda < 300$ nm, $d = 10$ mm für $\lambda > 300$ nm): 245 (+1), 300 (0), *ca.* 340 (–0,05). 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 0,88 (d , $^3J = 6,3$, $CH_3(17)$); 0,95 (s , $CH_3(18)$); 1,16 (dd , $^2J = 4,1$, $^3J = 8,8$, H_{β} –C(16)¹⁷⁾); 1,22 (s , $CH_3(19)$); 1,51 (s , $CH_3(20)$); 2,00 (s , AcO –C(7)); 2,83 (br. d , $^2J = 12,3$, H_{β} –C(1)); 4,33 (m , $w_{1/2} \approx 7$, H_{α} –C(6)); 4,66 (s , H_{β} –C(12)); 5,59 (d , $^3J = 2,4$, H_{β} –C(7)).

2.12. *Plectranthone L* (14). Blassgelbe Kristalle. UV/VIS (Et_2O , qual.): 232 (sh, 0,92), 246 (1,0), *ca.* 320 (sh, 0,06). 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 0,90 (d , $^3J = 6,3$, $CH_3(17)$); 1,16 (dd , $^2J = 4,1$, $^3J = 8,8$, H_{β} –C(16)¹⁷⁾); 1,44 (s , $CH_3(20)$); 1,59 (br. s , CH_3 –C(4)); 1,69 (br. s , CH_3 –C(3)); 1,99, 2,05 (je s , AcO –C(6), AcO –C(7)); 2,61 (m , $w_{1/2} \approx 8$, H_{α} –C(5)); 3,33 (d , $^2J = 14,2$; H_{β} –C(1)); 4,20 (br. d , $^3J = 6$, $w_{1/2} \approx 12$, H–C(2)); 4,68 (s , H_{β} –C(12)); 5,45 (t , $^3J = 2$, H_{α} –C(6)); 5,82 (d , $^3J = 2$, H_{β} –C(7)). MS: M^{+} nicht erkennbar, 386 (1), 371 (1), 344 (3), 343 (6), 328 (1), 326 (5), 311 (10), 308 (8), 297 (5), 293 (23), 283 (5), 265 (9), 255 (5), 251 (4), 249 (3), 241 (3), 237 (3), 223 (3), 215 (3), 199 (3), 197 (3), 187 (4), 183 (9), 178 (3), 165 (5), 155 (4), 152 (4), 141 (4), 139 (4), 128 (6), 115 (6), 111 (6).

2.13. *Plectrinon B* (15). Braunrote Nadeln. Schmp. 194,7–197,4°. UV/VIS (Et_2O): 253 (3,96), 279 (sh, 4,22), 290 (4,30), 306 (sh, 4,16), *ca.* 395 (br. 3,57). CD (Dioxan, $c = 0,073$ mg/ml, $d = 5$ mm): 232 (0), 240 (–7,0), 248 (–4,0), 262 (–10,4), 275 (sh, –6,8), 302 (0), 323 (+8,3), 388 (0), 426 (–1,1), 520 (0). IR (KBr): 3415, 2985, 1641 (sh), 1634, 1580, 1470, 1394, 1355, 1300, 1286, 1266, 1205, 1127, 1077, 982, 920, 880, 864, 760. 1H -NMR (400 MHz, $(D_6)Aceton$): 1,64 (d , $^4J(CH_3, 1\alpha) = 0,7$, $CH_3(20)$); 1,97 (q , $^5J(CH_3, CH_3) = 1$, CH_3 –C(3)); 2,27 (q , $^5J(CH_3, CH_3) = 1$, CH_3 –C(4)); 2,49 (dq , $^2J = 16,6$, $^4J(1\alpha, CH_3) = 0,7$, H_{α} –C(1)); 3,48 (dt , $^3J = 6,2$, $^4J \approx 1,6$, $CH_2(15)$); 4,16 (d , $^2J = 16,6$, H_{β} –C(1)); 4,93, 5,03 (je dq , $^3J = 10,1$, 17,1, $^2J \approx ^4J \approx 1,6$, $CH_2(17)$); 5,94 (ddt , $^3J = 17,1$, 10,1, 6,2, H–C(16)); 6,55 (s , H–C(6)); 13,69 (s , OH–C(14)). 1H -NMR ($CDCl_3$) und MS: s. [17].

2.14. (*16S*)-*Plectrinon A* (16a). Schwarzrote Würfel. Schmp. 187,5–190°. UV/VIS (Et_2O): 254 (3,98), 279 (sh, 4,23), 291,5 (4,34), 310 (sh, 4,16), *ca.* 416 (br. 3,58). CD (Dioxan, $c = 0,06$ mg/ml, $d = 5$ mm): 229 (0), 238 (–9,2),

¹⁶⁾ Zugeordnet durch Doppelresonanzexperimente.

¹⁷⁾ Zugeordnet aufgrund von $^3J_{cis} = 8$ –9 Hz in Cyclopropanen; vgl. $^3J_{trans} = 6$ –7 Hz. H_{β} –C(16) steht in **13** bzw. **14** *trans* zu $CH_3(17)$; s. auch [19].

251 (–1,5), 263 (–5,8), 271 (–5,3), 280 (–5,5), 303 (0), 327 (+4,7), 385 (0), 422 (–1,0), 525 (0). IR (KBr): 3415, 2970, 2935, 1645 (sh), 1640, 1600, 1590, 1453, 1403, 1386, 1319, 1278, 1223, 1129, 1119, 1058, 992, 890, 835, 757. ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)Aceton): 1,25 (*d*, ³*J* = 6,2, CH₃(17)); 1,64 (*d*, ⁴*J*(CH₃, 1α) = 0,7, CH₃(20)); 1,97 (*q*, ⁵*J*(CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(3)); 2,27 (*q*, ⁵*J*(CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(4)); 2,47 (*dq*, ²*J* = 16,5, ⁴*J*(1α, CH₃) = 0,7, H_α–C(1)); 2,85 (*B* von *ABMX*₃, ²*J* = 14,6, ³*J* = 7,2, H–C(15)); 3,01 (*A* von *ABMX*₃, ²*J* = 14,6, ³*J* = 2,4, H–C(15)); 4,18 (*d*, ²*J* = 16,5, H_β–C(1)); 4,27 (*M* von *ABMX*₃, 12 Linien, H–C(16)); 6,55 (*s*, H–C(6)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): s. [17]. MS: 360 (1, M⁺ + 2), 359 (6, M⁺ + 1), 358 (29, M⁺, C₂₀H₂₂O₅), 343 (7), 340 (8), 326 (27), 325 (100, M⁺ – CH₃ – H₂O), 310 (5), 307 (8), 299 (15), 298 (13), 297 (16), 279 (6), 271 (6), 270 (6), 255 (7), 215 (5), 187 (5), 152 (6), 129 (7), 128 (7), 127 (5), 115 (9). Daten für (16R)-Plectrinon A (16b) s. [17]. Schmp. 174–176°.

2.15. (16S)-Coleon E (18b). Schwarzrote Tafeln. Schmp. 165,7–167°. UV/VIS (Et₂O): 217 (sh, 4,06), 279,5 (4,17), ca. 436 (br. 4,13). CD (Dioxan, *c* = 0,026 mg/ml, *d* = 10 mm): 2,13 (+6,8), 222 (0), 232 (sh, –1,4), 269 (–15,4), 289 (–7,7), 304 (–16,3), 346 (0), 426 (br. +9,9), 524 (0). IR (KBr): 3400, 2965, 2925, 1665, 1645, 1576, 1548, 1500, 1451, 1430, 1397, 1357, 1325, 1216, 1066, 915, 846, 656. ¹H-NMR (400 Mz, CDCl₃): 1,28 (*d*, ³*J* = 6,2, CH₃(17)); 1,45 (*d*, ⁴*J*(CH₃, 1α) = 0,7, CH₃(20)); 1,96 (*q*, ⁵*J*(CH₃, CH₃) = 0,8, CH₃–C(3)); 2,14 (*q*, ⁵*J*(CH₃, CH₃) = 0,8, CH₃–C(4)); 2,61 (*dq*, ²*J* = 16,8, ⁴*J*(1α, CH₃) = 0,7, H_α–C(1)); 2,74 (*B* von *ABMX*₃, ²*J* = 15, ³*J* = 7,2, H–C(15)); 2,93 (*A* von *ABMX*₃, ²*J* = 15, ³*J* = 2,3, H–C(15)); 4,08 (*d*, ²*J* = 16,8, H_β–C(1)); 4,26 (*M* von *ABMX*₃, *quint.* *d*-artig, 10 Linien, Linienabstände = 6,5, 2, H–C(16)); 6,63 (*d*, ³*J* = 7,1, H–C(6)); 7,40 (*d*, ³*J* = 7,1, H–C(7)); 7,50 (br. *s*, OH–C(11)). ¹H-NMR (200 MHz, (D₆)Aceton): 1,21 (*d*, ³*J* = 6,2, CH₃(17)); 1,45 (*d*, ⁴*J*(CH₃, 1α) = 0,7, CH₃(20)); 1,94 (br. *s*, *w*_{1/2} = 4, CH₃–C(3)); 2,20 (*q*, ⁵*J*(CH₃, CH₃) = 1, CH₃–C(4)); 2,62 (*dq*, ²*J* = 16,4, ⁴*J*(1α, CH₃) = 0,7, H_α–C(1)); 2,72 (*B* von *ABMX*₃, ²*J* = 14,8, ³*J* = 7,0, H–C(15)); 2,88 (*A* von *ABMX*₃, ²*J* = 14,8, ³*J* = 2,4, H–C(15)); 4,01 (*d*, ²*J* = 16,4, H_β–C(1)); 4,19 (*M* von *ABMX*₃, *quint.* *d*-artig, 10 Linien, Linienabstände = 6,5, 2, H–C(16)); 6,83 (*d*, ³*J* = 7,1, H–C(6)); 7,40 (*d*, ³*J* = 7,1, H–C(7)). MS: wie in [22].

2.16. Daten von (16R)-Coleon E (18c) zum Vergleich [22]. Schmp. 160,5–161,5° (Zers.). CD (Dioxan, *c* = 0,027 mg/ml, *d* = 10 mm): 2,13 (+7,4), 220 (0), 228 (sh, –2,1), 268 (–17,7), 289 (–8,5), 303 (–19,3), 346 (0), 428 (br. +11,2), 527 (0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,29 (*d*, ³*J* = 6,2, CH₃(17)); 1,455 (*d*, ⁴*J*(CH₃, 1α) = 0,7, CH₃(20)); 1,96 (*q*, ⁵*J*(CH₃, CH₃) = 0,8, CH₃–C(3)); 2,14 (*q*, ⁵*J*(CH₃, CH₃) = 0,8, CH₃–C(4)); 2,59 (*dq*, ²*J* = 16,8, ⁴*J*(1α, CH₃) = 0,7, H_α–C(1)); 2,73 (*B* von *ABMX*₃, ²*J* = 15, ³*J* = 7,2, H–C(15)); 2,94 (*A* von *ABMX*₃, ²*J* = 15, ³*J* = 2,2, H–C(15)); 4,07 (*d*, ²*J* = 16,8, H_β–C(1)); 4,25 (*M* von *ABMX*₃, br. *quint.*-artig, Linienabstand ≈ 6, *w*_{1/2} ≈ 4, H–C(15)); 6,63 (*d*, ³*J* = 7,1, H–C(6)); 7,39 (*d*, ³*J* = 7,1, H–C(7)); 7,50 (br. *s*, OH–C(11)); s.a. Fig. 4 sowie Spektren in [22].

2.17. Coleon F (18a). Schwarzrote Nadeln. Schmp. 152,5–154,5° (vgl. den Schmp. von 170–172° in [21]; vermutlich liegen Kristallmodifikationen vor). UV/VIS, CD und ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) identisch mit denjenigen in [21]. IR (KBr): 3400 (br.), 1643, 1630, 1580, 1506, 1441, 1383, 1367, 1320, 1197, 1175, 1024, 998, 922, 856, 803, 708, 647. ¹H-NMR (200 MHz, (D₆)Aceton): 1,46 (*d*, ⁴*J*(CH₃, 1α) = 0,7, CH₃(20)); 1,94 (br. *s*, *w*_{1/2} = 4, CH₃–C(3)); 2,20 (*q*, ⁵*J*(CH₃, CH₃) = 0,9, CH₃–C(4)); 2,62 (br. *d*, ²*J* = 16,6, *w*_{1/2} = 3, H_α–C(1)); 3,35 (*dt*, ³*J* = 6,1, ⁴*J* ≈ 1,6, CH₂(15)); 4,02 (*d*, ²*J* = 16,6, H_β–C(1)); 4,94, 5,04 (je *dq*, ³*J* = 10,1, 17,1, ²*J* ≈ ⁴*J* ≈ 1,6, CH₂(17)); 5,86 (*ddt*, ³*J* = 17,1, 10,1, 6,1, H–C(16)); 6,83, 7,43 (je *d*, ³*J* = 7,4, H–C(6), H–C(7)).

2.18. (15S)-2α-Acetoxycoleon C (19b). Grüngelbe Nadeln. Schmp. 194–196°. UV/VIS (Et₂O): 266 (4,20), 288 (sh, 3,98), 326 (3,78), ca. 396 (br. 3,92). CD (Dioxan, *c* = 0,077 mg/ml, *d* = 5 mm): 236 (–0,6), 245 (0), 268 (+7,9), 275 (+7,4), 280 (+7,6), 294 (0), 302 (–4,5), 336 (0), 380 (–1,6), 450 (0). IR (KBr): 3420, 2965, 1705 (sh), 1696, 1621, 1600, 1454, 1422, 1385, 1364, 1335, 1287, 1218, 1183, 1067, 1040, 967, 911, 815, 750, 665. ¹H-NMR (200 MHz, (D₆)Aceton): 1,32 (*d*, ³*J* = 7,4, CH₃(17)); 1,47 (*s*, CH₃(18)); 1,53 (*s*, CH₃(19)); 1,66 (*s*, CH₃(20)); 1,70 (*dd*, ²*J* = 15,6, ³*J*(β, 2β) = 2,3, H_β–C(3)); 1,97 (*s*, AcO–C(2)); 2,42 (*dd*, ²*J* = 15,6, ³*J*(3α, 2β) = 6,8, H_α–C(3)); 3,74 (*M* von *ABMX*₃, ³*J*_{MX} = 7,4, ³*J*_{AM} = 3,7, ³*J*_{BM} = 1,7, H–C(15))¹⁸; 3,85 (*B* von *ABMX*₃, ²*J* = 10,5, ³*J* = 1,7, H–C(16))¹⁸; 3,96 (*dd*, ²*J* = 14,0, ³*J*(1β, 2β) = 8,5, H_β–C(1)); 4,02 (*A* von *ABMX*₃, ²*J* = 10,5, ³*J* = 3,7, H–C(16))¹⁸; 5,36 (*d'q*, ³*J*(2β, 1α) ≈ ³*J*(2β, 1β) ≈ 8,5, ⁵*J*(2β, 3α) = 6,8, ³*J*(2β, 3β) = 2,3, H_β–C(2)); 13,15 (*s*, OH–C(14)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,36 (*d*, ³*J* = 7,5, CH₃(17)); 1,44 (*s*, CH₃(18)); 1,44 (*dd*, ²*J* = 14,1, ³*J*(1α, 2β) = 8,5, H_α–C(1)); 1,49 (*s*, CH₃(19)); 1,62 (*s*, CH₃(20)); 1,69 (*dd*, ²*J* = 15,8, ³*J*(3β, 2β) = 2,5, H_β–C(3)); 2,00 (*s*, AcO–C(2)); 2,35 (*dd*, ²*J* = 15,8, ³*J*(3α, 2β) = 6,5, H_α–C(3)); 3,85 (*M* von *ABMX*₃, ³*J*_{MX} = 7,5, ³*J*_{AM} = 3,6, ³*J*_{BM} ≈ 1,5, H–C(15)); 3,89 (*dd*, ²*J* = 14,1, ³*J*(1β, 2β) = 8,4, H_β–C(1)); 4,01 (*B* von *ABMX*₃, ²*J* = 10,1, ³*J* ≈ 1,5, H–C(16)); 4,11 (*A* von *ABMX*₃, ²*J* = 10,1, ³*J* = 3,6, H–C(16)); 5,39 (*dddd*, ³*J*(2β, 1α) = 8,5, ³*J*(2β, 1β) = 8,4,

¹⁸) Werte und Interpretation nach Zugabe von D₂O; die chemische Verschiebung der Signale des *ABM*-Teils ist von der Konzentration an D₂O bzw. H₂O in (D₆)Aceton abhängig: D₂O-Zugabe bewirkt diamagnetische Verschiebungen. So liegen H–C(15) und CH₂(16) ohne D₂O bei 3,77 (br. *m*, H₂O in (D₆)Aceton!) und 3,91 bzw. 4,08 ppm (je *dd*).

$^3J(2\beta, 3\alpha) = 6,5$, $^3J(2\beta, 3\beta) = 2,5$, $H_{\beta}-C(2)$; 6,05, 6,96 (je *s*, je OH); 12,96 (*s*, OH–C(14)). MS: 422 (2, $M^{++} + 2$), 421 (7, $M^{++} + 1$), 420 (10, M^{++} , $C_{22}H_{28}O_8$), 402 (2), 360 (14), 345 (43), 342 (13), 327 (100), 326 (9), 324 (10), 313 (15), 312 (14), 311 (8), 304 (8), 301 (11), 300 (11), 299 (21), 286 (14), 285 (14), 283 (11), 281 (7), 275 (17), 273 (29), 271 (9), 269 (8), 261 (6), 259 (7), 257 (7), 245 (7), 217 (9), 201 (7), 165 (7), 128 (10), 115 (12).

2.19. (15S)-Coleon H (21). Gelbe Nadeln (Et₂O) oder orange Würfel (CH₂Cl₂/Hexan). Schmp. 190,5–192,5° (vgl. den Schmp. von 199° in [27]). UV/VIS (Et₂O): 267 (4,09), 288 (3,86), 329 (3,74), ca. 400 (br. 3,91). UV/VIS (MeOH): s. [27]. CD (Dioxan, *c* = 0,109 mg/ml; *d* = 1 mm für $\lambda < 300$ nm, *d* = 5 mm für $\lambda > 300$ nm; gegenüber [27] leicht abweichende Werte): 234 (+1,9), 268 (+12,7), 281 (+10,2), 294 (0), 305 (–7,2), 348 (–1,2), 370 (–2,25), 470 (0). IR (KBr): 3490, 3454, 2980, 2885, 1715, 1624, 1600, 1455, 1423, 1383, 1331, 1292, 1271, 1213, 1177, 1078, 1055, 967, 827, 768; Werte in CHCl₃, s. [27]. ¹H-NMR (200 MHz, (D₆)Aceton)¹⁹⁾: 1,32 (*d*, $^3J = 7,5$, CH₃(17)); 1,42 (*s*, CH₃(18)); 1,54 (*s*, CH₃(19)); 1,75 (*s*, CH₃(20)); 2,11 (*s*, AcO–C(3)); 3,28 (*m*, H _{β} –C(1)); 3,76 (*M* von ABM, $^3J_{MX} = 7,5$, $^3J_{AM} = 3,7$, $^3J_{BM} = 1,6$, H–C(15)); 3,89 (*B* von ABMX₃, $^2J = 10,5$, $^3J = 1,6$, H–C(16)); 4,05 (*A* von ABMX₃, $^2J = 10,5$, $^3J = 3,7$, H–C(16)); 4,78 (*dd*, $^3J(3\alpha, 2\beta) = 7,8$, $^3J(3\alpha, 2\alpha) = 3,8$, H _{α} –C(3)); 13,15 (*s*, OH–C(14)). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, gegenüber [27] verbesserte Messung und teilweise revidierte Zuordnungen): 1,38 (*d*, $^3J = 7,5$, CH₃(17)); 1,41 (*s*, CH₃(18)); 1,52 (*s*, CH₃(19)); 1,72 (*s*, CH₃(20)); 2,14 (*s*, AcO–C(3)); 2,94 (br. OH); 3,17 (*m*, H _{β} –C(1)); 3,85 (*M* von ABM, $^3J_{MX} = 7,5$, $^3J_{AM} = 3,6$, $^3J_{BM} = 1,5$, H–C(15)); 4,00 (*B* von ABMX₃, $^2J = 10,2$, $^3J = 1,5$, H–C(16)); 4,09 (*A* von ABMX₃, $^2J = 10,2$, $^3J = 3,6$, H–C(16)); 4,80 (*dd*, $^3J(3\alpha, 2\beta) = 7,7$, $^3J(3\alpha, 2\alpha) = 3,6$, H _{α} –C(3)); 5,99, 7,20, 10,77 (je *s*, je OH); 12,95 (*s*, OH–C(14)). MS (gegenüber [27] vervollständigte Werte): 421 (2, $M^{++} + 1$), 420 (10, M^{++}), 405 (5), 360 (29), 345 (34), 342 (14), 327 (100), 312 (15), 311 (10), 309 (14), 299 (20), 292 (15), 291 (14), 285 (14), 281 (12), 275 (13), 274 (26), 273 (28), 271 (11), 261 (19), 257 (10), 245 (9), 233 (9), 217 (9), 215 (7), 201 (6), 128 (8), 115 (10).

2.20. (15S)-Coleon I (22a) und (15S)-2 α -Acetoxycoleon D (20) wurden ohne Auftrennung isoliert und mit UV/VIS und ¹H-NMR als Gemisch charakterisiert. Roter Lack, UV/VIS (Et₂O, qual.): 278 (0,89), 325 (1,0), 405 (0,67). ¹H-NMR von 20 (400 MHz, (D₆)Aceton): 1,10 (*s*, CH₃(18)); 1,284 (*d*, $^3J = 7,4$, CH₃(17)); 1,46, 1,47 (je *s*, CH₃(19), CH₃(20)); 2,00 (*s*, AcO–C(2)); 3,22 (*s*, H _{α} –C(5)); 3,61 (*m*, $w_{1/2} \approx 13$, H _{β} –C(1)); ca. 3,74 (*M* von ABMX₃, Linienabstand ≈ 2 , H–C(15)); 3,92 (*B* von ABMX₃, $^2J = 10,7$, $^3J = 2,2$, H–C(16)); 4,10 (*A* von ABMX₃, $^2J = 10,7$, $^3J = 3,7$, H–C(15)); 5,15 (*tt*, $^3J(2\beta, 1\alpha) = ^3J(2\beta, 3\alpha) = 11,9$, $^3J(2\beta, 1\beta) = ^3J(2\beta, 3\beta) = 4,1$, H _{β} –C(2)); 13,63 (*s*, OH–C(14)). ¹H-NMR von 22a (400 MHz, (D₆)Aceton): 1,04 (*s*, CH₃(18)); 1,28 (*d*, $^3J = 7,4$, CH₃(17)); 1,42, 1,44 (je *s*, CH₃(19), CH₃(20)); 2,04 (*s*, AcO–C(3)); 3,31 (*s*, H _{α} –C(5)); 3,49 (br. *d*, $^2J = 11,5$, $w_{1/2} \approx 8$, H _{β} –C(1)); ca. 3,72 (*M* von ABMX₃, Linienabstand $\approx 1,5$, H–C(15)); 3,93 (*B* von ABMX₃, $^2J = 10,6$, $^3J = 1,8$, H–C(15)); 4,09 (*A* von ABMX₃, $^2J = 10,6$, $^3J = 3,7$, H–C(15)); 4,53 (*dd*, $^3J(3\alpha, 2\beta) = 11,1$, $^3J(3\alpha, 2\alpha) = 4,4$, H _{α} –C(3)); 13,55 (*s*, OH–C(14)).

2.21. Isomerisierung der Diosphenole 19b und 21 zu den trans-Diketonen 20 bzw. 22a. Nach [10] wurde bei RT. die MeOH-Lsg. von 19b bzw. 21 (je 2 mg in 1 ml) mit einigen Tropfen wässr. 10% KOH-Lsg. versetzt, geschüttelt und sofort mit verd. H₂SO₄-Lsg. angesäuert, mit Et₂O extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Analyse mit HPLC an LiChrosorb DI 60 7 μ (Säule 250 \times 4,6 mm, belegt mit L-(+)-Weinsäure nach [30]); Hexan/CH₂Cl₂/MeOH 100:100:2, Fluss 2 ml/min, UV-Detektion bei 267 nm erlaubte nach Chromatographie die einwandfreie Zuordnung der Peaks: $k' = 5,5$, (15S)-Coleon H (21); $k' = 7,2$, (15S)-2 α -Acetoxycoleon C (19b); $k' = 9,0$, (15S)-2 α -Acetoxycoleon D (20); $k' = 11,0$, (15S)-Coleon I (22a).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. C. Alder, 'Diterpenoide Drüsenfarbstoffe aus Labiaten', Dissertation, Universität Zürich, 1986.
- [2] C. H. Eugster, *Rad Jugosl. Akad. Znan. Umjet* **1983**, 29, 398.
- [3] A. C. Alder, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1003.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELXTL, an Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, BRD, a) Version 3.0, 1981; b) Version 4.1, 1983.
- [5] R. D. Haworth, G. Sheldrick, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1950.
- [6] M. S. Newman, A. S. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 3023.
- [7] J. M. Schmid, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 2136.
- [8] P. Rüedi, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1116.

¹⁹⁾ Werte ohne Zugabe von D₂O.

- [9] P. Buss, R. Prewo, J. H. Bieri, P. Rüedi, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 456.
- [10] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1899.
- [11] M. Hensch, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1921.
- [12] H. Meier, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 630.
- [13] J. M. Schmid, M. Uchida, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2164.
- [14] F. Yoshizaki, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2754.
- [15] S. Arihara, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 343.
- [16] J. A. Hueso-Rodríguez, M. L. Jimeno, B. Rodríguez, G. Savona, M. Bruno, *Phytochemistry* **1983**, *22*, 2005.
- [17] P. Rüedi, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 972.
- [18] P. Rüedi, J. M. Schmid, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 429.
- [19] M. Moir, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2539.
- [20] A. C. Alder, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1531.
- [21] M. Ribi, A. Chang Sin-Ren, H. P. Küng, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1685.
- [22] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1994.
- [23] P. Rüedi, *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.* **1985**, *8*, 256.
- [24] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1129.
- [25] P. Rüedi, J. M. Schmid, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2181.
- [26] T. Miyase, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 95.
- [27] M. Moir, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2534.
- [28] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1233.
- [29] F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 201.
- [30] R. Schwarzenbach, *J. Chromatogr.* **1980**, *202*, 397; *ibid.* **1985**, *334*, 35.
- [31] F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 209.
- [32] C. H. Eugster, *Ber. Deutsch. Bot. Ges.* **1975**, *88*, 141; C. H. Eugster, in 'Pigments in Plants', Ed. F.-C. Czygan, G. Fischer, Stuttgart, 1980, S. 149.
- [33] R. H. Thomson, 'Naturally Occurring Quinones', Academic Press, London, 1971.
- [34] Fang Chi-nien, Chang Pei-ling, Hsu Tsong-pei, *Acta Chim. Sinica* **1976**, *34*, 197.
- [35] H.-W. Luo, B.-J. Wu, M.-Y. Wu, Z.-G. Yong, M. Niwa, Y. Hirata, *Phytochemistry* **1985**, *24*, 815.
- [36] B. D. Davies, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *47*, 211.
- [37] P. M. Brown, M. Moir, R. H. Thomson, T. J. King, V. Krishnamoorthy, T. R. Seshadri, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1973**, 2721.
- [38] K. Nakanishi, V. P. Gullo, I. Miura, T. R. Govindachari, N. Viswanathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6473.
- [39] Y. Ito, R. L. Bowman, *J. Chromatogr. Sci.* **1970**, *8*, 315; N. B. Mandava, Y. Ito, W. D. Conway, *International Laboratory* **1982**, Nov./Dec., 12; *ibid.* **1983**, March, 30.