

177. Isolierung und Strukturaufklärung von 36 Diterpenoiden aus Trichomen von *Plectranthus edulis* (VATKE) T. T. AYE

von Josef Max Künzle¹⁾, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster*

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

(11. VIII. 87)

Isolation and Structure Elucidation of 36 Diterpenoids from Leaf-Glands of *Plectranthus edulis* (VATKE) T. T. AYE

Analysis of the polar diterpenoids from the yellow glands of the title plant from Kenya and Abyssinia led to the identification of several novel abietanoids. Main compound is the known edulon A (40), a 5(4→3) *abeo*-abietane. Minor compounds include 6 different royleanones, 15 spirocoleons, 3 vinylogous quinones, 8 acylhydroquinones (as their 6,7-dioxo compounds or the tautomeric diosphenols), 2 naphthaquinones (as the 1,10-*seco*-abietanoids), and deacetyledulon A. The known coleon-A-lactone (37) now has also been found in *Plectranthus edulis*. The intermediacy of the γ -enollactol 44 combined with a leaving group on C(3) is postulated to explain the biogenesis of the unusual 4*H*-5-oxaaceanthrylen skeleton of edulon A.

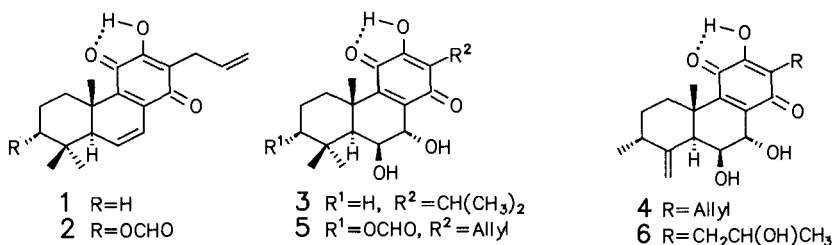
1. Einleitung. – Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung unserer seit längerem laufenden Untersuchungen über die abietanoiden Drüsenfarbstoffe von tropischen Labiaten des Subtribus *Plectranthinae*²⁾. Die im Titel genannte Pflanze³⁾ besitzt vor allem auf der Blattunterseite viele kleine, kugelige, aus 4–6 Segmenten zusammengesetzte gelbe Drüsen, welche sich beim Trocknen allmählich bräunlich-hellrot verfärben. Zwei vorangehende Untersuchungen beschäftigten sich mit der Struktur von Edulon A, dem roten Hauptfarbstoff [3][5]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die eingehende Analyse der NebenkompONENTEN. Die ausserordentlich komplexe Zusammensetzung erforderte eine aufwendige Trennarbeit mit Säulenchromatographie an *Sephadex LH-20* und Kieselgel sowie präparativer HPLC (s. *Schema 2* im *Exper. Teil*). Aufgefunden wurden modifizierte Royleanone, Spirocoleone, vinyloge Chinone, 6,7-Dioxochinone und ihre Diosphenole, Naphthochinone sowie 4*H*-5-Oxaaceanthrylen-Derivate. Die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen und die Strukturherleitungen erfolgen geordnet nach diesen Stoffgruppen.

¹⁾ Aus der Dissertation [1].

²⁾ Vorangehende Arbeiten [2] [3].

³⁾ Erstmals von *Vatke* mit Material aus Abessinien als *Coleus edulis* beschrieben [4]. Das für die Untersuchungen in [3] [5] verwendete Pflanzengut stammte aus Stecklingen der *Royal Botanical Gardens*, Kew, England, erhalten 1975 und vermehrt im Freien in der Nähe von Zürich. Der Originalstandort befindet sich südlich der *Mt. Kenya Castle Forest Station* (*Gillett and Matthew* 19109 (1970)). Für die vorliegende Untersuchung dienten Pflanzen der Ernten 1978/1979. Später erhielten wir von Dr. *J. Kahurananga* (Addis Abeba, Äthiopien) eine Sendung von *P. edulis* aus der Nähe von Addis Abeba. Die Drüsen waren gleichartig wie bei den kenyanischen Pflanzen und enthielten als Hauptfarbstoff ebenfalls Edulon A [3] [5].

2. Strukturen der isolierten Verbindungen. – 2.1. *Royleanone*. *Royleanon 1*. Rote Nadelbüschel aus (i-Pr)₂O/Hexan. Nach UV/VIS- und IR-Spektren gehört diese Verbindung dem 6,7-Didehydroroyleanon-Typus an⁴⁾. Aufgrund der ¹H-NMR-, CD- und Massenspektren ist die Verbindung identisch mit Lanugon A von Schmid *et al.* [6]. Somit hat **1** die Struktur des (4*b*S,8*a*S)-4*b*,5,6,7,8,8*a*-Hexahydro-3-hydroxy-4*b*,8,8-trimethyl-2-(2-propenyl)phenanthren-1,4-dions.



Royleanon 2. Leuchtend rote Prismen aus (i-Pr)₂O/Hexan. Die Spektren zeigen eine fast vollständige Übereinstimmung mit denjenigen von **1**. *Royleanon 2* besitzt die neue Struktur des (4*b*S,7*R*,8*a*R)-7-Formyloxy-4*b*,5,6,7,8,8*a*-hexahydro-3-hydroxy-4*b*,8,8-trimethyl-2-(2-propenyl)phenanthren-1,4-dions.

Das MS (M^+ 356, 7%) von **2** ergibt die Summenformel C₂₁H₂₄O₅. Daraus und aus einer zusätzlichen Esterbande im IR bei 1720 cm⁻¹ kann auf eine Formyloxy-Verbindung geschlossen werden. Das ¹H-NMR zeigt das Vorliegen von 3 CH₃-Gruppen, einer (2-Propenyl)-Gruppe und eines ABX-Systems. Dieses ordnen wir H-C(5), H-C(6) und H-C(7) zu⁴⁾. Die Formyloxy-Gruppe muss unter der Annahme eines normalen Abietan-Gerüsts somit am Ring A stehen. Aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebung und Multiplizität von H_β-C(1) (2,71 ppm (br. d, ²J = 12, w_{1/2} ≈ 20 Hz)) kommen C(1) und C(2) als Substitutionsort nicht in Frage. Aus der Lage und der Halbwertsbreite des Signals bei 4,86 ppm (br. s, w_{1/2} ≈ 6 Hz, H_β-C(3)) ergibt sich die 3*α*-Stellung der Formyloxy-Gruppe⁵⁾.

Royleanon 3. Dunkelgelbe Kristalle aus CCl₄ mit charakteristischer, augenblicklicher Violett-färbung mit NH₃-Dampf auf DC-Platten. Aufgrund der MS, CD- und ¹H-NMR-Spektren ist die Verbindung identisch mit dem in [2] [8] [10–12] beschriebenen 6*β*,7*α*-Dihydroxyroyleanon, systematisch als (4*b*S,8*a*S,9*S*,10*S*)-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-Octahydro-3,9,10-trihydroxy-4*b*,8,8-trimethyl-2-(1-methylethyl)phenanthren-1,4-dion (**3**) zu bezeichnen.

Royleanon 4. Gelber Lack. Wir weisen *Royleanon 4* die bisher nicht beschriebene Struktur des (4*b*S,7*R*,8*a*S,9*S*,10*S*)-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-Octahydro-3,9,10-trihydroxy-4*b*,7-dimethyl-8-methyliden-2-(2-propenyl)phenanthren-1,4-dions zu.

Aus dem MS (M^+ 344, 100%) von **4** folgt die Molekularformel C₂₀H₂₄O₅. Das ¹H-NMR zeigt weiter die Anwesenheit einer (2-Propenyl)-Gruppe, einer exocyclischen Methyliden-Gruppe (4,90 und 5,03 ppm (je br. s, w_{1/2} ≈ 5 bzw. 5,5 Hz)) und einer sekundären CH₃-Gruppe (1,09 ppm (d, ³J = 7,2 Hz)), typisch für 18(4→3)abeo-Strukturen. Die Stellung der exocyclischen Methyliden-Gruppe an C(4) ergibt sich aus der Allyl-Kopplung mit H-C(5) und aus der Abschirmung von C(20) (um ca. 0,3 ppm nach 1,32 ppm, vgl. [13]⁵⁾). Die chemische Verschiebung von 2,62 ppm für H-C(3) sowie ein Δ*δ* der exocyclischen Methyliden-Protonen von 0,13 ppm weisen der CH₃-Gruppe nach [7] die α-Stellung zu. *Royleanon 4* trägt weiter an C(6) eine β-ständige und an C(7) eine

⁴⁾ Abietan-Numerierung.

⁵⁾ Argumente zusammengefasst in [7–9].

α -ständige OH-Gruppe: Nach Aufheben der Kopplungen zu den OH-Protonen durch H/D-Austausch erscheint H_{α} -C(6) bei 4,33 ppm (br. s, $w_{1/2} \approx 5$ Hz) und H_{β} -C(7) bei 4,62 ppm ($d, {}^3J \approx 2$ Hz), vgl. [11]. Die CD-Kurve von **4** ist qualitativ in Übereinstimmung mit derjenigen von **6a** in [7] und von **8a** in [11]. Daraus schliessen wir auf das Vorliegen einer normalen Abietan-Konfiguration.

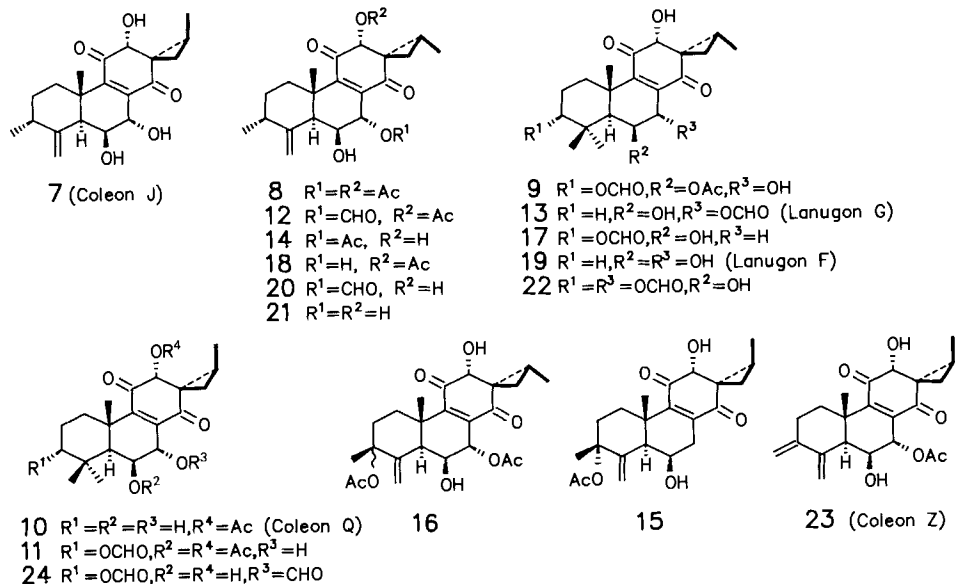
Royleanon 5. Gelbe Kristalle aus $CH_2Cl_2/(i-Pr)_2O/Hexan$ mit typischen Farbreaktionen und UV/VIS-Spektren. Gegenüber **4** zeigen sich nur Unterschiede im Substitutionsmuster des Rings A. Royleanon **5** besitzt die Struktur eines (4*b*S,7*R*,8*a*R,9*S*,10*S*)-7-Formyloxy-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-octahydro-3,9,10-trihydroxy-4*b*,8,8-trimethyl-2-(2-propenyl)phenanthren-1,4-dions. Die Verbindung ist neu.

Das MS (M^{++} 390, 15%) von **5** ergibt die Summenformel $C_{21}H_{26}O_7$. Das 1H -NMR zeigt das Vorliegen von 3 CH_3 -Gruppen ($CH_3(20)$ bei 1,62 ppm, 2 CH_3 an C(4) bei 1,03 und 1,34 ppm⁶⁾). Wie bei **2** finden wir an C(3) eine α -ständige Formyloxy-Gruppe (4,84 ppm (br. s, $w_{1/2} \approx 7$ Hz, H_{β} -C(3)); vgl. [9]).

Royleanon 6. Gelber Lack mit charakteristischen UV/VIS-, CD- und IR-Spektren und Farbreaktionen. Wir formulieren für **6** die Struktur⁶⁾ des (2'*z*,4*b*S,7*R*,8*a*S,9*S*,10*S*)-4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-Octahydro-3,9,10-trihydroxy-2-(2'-hydroxypropyl)-4*b*,7-dimethyl-8-methylidenphenanthren-1,4-dions. Die Verbindung ist neu.

Das 1H -NMR von **6** ist praktisch identisch mit jenem von **4**. Unterschiede zeigen sich in den Signalen der Seitenkette: Anstelle einer (2-Propenyl)-Gruppe finden wir die Signale für eine (2'-Hydroxypropyl)-Gruppe bei 1,24 ppm ($d, {}^3J = 6,1$ Hz, $CH_3(17)$), 4,03 ppm (q -ähnliches m , $H-C(16)$) und 2,63 ppm (br. s. $CH_2(15)$, überlagert von H_{β} -C(3) und H_{α} -C(5)⁴⁾).

2.2. **Spirocoleone. Spirocoleon 8.** Blassgelbe Kristalle aus $CH_2Cl_2/(i-Pr)_2O/Hexan$. Nach 1H -NMR Spektren liegt eine neue Spiroabietan-Verbindung vor. Die weitgehende Übereinstimmung der Daten mit denen von Coleon J (**7**) [13] lässt auf ein analoges



⁶⁾ Die Konfiguration an C(2') muss vorläufig offen bleiben. Aus biogenetischen Gründen (s. Kap. 3) bevorzugen wir die (S)-Chiralität für C(2').

Grundgerüst schliessen. Wir formulieren für **8** die neue Struktur eines (2R,2'S,3'R,4'bS,7'R,8'aS,9'S,10'S)-3',10'-Diacetoxy-4'b,5',6',7',8',8'a,9',10'-octahydro-9'-hydroxy-2,4'b,7'-trimethyl-8'-methylidenspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3'H)-dions.

Aus dem MS (M^{+} 430, < 1%) von **8** folgt die Molekularformel $C_{24}H_{30}O_7$. Daraus und aus dem 1H -NMR ergibt sich, dass es sich um ein 7,12-O-Diacetylcoleon-J-Derivat handeln muss: die Signale der beiden AcO-Gruppen erscheinen bei 2,00 und 2,16 ppm, die entsprechenden Signale von H_{β} -C(7) bei 5,70 ppm (d , $^3J = 1,6$) und H_{β} -C(12) bei 5,63 ppm (s)⁴); vgl. [13]. Für die relative Konfiguration an C(12), C(13) und C(15) sind die chemischen Verschiebungen von H_{β} -C(12) und CH_2 (17) wichtig; vgl. ausführliche Begründung in [14]. Die (12R,13S,15R)-Chiralität ergibt sich aus dem Verlauf der CD-Kurve, vgl. [14].

Spirocoleon 9. Crèmefarbene Nadelchen aus $CH_2Cl_2/(i-Pr)_2O$ /Hexan. Nach Spektren liegt eine Spiroabietan-Verbindung mit (12R,13S,15R)-Chiralität⁴) in der Spiro-Teilstruktur vor, verwandt mit Lanugon F (**19**, s. unten). Unterschiede betreffen das Oxydationsmuster. Wir ordnen dieser neuen Verbindung die Struktur des (2R,2'S,3'R,4'bS,7'R,8'aR,9'S,10'S)-9'-Acetoxy-7'-formyloxy-4'b,5',6',7',8',8'a,9',10'-octahydro-3',10'-dihydroxy-2,4'b,8',8'-tetramethylspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3'H)-dions (**9**) zu.

Aufgrund des 1H -NMR-Spektrums können die O-Acyl-Gruppen (IR: 1720 cm^{-1}) wie folgt zugeordnet werden: eine α -Formyloxy-Gruppe an C(3)⁴) (4,83 ppm (br. s, $w_{1/2} \approx 7\text{ Hz}$, H_{β} -C(3)); 8,08 ppm (s , HCOO-C(3)); vgl. **2**) sowie eine β -AcO-Gruppe an C(6)⁴) (5,45 ppm (br. s, $w_{1/2} \approx 4\text{ Hz}$, H_{α} -C(6)); 2,05 ppm (s , AcO-C(6)).

Spirocoleon 11. Die Verbindung lässt sich aus $CH_2Cl_2/(i-Pr)_2O$ /Hexan entweder in gelblichen Drusen oder in leicht rosa schimmernden Plättchen erhalten. Aufgrund der UV-, IR-, CD- und 1H -NMR-Spektren handelt es sich um eine neuartige Spiroabietan-Verbindung des Coleon-Q-Typs [15] mit (12R,13S,15S)-konfigurierter Spiro-Teilstruktur⁴). Für **11** ergibt sich die Struktur des (2S,2'S,3'R,4'bS,7'R,8'aR,9'S,10'S)-3',9'-Diacetoxy-7'-formyloxy-4'b,5',6',7',8',8'a,9',10'-octahydro-10'-hydroxy-2,4'b,8',8'-tetramethylspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3'H)-dions.

Gegenüber Coleon Q (**10**) sind folgende Unterschiede im 1H -NMR von **11** erkennbar: α -Formyloxy-Gruppe an C(3) (H_{β} -C(3) bei 4,84 ppm (br. s, $w_{1/2} \approx 8\text{ Hz}$)⁵) und eine β -AcO-Gruppe an C(6) (H_{α} bei 5,41 ppm (s)).

Spirocoleon 12. Gelber Lack mit Spektren, die weitgehend mit jenen von Spirocoleon **8** identisch sind. Dem neuen Spirocoleon **12** ordnen wir die Struktur des (2R,2'S,3'R,4'bS,7'R,8'aS,9'S,10'S)-3'-Acetoxy-10'-formyloxy-4'b,5',6',7',8',8'a,9',10'-octahydro-9'-hydroxy-2,4'b,7'-trimethyl-8'-methylidenspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3'H)-dions zu.

Im 1H -NMR von **12** ist gegenüber **8** nur eine AcO-Gruppe (2,15 ppm (s , α -AcO-C(12)⁴)) und neu eine Formyloxy-Gruppe zu erkennen (8,03 ppm (d , $^4J = 0,9\text{ Hz}$, α -HCOO-C(7)); 5,81 ppm (br. s, H_{β} -C(7))). C(6) ist β -hydroxyliert (4,22 ppm, br. s, $w_{1/2} \approx 7\text{ Hz}$, H_{α} -C(6)).

Spirocoleon 13. Diese Verbindung erweist sich aufgrund ihrer Spektren als identisch mit dem aus *Plectranthus lanuginosus* isolierten Lanugon G (**13**) [6]⁷).

Spirocoleon 14. Amorphes, bräunliches Pulver; enthält nach UV/VIS- und IR-Spektren eine Spiro-Teilstruktur. Die (12S,13S,15R)-Konfiguration folgt aus dem 1H -NMR und dem Verlauf der CD-Kurve, vgl. [14]. Dem Spirocoleon **14** kommt die neue Struktur des (2R,2'S,3'R,4'bS,7'R,8'aS,9'S,10'S)-10'-Acetoxy-4'b,5',6',7',8',8'a,9',10'-octahydro-

⁷) Bestätigt durch HPL-Cochromatographie.

dro-3',9'-dihydroxy-2,4'b,7'-trimethyl-8'-methylidenspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3'H)-dions zu.

Ring A von **14** hat eine 18(4→3)*abeo*-Struktur wie **8** und **12**. Wie in **8** sitzt an C(7)⁴) eine α -AcO-Gruppe (1,98 ppm (*s*, AcO-C(7)); 5,69 ppm (*d*, ³*J* = 2,2 Hz, H _{β} -C(7)); OH-C(12) ist dagegen nicht verestert (4,65 ppm (nach D₂O-Zugabe *s*, H _{β} -C(12))).

Spirocoleon 16. Gelber, sehr instabiler Lack. Aus Spektren lässt sich die (12*R*,13*S*,15*R*)-Chiralität⁴) der Spiro-Teilstruktur ableiten. Dieser Verbindung schreiben wir die Konstitution des (2*R*,2'*S*,3'*R*,4'*bS*,7 ξ ,8'*aR*,9'*S*,10'*S*)-7',10'-Diacetoxy-4'*b*,5',6',7',8',8'*a*,9',10'-octahydro-3',9'-dihydroxy-2,4'b,7'-trimethyl-8'-methylidenspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3'H)-dions (**16**) zu.

C(6) und C(12) von **16** sind hydroxyliert: H _{α} -C(6) bei 4,20 ppm (br. *s*, w_{1/2} ≈ 6,5 Hz), H _{β} -C(12) bei 4,65 ppm (nach D₂O-Austausch *s*). C(7) ist α -acetoxyliert (5,70 ppm (*d*, ³*J* = 2,2 Hz, H _{β} -C(7)); 1,98 ppm (*s*, α -AcO-C(7))). Wie beim Coleon-N-Derivat **15**⁸) sitzt an C(3) eine AcO- und eine CH₃-Gruppe (2,08 und 1,61 ppm, je *s*)⁹). Die Differenz $\Delta\delta$ = 0,13 ppm der chemischen Verschiebung von H _{α} -C(5) in **16** (bei 2,40 ppm) und in **15** (bei 2,27 ppm) muss wohl eher auf die fehlende O-Substitution an C(7) in **15**, denn auf die umgekehrte Konfiguration an C(3) zurückgeführt werden. Da aber von **15** kein CD-Spektrum vorliegt, muss die Konfiguration an C(3) von **16** offen bleiben.

Spirocoleon 17. Graustichige Drusen aus CH₂Cl₂/(i-Pr)₂O. Nach Spektren handelt es sich um ein Spirocoleon mit (12*R*,13*S*,15*R*)-Chiralität. Das ¹H-NMR lässt auf eine Verbindung des Lanugon-F-Typs schliessen [6]. Diese neue Verbindung ist als (2*R*,2'*S*,3'*R*,4'*bS*,7'*R*,8'*aR*,9'*S*)-7'-Formyloxy-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)-dion (**17**) zu bezeichnen.

Wie bei **9** ist C(3) von **17** α -O-formyliert (HCOO-C(3) bei 8,07 ppm als *s*, H _{β} -C(3) bei 4,79 ppm als br. *s*, w_{1/2} ≈ 7 Hz)³). OH-C(6) ist dagegen nicht verestert (H _{α} -C(6) bei 4,57 ppm als br. *s*, w_{1/2} ≈ 8 Hz). Wie in **15** ist C(7) von **17** nicht oxygeniert (2,64 ppm (br. *s*, w_{1/2} ≈ 6 Hz, CH₂(7)); vgl. [16]).

Spirocoleon 18. Gelbliches, amorphes Pulver, dessen Spektren weitgehend identisch mit jenen von **8**, **12** und **14** sind. Dieses neue Spirocoleon hat die Struktur des (2*R*,2'*S*,3'*R*,4'*bS*,7'*R*,8'*aS*,9'*S*,10'*S*)-3'-Acetoxy-4'*b*,5',6',7',8',8'*a*,9',10'-octahydro-9',10'-dihydroxy-2,4'b,7'-trimethyl-8'-methylidenspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3'H)-dions (**18**).

Das MS (*M*⁺ 388, 2%) von **18** ergibt die Summenformel C₂₂H₂₈O₆. Aus dem ¹H-NMR folgt zusätzlich, dass nur 1 AcO-Gruppe vorkommt. Sie ist α -ständig an C(12)⁴) gebunden (2,15 ppm (AcO-C(12)); 5,67 ppm (*s*, H _{β} -C(12)), während OH-C(7) nicht verestert ist (4,55 ppm (nach D₂O-Zugabe *d*, ³*J* = 2 Hz, H _{β} -C(7))).

Spirocoleon 19. Aufgrund der Spektren erweist sich **19** als identisch mit dem aus *Plectranthus lanuginosus* isolierten Lanugon F (**19**) [6]⁷).

Spirocoleon 20. Crèmefarbene Nadelchen aus (i-Pr)₂O/Hexan. Diese Verbindung besitzt die Struktur des (2*R*,2'*S*,3'*R*,4'*bS*,7'*R*,8'*aS*,9'*S*,10'*S*)-10'-Formyloxy-4'*b*,5',6',7',8',8'*a*,9',10'-octahydro-3',9'-dihydroxy-2,4'b,7'-trimethyl-8'-methylidenspiro[cyclopropan-1,2'(1'H)-phenanthren]-1',4'(3'H)-dions (**20**).

Spirocoleon **20** ist in spektroskopischer Hinsicht praktisch identisch mit **14**, jedoch ist im ¹H-NMR an C(7)⁴) statt einer AcO- eine HCOO-Gruppe zu erkennen: 8,01 ppm (*d*, ⁴*J* ≈ 1 Hz) für HCOO-C(7) sowie 5,81 ppm (*m* mit Feinstruktur, w_{1/2} ≈ 5 Hz) für H _{β} -C(7).

⁸) In [16] Verbindung **6b**.

⁹) Aus biogenetischen Überlegungen sowie durch Vergleich mit **15** nehmen wir an, dass die CH₃-Gruppe die β -Konfiguration einnimmt (vgl. [16] und darin zit. Lit.).

Spirocoleon 21. Gelblicher Lack, bei dem es sich aufgrund der Spektren um eine neue 18(4→3)*abeo*-Verbindung mit derselben Chiralität in der Spiro-Teilstruktur wie in **8**, **12**, **14**, **18** und **20** handelt. Sie besitzt die Struktur des (2*R*,2'*S*,3'*R*,4'*bS*,7'*R*,8'*aS*,9'*S*,10'*S*)-4'*b*,5',6',7',8',8'*a*,9',10'-Octahydro-3',9',10'-trihydroxy-2,4'*b*,7'-trimethyl-8'-methyliden-spiro[cyclopropan-1,2'-(1'*H*)-phenanthren]-1',4' (3'*H*)-dions (**21**)¹⁰.

Aus dem MS (M^+ 346, 5%) von **21** ergibt sich die Molekularformel $C_{20}H_{26}O_5$. Folglich ist keine der O-Funktionen verestert. Dies deckt sich mit den Signalen im 1H -NMR: H_α -C(6)⁴ bei 4,33 ppm (nach D_2O -Zugabe als *t*', $^3J \approx 1,4$ Hz), H_β -C(7) bei 4,53 ppm (nach D_2O -Zugabe als *d*', $^3J \approx 1,8$ Hz) und H_β -C(12) bei 4,64 ppm (nach D_2O -Zugabe als *s*).

Spirocoleon 22. Gelblicher Lack mit ähnlichen Spektren wie **17** und **19** sowie den anderen Lanugon-F-Derivaten **9** und **13**. Dieser neuen Verbindung wird die Struktur des (2*R*,2'*S*,3'*R*,4'*bS*,7'*R*,8'*aR*,9'*S*,10'*S*)-7',10'-Bis(formyloxy)-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 (**22**) zugeordnet.

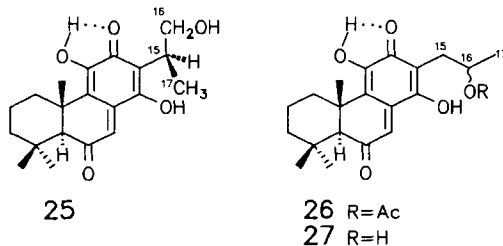
Im Vergleich zu **17** handelt es sich bei **22** nicht um eine 7-Desoxy-Verbindung⁴), sondern um eine 7-Formyloxy-Verbindung: HCOO-C(7) bei 8,01 ppm (*d*, $^4J = 0,9$ Hz) und H_β -C(7) bei 5,72 ppm (br. *s*, $w_{1/2} \approx 5$ Hz). Daneben sind wie in **9** und **17** die Signale der 3 α -Formyloxy-Gruppe zu erkennen: HCOO-C(3) bei 8,09 ppm und H_β -C(3) bei 4,82 ppm (br. *s*, $w_{1/2} \approx 6,5$ Hz).

Spirocoleon 23. Aufgrund ihrer spektroskopischen Daten erweist sich die Verbindung als identisch mit dem aus *Solenostemon sylvaticus* und *Coleus garckeanus* isolierten Coleon Z (**23**), vgl. [16].

Spirocoleon 24. Farblose Nadelchen aus $CH_2Cl_2/(i-Pr)_2O$ /Hexan, nach UV/VIS- und IR-Spektren ein Spirocoleon. Aus dem 1H -NMR und dem Verlauf der CD-Kurve ergibt sich die (12*R*,13*S*,15*S*)-Chiralität⁴) wie bei **11**, einem Vertreter des Coleon-Q-Typus⁷, vgl. auch [15]. Dieser bisher nicht isolierten Verbindung kommt die Struktur des (2*S*,2'*S*,3'*R*,4'*bS*,7'*R*,8'*aR*,9',10'*S*)-7',10'-Bis(formyloxy)-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 (**24**) zu.

OH-C(12) von **24** ist im Gegensatz zu **11** nicht verestert: H_β -C(12) bei 4,09 ppm (nach D_2O -Zugabe *s*). Wie in den Verbindungen **9**, **11**, **17** und **22** findet man im 1H -NMR die charakteristischen Signale für eine 3 α -Formyloxy-Gruppe: HCOO-C(3) bei 8,08 ppm und H_β -C(3) bei 4,82 ppm (br. *s*, $w_{1/2} \approx 7$ Hz)⁵). Zusätzlich ist auch C(7) α -ständig HCOO-substituiert: HCOO-C(7) bei 8,03 ppm (*d*, $^4J = 1,1$ Hz) und H_β -C(7) bei 5,71 ppm (br. *s*, $w_{1/2} \approx 4$ Hz). Die β -Hydroxylierung von C(6) folgt aus dem Signal bei 4,26 ppm (br. *s*, $w_{1/2} \approx 8$ Hz, H_α -C(6)).

2.3. *Vinyloge Chinone. Vinyloges Chinon 25.* Die feinen, gelb-orangen Nadelchen erweisen sich als identisch (UV/VIS-, IR-, CD-, 1H -NMR-Spektren, MS und Mischschmp.) mit dem aus *Plectranthus lanuginosus* isolierten (15*S*)-Lanugon O (**25**) [6].



¹⁰) Andere Bezeichnung: 15-Epicoleon J (vgl. [13]).

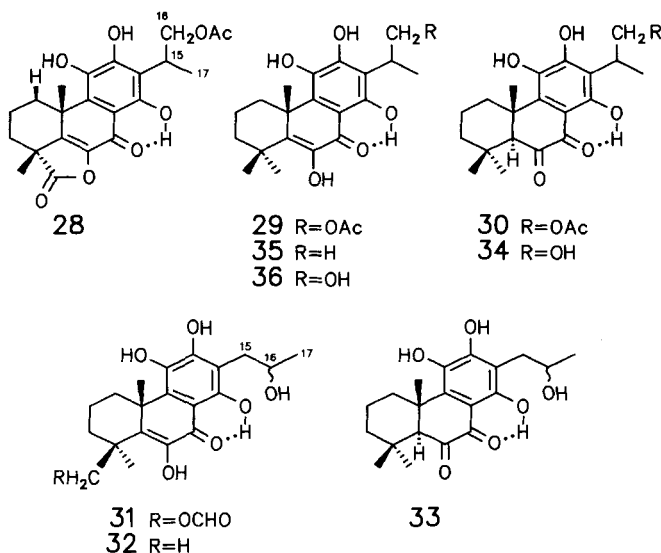
Vinyloges Chinon 26. Der dunkelgelbe Lack ist ziemlich labil. Das UV/VIS-Spektrum und der Verlauf der CD-Kurve sind praktisch identisch mit jenen von Lanugon O (**25**) [6]. Die Verbindung besitzt die neue Konstitution⁶⁾ des (*4bS,8aS*)-2-(2-Acetoxypropyl)-4*b,5,6,7,8,8a*-hexahydro-1,4-dihydroxy-4*b,8,8*-trimethylphenanthren-3,9-dions (**26**).

Im ¹H-NMR fallen die Signale einer (2-Acetoxypropyl)-Gruppe auf: 2,53, 2,99 ppm (*AB* von *ABM* ²*J* = 14,4, ³*J* ≈ 8, 3 Hz, CH₂(15⁶⁾), ca. 4,5 ppm (*M* von *ABM*, H–C(16)) und 1,30 ppm (*d*, ³*J* = 7,4 Hz, CH₃(17)¹¹). Die restlichen Signale sind weniger beeinflusst: H_α–C(5) bei 2,56 ppm (in **25** bei 2,63 ppm) und H–C(7) bei 6,82 ppm (in **25** bei 6,69 ppm).

Vinyloges Chinon 27. Der gelbe Lack ist ähnlich instabil wie **26** und kann nicht kristallin erhalten werden. Es handelt sich bei dieser bisher nicht beschriebenen Verbindung um das Desacetyl-Derivat von **26**, dem wir die Konstitution⁶⁾ des (*2'ξ,4bS,8aS*)-4*b,5,6,7,8,8a*-Hexahydro-1,4-dihydroxy-2-(2'-hydroxypropyl)-4*b,8,8*-trimethylphenanthren-3,9-dions (**27**) zuschreiben.

Das UV/VIS-Spektrum von **27** ist praktisch identisch mit jenem von **26**, im Kurvenverlauf des CD-Spektrums sind die Maxima aber bis zu 10 nm langwellig verschoben. Das MS (*M*⁺ 346, 80%) liefert die Summenformel C₂₀H₂₆O₅, was auf eine unveresterte Verbindung hinweist. Im ¹H-NMR fehlt denn auch im Vergleich zu **26** das Signal der AcO-Gruppe. Die Signale der Seitenkette erscheinen entsprechend verändert bei ca. 2,8 ppm (*m*, CH₂(15)), ca. 4,2 ppm (*m*, H–C(16)) und 1,25 ppm (*d*, ³*J* = 6,1 Hz, CH₃(17)).

2.4. *Acyhydrochinone. Acylhydrochinon 28.* Gelber Lack, bei dem nach den UV/VIS-Spektren ein Acylhydrochinon-Chromophor des Diosphenol-Typs (vgl. [17]) vorliegt. Wir formulieren für **28** die neuartige Konstitution des (*2'ξ,3aR,10bR*)-8-(2'-Acetoxy-1-methylethyl)-3,3*a*-dihydro-7,9,10-trihydroxy-3*a,10b*-dimethyl-1*H*-5-oxaacephenanthrylen-4(2*H*), 6(10*bH*)-dions (= (*2'ξ,3aR,10bR*)-8-(2'-Acetoxy-1'-methylethyl)-3,3*a*-dihydro-7,9,10-trihydroxy-3*a,10b*-dimethyl-1*H*-phenanthro[10,1-bc]furan-4(2*H*), 6(10*bH*)-dion).



¹¹⁾ Zum Vergleich in Lanugon O: 3,82, 4,01 ppm (*AB*, ²*J* = 10,2, ³*J* ≈ 3, 2 Hz, CH₂(16)); ca. 3,5 ppm (*M*, H–C(15)); 1,18 ppm (*d*, ³*J* = 6,3 Hz, CH₃(17)).

Die Molekularformel $C_{22}H_{24}O_8$ für **28** lässt sich aus dem MS herleiten (M^{+} 416, 4%). Im IR findet man neben den Acylhydrochinon- und Ester-Banden ein charakteristisches $\nu(C=O)$ bei 1802 cm^{-1} , das von einem γ -Enol-lacton stammt [18]. Das $^1\text{H-NMR}$ bestätigt das Vorliegen einer Acyl-Gruppe, und zwar in einer (2-Acetoxypropyl)-Gruppe. Das dazugehörige $ABMX_3$ -System weist Signale bei 4,34 und 4,49 (AB , $^2J = 10,4$, $^3J = 8,1, 6,8$ Hz, $\text{CH}_2(15)$), 3,75 (M , $\text{H-C}(16)$) und 1,34 ppm (X_3 , d , $^3J = 7,2$ Hz, $\text{CH}_3(17)$) auf⁴), die AcO-Gruppe erscheint bei 1,94 ppm (s). Ausserdem erkennt man die charakteristischen Signale für $\text{OH-C}(14)$ bei 13,18 (s) und für $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$ bei 3,22 ppm (br. d , $^2J = 13,5$ $w_{1/2} \approx 20$ Hz). Es bleiben 2 s für CH_3 -Gruppen bei 1,63 und 1,76 ppm. Folglich ist eine der beiden geminalen CH_3 -Gruppen zur Säure oxidiert und diese bildet mit $\text{OH-C}(6)$ das γ -Enol-lacton. Aus dem Vergleich mit Coleon A (**38**; s. unten) und aus sterischen Gründen erwarten wir, dass C(18) oxidiert und lactonisiert wird. Die beiden CH_3 -Signale sind damit $\text{CH}_3(19)$ und $\text{CH}_3(20)$ zuzuordnen. Offen bleibt die Konfiguration an C(15), da die CD-Spektren mit jenen von Coleon C nicht vergleichbar sind.

Acylhydrochinon 29. Der in geringen Mengen isolierte gelbe Lack erweist sich durch Spektrenvergleich als identisch mit dem von Grob *et al.* [7] aus *Coleus coerulescens* isolierten 16-*O*-Acetylcoleon C (**29**).

Acylhydrochinon 30. Diese Verbindung wird in geringen Mengen als dunkelgelber Lack isoliert. Aufgrund der spektroskopischen Daten handelt es sich um das Tautomere von **29**, ebenfalls von Grob *et al.* [7] in *Coleus coerulescens* als 16-*O*-Acetylcoleon D (**30**) nachgewiesen.

Acylhydrochinon 32. Nach UV/VIS- und IR-Spektren dieses gelben Lackes liegt ein Acylhydrochinon-Chromophor des Diosphenol-Typs vor (vgl. [17]). Diese neue Verbindung hat die Konstitution des ($2'\zeta, 4aR$)-2,3,4,4a-Tetrahydro-5,6,8,10-tetrahydroxy-7-(2'-hydroxypropyl)-1,1,4a-trimethylphenanthren-9(1H)-ons (**32**).

Das MS (M^{+} 362, 25%) von **32** liefert die Summenformel $C_{20}H_{26}O_6$. Die weitgehende Übereinstimmung der $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit den von Coleon C lassen auf ein analoges Grundgerüst schliessen. Unterschiede betreffen die Signale der Seitenkette, die eine (2'-Hydroxypropyl)-Gruppe ist. Das dazugehörige $ABMX_3$ -System weist Signale bei 2,83 und 2,99 (AB , $^2J = 14,65$, $^3J = 2,7, 6,8$ Hz, $\text{CH}_2(15)$), 4,27 (M , $\text{H-C}(16)$) und 1,22 ppm (X_3 , d , $^3J = 6,2$ Hz, $\text{CH}_3(17)$) auf. Der Kurvenverlauf des CD-Spektrums ist sehr ähnlich wie jener von Lanugon S (**31**) [6]. Auch hier muss die Konfiguration an C(16) vorläufig offen bleiben.

Acylhydrochinon 33. Die Verbindung wird in geringer Menge als rote Prismen aus Aceton/Toluol isoliert. Diese neue Verbindung hat die Konstitution des ($2'\zeta, 4aS, 10aS$)-1,2,3,4,4a,10a-Hexahydro-5,6,8-trihydroxy-7-(2'-hydroxypropyl)-1,1,4a-trimethylphenanthren-9,10-dions (**33**).

Die UV/VIS- und IR-Spektren weisen auf ein Acylhydrochinon des 6,7-Dioxo-Typs hin [17]. Aus dem MS (M^{+} 362, 35%) ergibt sich die Molekularformel $C_{20}H_{26}O_6$. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten geht hervor, dass es sich dabei um die tautomere 6,7-Dioxo-Verbindung von **32** handelt.

Acylhydrochinon 34. Rote Plättchen aus Aceton/Toluol (Schmp. $199\text{--}203^\circ$), deren Spektren mit denen von (15*S*)-Coleon D (Schmp. $190\text{--}193^\circ$) bzw. (15*R*)-Coleon D (Schmp. $238\text{--}240^\circ$) übereinstimmen.

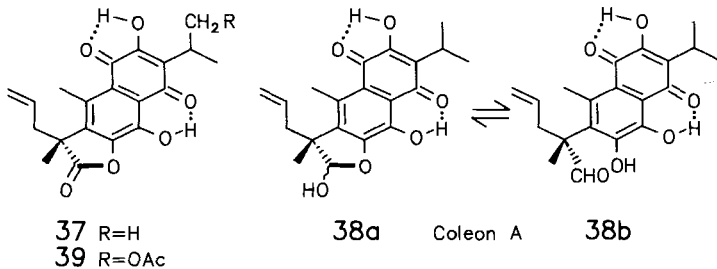
Im $^1\text{H-NMR}$ erkennt man für $\text{CH}_3(17)$ 2 d bei 1,28 und 1,30 ppm mit dem Intensitätsverhältnis *ca.* 4:1. Zusammen mit dem Kurvenverlauf des CD-Spektrums und dem Schmp. ergibt sich, dass ein Epimerengemisch von (15*S*)-Coleon D/(15*R*)-Coleon D im Verhältnis von *ca.* 4:1 (vgl. Diskussion in [19]) vorliegt.

Acylhydrochinon 35. In geringer Menge werden schwefelgelbe Prismen ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$) isoliert, deren UV/VIS- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identisch sind mit dem aus verschiedenen *Plectranthus*-Arten gewonnenen Coleon U (**35**), s. z. B. [2][8].

Acylhydrochinon 36. Die Verbindung wird als schwefelgelbes Pulver (MeOH) erhalten. Aufgrund der Spektren handelt es sich um das Tautomere von **34**, nämlich um ein Coleon C (**36**).

Im $^1\text{H-NMR}$ ist das d für $\text{CH}_3(17)$ bei 1,32 ppm zu erkennen, was darauf schliessen lässt, dass überwiegend das (15*S*)-Epimere vorliegt (vgl. Diskussion in [19]). Anders als bei Coleon D (**34**) lässt sich aber der vermutliche Anteil am (15*R*)-konfigurierten Epimeren auf diese Art und Weise nicht bestimmen.

2.5. *Naphthochinone*. *Naphthochinon 37*. Die Verbindung wird in geringer Menge als gelbes Öl isoliert. Alle Spektren sind identisch mit partialsynthetisch aus Coleon A (**38**) hergestelltem Coleon-A-lacton¹²) (vgl. *Exper. Teil*). Damit hat **37** die Struktur des (3*R*)-6,9-Dihydroxy-3,4-dimethyl-7-(1-methylethyl)-3-(2-propenyl)naphthof[2,3-*b*]furan-2-(3*H*),5,8-trions.



Naphthochinon 39. Aus dem orangen Lack werden nach Kristallisation aus (i-Pr)₂O/Hexan wenig orange Plättchen gewonnen. Diese neue Verbindung hat die Konstitution des (2'*ξ*,3*R*)-7-(2'-Acetoxy-1'-methylethyl)-6,9-dihydroxy-3,4-dimethyl-3-(2'-propenyl)naphthof[2,3-*b*]furan-2(3*H*),5,8-trions (**39**).

Die Spektren stimmen weitgehend überein mit jenen von **37** und **38**. Unterschiede zeigen sich im $^1\text{H-NMR}$ bei den Signalen der Seitenkette. Es handelt sich nicht um eine (1'-Methylethyl)-, sondern um eine (2'-Acetoxy-1'-methylethyl)-Gruppe wie bei **28-30**: 4,37 (*AA'*, *d'*, $^3J = 7,6$ Hz, $\text{CH}_2(16)$); 3,58 (*q* *t'*, $^3J = 7,5$ Hz, $\text{H-C}(15)$); 1,31 ppm (*d*, $^3J = 7,3$ Hz, $\text{CH}_3(17)$)⁴). Aus dem MS (M^{+} 414, 20%) folgt zusätzlich die Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Die Konfiguration an C(15) ist wie in **28-30** noch nicht geklärt.

2.6. 5(4 → 3) abeo-*Acyhydrochinone*. abeo-*Acyhydrochinon 40*. Bei den rot-orangen Drusen aus AcOEt handelt es sich um den Hauptfarbstoff Edulon A (**40**; s. *Schema 1*), der in [3] und [6] beschrieben wurde (vgl. *Kap. 1*).

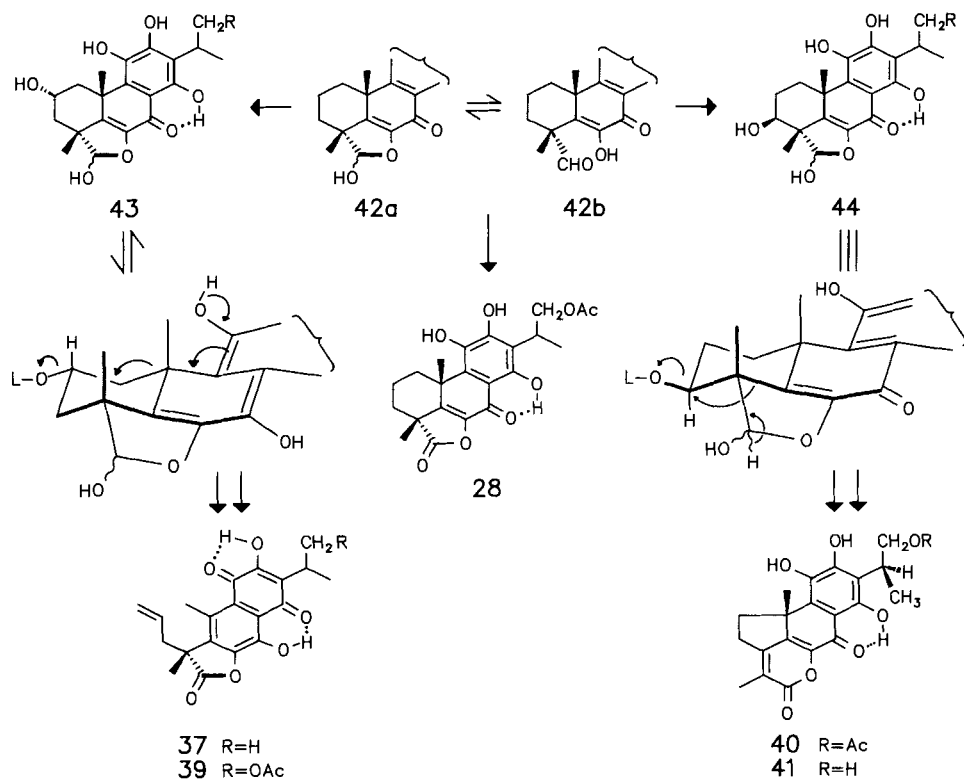
abeo-*Acyhydrochinon 41*. Aus Aceton/Toluol werden dunkelrote Rhomben erhalten. Für diese neue Verbindung formulieren wir die Struktur des (1'*S*,10*bS*)-7,9,10-Trihydroxy-8-(2'-hydroxy-1'-methylethyl)-3,10*b*-dimethyl-1*H*-5-oxaaceanthrylen-4(2*H*),6-(10*bH*)-dions (**41** = (1'*S*,10*bS*)-7,9,10-Trihydroxy-8-(2'-hydroxy-1'-methylethyl)-3,10*b*-dimethyl-1*H*-benzo[*g*]cyclopenta[*de*][1]benzopyran-4(2*H*), 6(10*bH*)-dion).

Die Spektren von **41** sind praktisch identisch mit jenen von **40**. Das MS (M^{+} 372, 15) liefert die Molekularformel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$. Im $^1\text{H-NMR}$ zeigen sich Unterschiede in den Signalen der Seitenkette¹³): 3,86, 4,07 (*AB* von *ABM*, $^2J = 10,7$, $^3J = 3,7$, 1,7 Hz, $\text{CH}_2(16)$), ca. 3,75 (*M* von *ABM*, $\text{H-C}(15)$) und 1,30 ppm (*d*, $^3J = 7,3$ Hz, $\text{CH}_3(17)$). Es fehlt das Signal der AcO-Gruppe. Aufgrund des Kurvenverlaufs des CD-Spektrums sowie biogenetischer Zusammenhänge kann auf die (15*S*)-Konfiguration geschlossen werden.

¹²) Erstmals beschrieben in [20].

¹³) In Edulon A (**40**) zum Vergleich: 4,32, 4,47 (*AB*, $^2J = 10,43$, $^3J = 7,97$, 6,86 Hz, $\text{CH}_2(16)$); 3,73 (*M*, $\text{H-C}(15)$); 1,32 (*d*, $^3J = 7,18$ Hz, $\text{CH}_3(17)$) und 1,93 ppm (AcO-C(16)).

Schema 1



3. Diskussion und Deutung der Ergebnisse. – Die in *Kap. 2* vorgestellten Verbindungen aus *P. edulis* haben, ähnlich unserer früheren Analyse an der *P. sp.* aus Rwanda [12], die Fähigkeit dieser Pflanzen zur vielfältigen strukturellen Modifikation eines Grundkörpers erneut vor Augen geführt. So wird auch der Weg, auf dem die ursprüngliche Isopropyl-Gruppe in eine Allyl- oder (2'-Hydroxypropyl)-Seitenkette umgewandelt wird, gleich mit allen wesentlichen Zwischenprodukten belegt; vgl. [12]. Aus der unterschiedlichen Konfiguration an C(15)⁴ der Spirocyclopropan-Substruktur (z. B. Verbindungen **8** und **10**) folgt, dass die Hydroxylierung der Isopropyl-Gruppe nicht diastereoselektiv erfolgt.

Ring B enthält nahezu alle Dehydrierungs- und Oxygenierungsmuster, die wir schon früher bei anderen *Plectranthus*- und *Coleus*-Arten festgestellt hatten: in *P. edulis* herrscht Oxygenierung sowohl von C(6) als auch von C(7) vor. Einzige Ausnahme bildet die 7-Desoxy-Verbindung **17**. Die vinylogenen Chinone **25–27** betrachten wir als 1,6-Eliminationsprodukte aus den Positionen C(12) und C(7); die Acylhydrochinone (z. B. **29**, **30**) als Folgeprodukte einer weitergehenden Oxydation der C(6),C(7)-Diole.

Die α -Hydroxylierung von C(3) ist notwendige Voraussetzung für die Einleitung der Wanderung von CH₃(19) zu den 18(4→3)*abeo*-Strukturen z. B. in **4**, **8** usw. [15]. Verbindungen **16** und **23** gehören wohl auch in diesen Zusammenhang, wenn auch die Einzelheiten ihrer Entstehung nicht klar sind.

Für die Deutung der Entstehung der 1,10-*seco*-Strukturen **37** und **39** hatten wir eine Abgangsgruppe an C(2) postuliert [21]. Eine solche ist bisher unter den Inhaltsstoffen von *P. edulis* nicht aufgefunden worden. In diesem Zusammenhang kommt jedoch die Bedeutung des neu aufgefundenen γ -Enol-lactons **28** klar zum Vorschein, bietet es doch einen Schlüssel zum Verständnis der *seco*-Verbindungen **38** und **39** einerseits und der 5(4 \rightarrow 3)-*abeo*-Verbindungen **40** und **41** andererseits; vgl. *Schema 1*. Wir postulieren als Vorläufer von **28** das Lactol **42a** bzw. den Aldehyd **42b**. Wird **42** an C(2) zu **43** hydroxyliert, so sind die Voraussetzungen zur Spaltung der C(1),C(10)-Bindung und Entstehung der Coleon-A-Derivate **37–39** gegeben (**37** wurde 1965 partialsynthetisch hergestellt [20] und ist jetzt erstmals als Naturprodukt nachgewiesen worden). Wird **42** jedoch an C(3) zu **44** hydroxyliert, so ist eine Ringerweiterung des Lactol-Rings auf Kosten von Ring A, welcher dabei kontrahiert wird, plausibel: *Dreiding*-Modelle zeigen, dass Ring A in einer Sessel-Konformation vorliegt, und dass bei β -Hydroxylierung von C(3) eine stereoelektronisch günstige Anordnung zur Wanderung der C(4),C(5)-Bindung nach C(3) vorliegt. Verlust des Protons an der Halbacetal-Gruppe ergibt unmittelbar das sehr stabile α -Pyrone-System von **40** und **41**.

In diesem Zusammenhang muss die Struktur von **28** nochmals diskutiert werden. Wie in *Kap. 2.4* ausgeführt, liegt kein Beweis für die Oxydation von CH₃(18) zur COOH-Gruppe vor. Sie wurde in Analogie zu Coleon A angenommen; vgl. [21]. Wäre CH₃(19) zum Lactol oxydiert, müsste Ring A in einer Wannenkongformation vorliegen und die Abgangsgruppe an C(3) α -konfiguriert sein. Da dieses Strukturmerkmal in den Verbindungen **2**, **5**, **9**, **11**, **17** und **24** gehäuft auftritt, können wir die zuletzt genannte Möglichkeit vorläufig nicht ausschliessen.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. J. B. Brenan, ehemals *Royal Botanical Gardens, Kew, UK*, und Dr. J. Kahurananga, Addis Abeba, für die Überlassung von *P. edulis* sowie den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren.

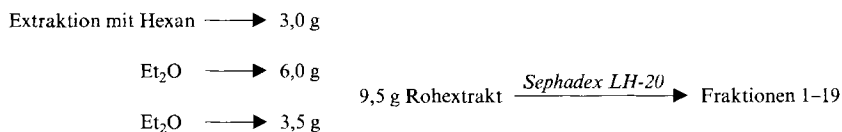
Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Arbeitstechniken und Spektraldaten s. [3] [12].

2. Isolierung und Spektraldaten. – Zur Isolierung s. [3] und *Schema 2*.

2.1. *Royleanon 2*. Leuchtend rote Prismen. Schmp. 128,7–130,2° ((i-Pr)₂O/Hexan). UV/VIS (Et₂O): 246 (3,89), 325,5 (3,89), 449 (2,98). CD (Et₂O, $c = 9,82 \times 10^{-3}$): 207 (0), 218,5 (–4,9), 222,5 (0), 243 (+16,9), 296 (+1,5), 323 (+2,6), 355 (0), 460 (–1,6), 526,5 (0), ca. 570 (+0,5), ca. 600 (0). IR (KBr): 3370–3330m (br.), 1720s, 1635s, 1368s, 1170s (br.), 1155s. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,98 (s, CH₃(18)); 1,05 (s, CH₃(19)); 1,10 (s, CH₃(20)); 1,75–2,15 (m, H α -C(1), CH₂(2)); 2,60 (t, X von ABX, ³J_{AX} + ³J_{BX} = 6, H α -C(5)); 2,71 (br. d, ²J = 12, w_{1/2} \approx 20, H β -C(1));}}}

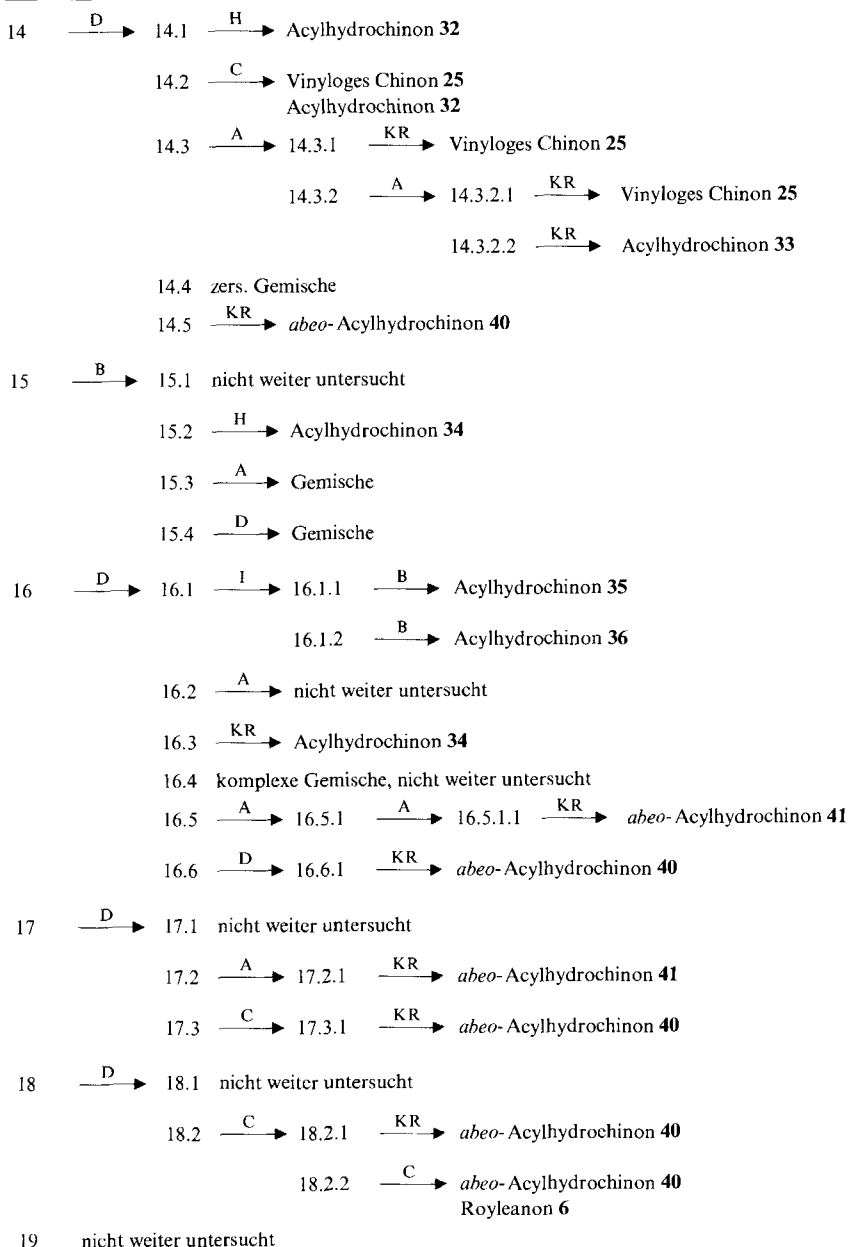
Schema 2. Isolierung aus getrockneten Blättern von Plectranthus edulis (500 g)



Fraktion^a)

1 verworfen

Schema 2 (Forts.)

Fraktion^{a)}

^{a)} Verwendete Elutionsmittel: A = Hexan/Aceton, B = CHCl₃/Aceton, C = CH₂Cl₂/Aceton, D = Toluol/Et₂O, E = Hexan/Et₂O, F = Hexan/CHCl₃, G = Hexan/CHCl₃/Aceton, H = Et₂O und I = CH₂Cl₂. KR = Kristallisation.

3,16 (d , $^3J = 6,5$, $\text{CH}_2(15)$); 4,86 (br. s , $w_{1/2} \approx 6$, $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$); 4,98 (d , $^3J_{\text{cis}} = 10$, $\text{H-C}(17)$); 5,09 (d , $^3J_{\text{trans}} = 17$, $\text{H-C}(17)$); 5,81 (m , $\text{H-C}(16)$); 6,40, 6,84 (je dd , AB von ABX , $^2J_{AB} = 9,8$, $^3J_{AX} = 2,8$, $^3J_{BX} = 3,2$, $\text{H-C}(6)$, $\text{H-C}(7)$); 7,23¹⁴) (s , $\text{OH-C}(12)$); 8,07 (br. s , $w_{1/2} \approx 3$, $\text{HCOO-C}(3)$). MS: 356 (7, M^{+} , $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$), 310 (34, $M^{+} - \text{CO} - \text{H}_2\text{O}$), 296 (21, $M^{+} - \text{Keten} - \text{H}_2\text{O}$), 295 (100, 310 - CH_3), 242 (12), 241 (13), 185 (14), 173 (10), 128 (12), 115 (12), 91 (21), 69 (12), 55 (13), 53 (13), 43 (25), 41 (42).

2.2. **Royleanon 4.** Gelber Lack. UV/VIS (Et_2O , qual.): 269,5 (1,00), ca. 400 (0,05). CD (Et_2O , qual.): 213 (+0,17), 226 (0), 241 (-0,12), 249 (0), 280 (+1,00), 320 (0), ca. 410 (-0,14). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,09 (d , $^3J = 7,2$ $\text{CH}_3(18)$); 1,32 (s , $\text{CH}_3(20)$); 2,34 (br. d , $^2J \approx 12$, $w_{1/2} \approx 20$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,62 (br. s , $w_{1/2} \approx 6$, $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 3,17 (dt , $^3J \approx 6,5$, $^4J \approx 1,5$, $\text{CH}_2(15)$); 4,33 (br. s , $w_{1/2} \approx 5$, $\text{H-C}(6)$); 4,62¹⁵) (br. s , $\text{H-C}(7)$); 4,90, 5,03 (je br. s , $w_{1/2} \approx 5$, 5,5, $\text{CH}_2(19)$); 5,02 (dq , $^3J_{\text{cis}} \approx 10$, $^2J \approx ^4J \approx 1,5$, $\text{H-C}(17)$); 5,11 (dq , $^3J_{\text{trans}} \approx 17$, $^4J \approx 1,5$, $\text{H-C}(17)$); 5,83 (m , $^3J \approx 6,5$, $^3J_{\text{cis}} \approx 10$, $^3J_{\text{trans}} \approx 17$, $\text{H-C}(16)$); 7,19¹⁴) (br. s , $\text{OH-C}(12)$). MS: 344 (100, M^{+} , $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$), 326 (18, $M^{+} - \text{H}_2\text{O}$), 311 (44, $M^{+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 298 (67, $M^{+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}$), 297 (62), 283 (56), 311 - CO), 256 (29), 233 (36), 128 (23), 115 (31), 91 (43), 77 (40), 53 (44), 43 (48), 41 (88), 39 (45).

2.3. **Royleanon 5.** Gelbe Kristalldrüsen. Schmp. 154–157° ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{i-Pr})_2\text{O}/\text{Hexan}$). UV/VIS (Et_2O , qual.): 269 (1,00), ca. 400 (0,05). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,03 (s , $\text{CH}_3(18)$); 1,34 (s , $\text{CH}_3(19)$); 1,62 (s , $\text{CH}_3(20)$); 1,89 (s , $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 2,47 (br. d , $^2J = 13$, $w_{1/2} \approx 20$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,16 (dt , $^3J = 6,5$, $^4J \approx 1,4$, $\text{CH}_2(15)$); 4,36 (br. s , $\text{H-C}(6)$); 4,50 (d , $^3J \approx 1,7$, $\text{H-C}(7)$); 4,84 (br. s , $w_{1/2} \approx 7$, $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$); 5,02 (dq , $^3J_{\text{cis}} = 10$, $^4J \approx 1,4$, $\text{H-C}(17)$); 5,11 (dq , $^3J_{\text{trans}} = 17$, $^4J \approx 1,4$, $\text{H-C}(17)$); 5,81 (dd t , $^3J_{\text{trans}} = 17$, $^3J_{\text{cis}} = 10$, $^2J = 6,5$, $\text{H-C}(16)$); 7,22¹⁴) (s , $\text{OH-C}(12)$); 8,07 (br. s , $\text{HCOO-C}(3)$). MS: 390 (15, M^{+} , $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7$), 372 (4, $M^{+} - \text{H}_2\text{O}$), 357 (7, $M^{+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 344 (11, $M^{+} - \text{HCOOH}$), 326 (9, $M^{+} - \text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$), 311 (48, $M^{+} - \text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 298 (54, 344 - $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}$), 295 (31), 283 (68, 311 - CO oder 298 - CH_3), 233 (33), 231 (34), 230 (36), 217 (42), 115 (26), 91 (39), 77 (32), 69 (30), 55 (44), 43 (100), 41 (94).

2.4. **Royleanon 6.** Gelber Lack. UV/VIS (Et_2O , qual.): 271,5 (1,00), ca. 400 (0,06). CD (Et_2O , qual.): 213 (+0,08), 216 (0), 233 (-0,20), 252 (0), 281 (+1,00), 321 (0), 412 (-0,16). IR (KBr): 3500–3300s (br.), 2950s (sh), 2910s, 2860m (sh), 1705s (sh), 1655s (sh), 1635s, 1600s, 1370s, 1330s, 1260s, 1025s, 985s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,10 (d , $^3J = 7,3$ $\text{CH}_3(18)$); 1,24 (d , $^3J = 6,1$, $\text{CH}_3(17)$); 1,32 (s , $\text{CH}_3(20)$); 2,33 (br. d , $^2J \approx 12$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,63 (br. s , $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$, $\text{CH}_2(15)$); 4,03 (q -ähnliches m , $\text{H-C}(16)$); 4,33 (br. s , $\text{H-C}(6)$); 4,63 (d , $^3J = 1,9$, $\text{H-C}(7)$); 4,91, 5,03 (je br. s , $\text{CH}_2(19)$).

2.5. **Spirocoleon 8.** Blassgelbe Drüsen. Schmp. 160,5–161,5° ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{i-Pr})_2\text{O}/\text{Hexan}$). UV/VIS (Et_2O , qual.): 240. CD (Et_2O , qual.): 216 (-0,34), 225 (0), 241 (+1,00), 292 (0), 350 (-0,06). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 0,98 (d , $^3J = 6,3$, $\text{CH}_3(17)$); 0,99 (dd , $^2J \approx 4,5$, $^3J_{\text{cis}} \approx 9$, $\text{H-C}(16)$); 1,10 (d , $^3J = 7,1$ $\text{CH}_3(18)$); 1,27 (s , $\text{CH}_3(20)$); 1,43 (dd , $^2J \approx 4,5$, $^3J_{\text{trans}} \approx 7$, $\text{H-C}(16)$); 1,72 (d -artiges m , $^2J \approx 13$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(1)$); 1,81 (q -ähnliches m , $^3J \approx 6$, $\text{H-C}(15)$); 2,00 (s , $\text{AcO-C}(7)$); 2,16 (s , $\text{AcO-C}(12)$); 2,51 (br. s , $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 2,61 (br. s , $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$); 2,62 (br. d , $^2J \approx 13$, $w_{1/2} \approx 20$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 4,21 (br. s , $w_{1/2} \approx 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 4,94, 5,01 (je br. s , $\text{CH}_2(19)$); 5,63 (s , $\text{H}_\beta\text{-C}(12)$); 5,70 (d , $^3J = 1,6$, $\text{H-C}(7)$). MS: 430 (<1, M^{+} , $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_7$), 388 (1, $M^{+} - \text{Keten}$), 370 (4, $M^{+} - \text{HOAc}$), 355 (2, $M^{+} - \text{HOAc} - \text{CH}_3$), 328 (8, $M^{+} - \text{HOAc} - \text{Keten}$), 310 (10, $M^{+} - 2 \text{HOAc}$), 295 (25, 310 - CH_3), 282 (19, 310 - CO), 281 (34, 310 - HCO), 267 (22, 310 - $\text{CH}_3 - \text{CO}$), 91 (17), 81 (20), 69 (18), 67 (15), 55 (25), 43 (100), 41 (35), 39 (15).

2.6. **Spirocoleon 9.** Crèmefarbene Nadelchen. Schmp. 155,8–157,5° ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{i-Pr})_2\text{O}/\text{Hexan}$). UV/VIS (Et_2O): 232 (3,91), 245 (3,93). CD (Et_2O , $c = 3,68 \times 10^{-5}$): 221,6 (-14,4), 233,6 (0), 250,4 (+13,4), 298,4 (0), 344,4 (-1,5), 431,2 (0). IR (KBr): 3450m, 1745s (sh), 1720s, 1695s (sh), 1665m, 1230s, 1192s, 1162s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 0,94 (d , $^3J = 6,3$, $\text{CH}_3(17)$); 1,04 (s , $\text{CH}_3(18)$); 1,11 (s , $\text{CH}_3(19)$); 1,19 (dd , $^2J = 4,1$, $^3J_{\text{cis}} = 8,8$, $\text{H-C}(16)$); 1,45 (dd , $^2J = 4,1$, $^3J_{\text{trans}} = 7,3$, $\text{H-C}(16)$); 1,49 (s , $\text{CH}_3(20)$); 1,83 (q -ähnliches m , $\text{H-C}(15)$); 2,05 (s , $\text{AcO-C}(6)$); 2,14 (s , $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 2,73 (br. d , $^2J \approx 13$, $w_{1/2} \approx 20$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,18¹⁴) (d , $^3J \approx 3,4$, $\text{OH-C}(7)$); 3,56¹⁴) (d , $^3J \approx 4,2$, $\text{OH-C}(12)$); 4,45¹⁶) (dd , $^3J \approx 2,3, 4$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 4,65¹⁷) (d , $^3J \approx 4$, $\text{H}_\beta\text{-C}(12)$); 4,83 (br. s , $w_{1/2} \approx 7$, $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$); 5,45 (br. s , $w_{1/2} \approx 4$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 8,08 (s , $\text{HCOO-C}(3)$). MS: M^{+} fehlt, 416 (5, $M^{+} - \text{H}_2\text{O}$), 374 (3, $M^{+} - \text{HOAc}$), 357 (16, $M^{+} - \text{HOAc} - \text{HO}$), 356 (10, $M^{+} - \text{HOAc} - \text{H}_2\text{O}$), 355 (14), 341 (5, 356 - CH_3), 328 (8, 356 - CO), 313 (9, 356 - $\text{CO} - \text{CH}_3$), 311 (12), 310 (7, 356 - HCOOH), 295 (23, 310 - CH_3), 283 (7), 271 (11), 267 (7), 242 (9), 217 (8), 201 (8), 189 (9), 173 (6), 111 (10), 91 (9), 83 (12), 77 (8), 69 (12), 55 (25), 43 (100), 41 (31).

¹⁴) Mit D_2O austauschbar.

¹⁵) Mit D_2O d , $^3J \approx 2$.

¹⁶) Mit D_2O d , $^3J \approx 3,5$.

¹⁷) Mit D_2O s .

2.7. *Spirocoleon 11*. Gelbliche Drusen. Schmp. 189,6–192,0° (CH₂Cl₂/(i-Pr)₂O/Hexan), und leicht rosa schimmernde Plättchen, Schmp. 202–207° (Zers.; CH₂Cl₂/(i-Pr)₂O/Hexan). UV/VIS (Et₂O): 234,2 (4,01). CD (Et₂O, $c = 8,69 \times 10^{-5}$): 211,6 (+5,1), 222,8 (0), 227,2 (sh, -1,7), 239,2 (-6,1), 246,0 (0), 257,6 (+13,7), 290,8 (0), 328,4 (-0,9), 352,4 (0), 379,6 (+0,7), 426,8 (0). IR (KBr): 3480–3400m (br.), 1760–1690s (br.), 1670s, 1370s, 1240–1160s (br.), 1025s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,04 (s, CH₃(18)); 1,11 (d, ³J = 6,3, CH₃(17)); 1,13 (s, CH₃(19)); 1,34 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{cis} ≈ 9, H-C(16)); 1,70 (s, CH₃(20)); 1,80 (q-ähnliches m, J ≈ 3, H_α-C(5)); 1,91 (d 'r', ²J ≈ 13, ³J ≈ 3, H_α-C(1)); 2,04 (s, AcO-C(6)); 2,08 (s, AcO-C(12)); 2,18 (q-ähnliches m, ³J ≈ 6,5, H-C(15)); 2,73¹⁴ (br. s, OH-C(7)); 4,48 (br. s, H_β-C(7)); 4,84 (br. s, w_{1/2} ≈ 8, H_β-C(3)); 4,92 (s, H_β-C(12)); 5,41 (s, H_α-C(6)); 8,06 (s, HCOO-C(3)). Abweichende Signale bei der höherschmelzenden Verbindung: 2,74¹⁴ (d, ³J ≈ 4,3, OH-C(7)); 4,49¹⁷ (d, ³J ≈ 3,2, H_β-C(7)). MS: M⁺ fehlt, 434 (< 1, M⁺ - Keten), 416 (< 1, M⁺ - HOAc), 374 (2, M⁺ - HOAc - Keten), 356 (5, M⁺ - 2 HOAc), 341 (3, 356 - CH₃), 328 (3, 356 - CO), 310 (7, 356 - HCOOH), 295 (11, 310 - CH₃), 281 (7), 267 (7), 83 (6), 59 (10), 55 (10), 43 (100), 41 (15).

2.8. *Spirocoleon 12*. Gelber Lack. UV/VIS (Et₂O, qual.): 242,5. CD (Et₂O, qual.): 216 (-0,31), 224 (0), 240 (+1,00), 293 (0), 347 (-0,06). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,00 (d, ³J = 6,3, CH₃(17)); 1,03 (dd, ²J ≈ 4,5, ³J_{cis} ≈ 9, H-C(16)); 1,10 (d, J = 7,2, CH₃(18)); 1,27 (s, CH₃(20)); 1,44 (dd, ²J ≈ 4,5, ³J_{trans} ≈ 7,5, H-C(16)); 1,72 (dd-artiges m, ²J ≈ 13, ³J ≈ 4, H_α-C(1)); 2,15 (s, AcO-C(12)); 2,54 (br. s, H_β-C(3), H_α-C(5)); 2,58 (br. d, ²J ≈ 13, w_{1/2} ≈ 20, H_β-C(1)); 4,22 (br. s, w_{1/2} ≈ 7, H_α-C(6)); 4,92, 5,01 (2 br. s, CH₂(19)); 5,58 (s, H_β-C(12)); 5,81 (br. s, H_β-C(7)); 8,03 (d, ⁴J = 0,9, HCOO-C(7)). MS: M⁺ fehlt, 374 (8, M⁺ - Keten), 370 (5, M⁺ - HCOOH), 344 (4, M⁺ - HCOOH - C₂H₂), 328 (13, M⁺ - HCOOH - Keten), 310 (41, M⁺ - HCOOH - HOAc), 295 (36, 310 - CH₃), 282 (33, 310 - CO), 281 (53, 310 - HCO), 267 (36, 310 - CO - CH₃), 253 (20), 239 (21), 201 (18), 115 (16), 91 (23), 77 (18), 67 (15), 55 (26), 43 (100), 41 (33).

2.9. *Spirocoleon 14*. Bräunliches Pulver, amorph. UV/VIS (Et₂O): 232,5 (sh, 3,87), 249,5 (3,94), ca. 305 (3,04). CD (Et₂O, $c = 8,86 \times 10^{-5}$): 204,6 (0), 218 (-13,0), 229 (0), 244,2 (+27,9), 305 (0), 361,2 (-1,4), 437,6 (0). IR (KBr): 3470s (br.), 1735–1665s (br.), 1595m, 1370s, 1300s, 1240s, 1220s (br.), 1100s, 1015s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,93 (d, ³J = 6,2, CH₃(17)); 1,11 (d, ³J = 7,1, CH₃(18)); 1,12 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{cis} ≈ 9, H-C(16)); 1,23 (s, CH₃(20)); 1,40 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{trans} ≈ 7, H-C(16)); 1,98 (s, AcO-C(7)); 2,52 (br. s, w_{1/2} ≈ 5, H_β-C(3)); 2,64 (br. t, ³J ≈ 6,5, H_α-C(5)); 2,82 (br. d, ²J ≈ 13, w_{1/2} ≈ 20, H_β-C(1)); 3,52¹⁴ (d, ³J ≈ 3,7, OH-C(12)); 4,23 (br. s, w_{1/2} ≈ 6,5, H-C(6)); 4,65¹⁷ (d, ³J ≈ 3,8, H_β-C(12)); 4,94, 5,01 (t, ⁴J = 1,3, br. s, CH₂(19)); 5,69 (d, ³J = 2,2, H_β-C(7)). MS: M⁺ fehlt, 328 (33, M⁺ - HOAc), 313 (16, M⁺ - HOAc - CH₃), 310 (18, M⁺ - HOAc - H₂O), 299 (19), 295 (36, 310 - CH₃), 285 (17, 310 - CO), 267 (19, 295 - CO), 253 (14), 229 (14), 217 (17), 201 (16), 189 (12), 185 (16), 179 (12), 165 (12), 141 (12), 129 (12), 128 (16), 115 (19), 91 (24), 77 (20), 60 (48), 55 (27), 45 (60), 43 (100), 39 (40).

2.10. *Spirocoleon 16*. Gelblicher Lack. UV/VIS (Et₂O, qual.): 254. CD (Et₂O, qual.): 220 (-0,39), 228 (0), 245 (+1,00), 276 (sh, +0,41), 305 (0), 360 (-0,09). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,91 (d, ³J = 6,0, CH₃(17)); 1,18 (dd, ²J ≈ 4,5, ³J_{cis} ≈ 9, H-C(16)); 1,30 (s, CH₃(20)); 1,61 (s, CH₃(19)); 1,98 (s, AcO-C(7)); 2,08 (s, AcO-C(3)); 2,40 (br. s, w_{1/2} ≈ 5,5, H_α-C(5)); 2,96 (br. d, ²J ≈ 13,5, w_{1/2} ≈ 23, H_β-C(1)); 3,50¹⁴ (d, ³J ≈ 3,6, OH-C(12)); 4,20 (br. s, w_{1/2} ≈ 6,5, H_α-C(6)); 4,65¹⁷ (d, ³J ≈ 3,6, H_β-C(12)); 5,19, 5,30 (je br. s, w_{1/2} ≈ 3,5, 3, CH₂(18)); 5,70 (d, ³J = 2,2, H_β-C(7)).

2.11. *Spirocoleon 17*. Graustichige Drusen. Schmp. 161–164° (CH₂Cl₂/(i-Pr)₂O). UV/VIS (Et₂O): 227 (sh, 3,78), 255,5 (3,84). CD (Et₂O, $c = 3,26 \times 10^{-5}$): 206 (0), 215 (-7,9), 227,5 (0), 240,5 (+10,7), 273,5 (0), 298 (sh, -0,3), 352,5 (-0,9), 410 (0). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,90 (d, ³J = 6,2, CH₃(17)); 0,99 (s, CH₃(18)); 1,12 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{cis} ≈ 9, H-C(16)); 1,32 (s, CH₃(19)); 1,39 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{trans} ≈ 7, H-C(16)); 1,54 (s, CH₃(20)); 1,66 (s, H_α-C(5)); 1,79 (br. d, ²J ≈ 13, H_α-C(1)); 2,64 (br. s, w_{1/2} ≈ 6, CH₂(7)); 2,73 (br. d, ²J ≈ 13, w_{1/2} ≈ 20, H_β-C(1)); 3,57¹⁴ (d, ³J ≈ 3,9, OH-C(12)); 4,57 (br. s, w_{1/2} ≈ 8, H_α-C(6)); 4,61¹⁷ (d, ³J ≈ 4, H_β-C(12)); 4,79 (br. s, w_{1/2} ≈ 7, H_β-C(3)); 8,07 (s, HCOO-C(3)). MS: 377 (16, M⁺ + 1), 376 (70, M⁺, C₂₁H₂₈O₆), 348 (5, M⁺ - CO), 334 (6, M⁺ - Keten), 330 (14, M⁺ - HCOOH), 312 (7, M⁺ - HCOOH - H₂O), 297 (8, 312 - CH₃), 288 (23, M⁺ - HOAc - H₂O), 255 (19), 218 (27), 173 (25), 151 (25), 119 (21), 105 (22), 91 (36), 83 (30), 77 (25), 69 (34), 55 (63), 43 (64), 41 (100), 39 (25).

2.12. *Spirocoleon 18*. Gelbliches amorphes Pulver aus CH₂Cl₂/(i-Pr)₂O/Hexan. UV/VIS (Et₂O): 231 (sh, 3,89), 242 (3,90). CD (Et₂O, $c = 9,01 \times 10^{-5}$): 203 (0), 219 (-4,2), 227,5 (0), 248,5 (+11,0), 302,5 (0), ca. 352 (-1,4), 417 (0), ca. 500 (+0,2). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,04 (d, ³J = 6,3, CH₃(17)); 1,11 (d, ³J = 7,1, CH₃(18)); 1,25 (s, CH₃(20)); 1,51 (dd, ²J ≈ 4,5, ³J_{trans} ≈ 7,5, H-C(16)); 1,70 (dd, ²J ≈ 13, ³J ≈ 4, H_α-C(1)); 2,15 (s, AcO-C(12)); ca. 2,6–2,7 (m, H_β-C(1)); 2,62 (br. s, H_β-C(3)); 2,64 (br. s, H_α-C(5)); 3,04¹⁴ (d, ³J ≈ 3, OH-C(6), OH-C(7)); 4,33 (br. s, w_{1/2} ≈ 5, H_α-C(6)); 4,55¹⁸ (br. s, w_{1/2} ≈ 6, H_β-C(7)); 4,89, 5,02 (je br. s, w_{1/2} ≈ 4, 3,5, CH₂(19)); 5,67 (s,

¹⁸) Mit D₂O d, ³J = 2.

H_β-C(12)). MS: 388 (2, M⁺, C₂₂H₂₈O₆), 346 (4, M⁺ - Keten), 328 (9, M⁺ - HOAc), 310 (7, M⁺ - HOAc - H₂O), 295 (8, 310 - CH₃), 281 (9), 267 (7), 150 (6), 91 (11), 77 (10), 55 (22), 43 (100), 41 (27).

2.13. *Spirocoleon* 20. Crème farbene Nadelchen. Schmp. 140–143° ((i-Pr)₂O/Hexan). UV/VIS (Et₂O): 232,5 (sh, 3,91), 248,5 (3,98). CD (Et₂O, c = 7,45 × 10⁻⁵): 218,4 (-15,4), 228,4 (0), 242,4 (+33,3), 304 (0), 348,4 (-1,5), 354,0 (-1,5), 438 (0). IR (KBr): 3520m, 3480–3420m (br.), 1725–1665s (br.), 1595w, 1150s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,89 (d, ³J = 6,3, CH₃(17)); 1,11 (d, ³J = 7,2, CH₃(18)); 1,12 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{cis} ≈ 9, H-C(16)); 1,24 (s, CH₃(20)); 1,45 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{trans} ≈ 7, H-C(16)); ca. 2,1 (m, H-C(15)); 2,56 (br. s, H_α-C(5)); 2,63 (quint., ³J ≈ 6,5, H_β-C(3)); 2,77 (br. d, ²J ≈ 13, w_{1/2} ≈ 20, H_β-C(1)); 3,52¹⁴) (d, ³J ≈ 3,8, OH-C(12)); 4,23 (br. s, w_{1/2} = 7, H_α-C(6)); 4,66¹⁷) (d, ³J ≈ 3,8, H_β-C(12)); 4,92 (t, ⁴J ≈ 1, H-C(19)); 5,01 (s, H-C(19)); 5,81 (m mit Feinstruktur, w_{1/2} ≈ 5, H_β-C(7)); 8,01 (d, ⁴J ≈ 1, HCOO-C(7)). MS: M⁺ fehlt, 345 (3, M⁺ - HCO), 328 (92, M⁺ - HCOOH), 313 (44, M⁺ - HCOOH - CH₃), 310 (43, M⁺ - HCOOH - H₂O), 299 (38), 295 (80, 310 - CH₃), 285 (50, 310 - CO), 267 (53, 295 - CO oder 285 - H₂O), 253 (40), 229 (37), 225 (33), 217 (38), 201 (45), 185 (47), 128 (43), 115 (52), 91 (66), 83 (45), 77 (56), 55 (70), 53 (43), 46 (70), 45 (53), 43 (61), 41 (100), 39 (56).

2.14. *Spirocoleon* 21. Gelblicher Lack. UV/VIS (Et₂O, qual.): 254. CD (Et₂O, qual.): 220 (-0,60), 231 (0), 255 (+1,00), 306 (0), 368 (-0,16). IR (KBr): 3470–3400s (br.), 2950s, 2920s, 1690s, 1655–1645s (br.), 1372s, 1330s, 1265s, 1215s, 1195s, 1100s, 1085s (br.), 1030s, 1020s (sh). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,97 (d, ³J = 6,1, CH₃(17)); 1,11 (d, ³J = 7,1, CH₃(18)); 1,19 (dd, ²J = 4,2, ³J_{cis} = 8,8, H-C(16)); 1,23 (s, CH₃(20)); 1,46 (dd, ²J = 4,2, ³J_{trans} ≈ 7,2, H-C(16)); 1,75 (dd, ²J ≈ 13, ³J ≈ 4, H_α-C(1)); 1,8–2,1 (m, H-C(15)); 2,65 (br. s, w_{1/2} ≈ 6, H_β-C(3)); 2,75 (d 't', ²J ≈ 13, ³J ≈ 3,5, H_β-C(1)); 3,11¹⁴) (br. s, OH-C(6), OH-C(7)); 3,53¹⁴) (d, ³J ≈ 3,5, OH-C(12)); 4,33¹⁹) (br. s, w_{1/2} ≈ 5, H_α-C(6)); 4,53²⁰) (br. s, w_{1/2} ≈ 5, H_β-C(7)); 4,64¹⁷) (d, ³J ≈ 3,5, H_β-C(12)); 4,89, 5,02 (t', ⁴J = 1,4, br. s, w_{1/2} ≈ 4, CH₂(19)). MS: 346 (5, M⁺, C₂₀H₂₆O₅), 328 (64, M⁺ - H₂O), 313 (16, M⁺ - H₂O - CH₃), 300 (14, M⁺ - H₂O - CO), 295 (10, 313 - H₂O), 285 (13, 313 - CO), 271 (12, 313 - Keten), 267 (11, 285 - H₂O), 257 (10, 285 - CO), 150 (25), 111 (23), 109 (23), 95 (29), 91 (32), 77 (25), 71 (28), 69 (43), 67 (29), 57 (56), 55 (79), 43 (66), 41 (88), 39 (25).

2.15. *Spirocoleon* 22. Gelblicher Lack. UV/VIS (Et₂O, qual.): ca. 240. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,87 (d, ³J = 6,4, CH₃(17)); 0,94 (s, CH₃(18)); 1,12 (dd, ²J = 4,2, ³J_{cis} = 8,8, H-C(16)); 1,31 (s, CH₃(19)); 1,42 (dd, ²J = 4,2, ³J_{trans} = 7,1, H-C(16)); 1,52 (s, CH₃(20)); 1,74 (q-ähnliches m, H-C(15)); 1,89 (br. s, w_{1/2} ≈ 4, H_α-C(5)); 2,68 (br. d, ²J ≈ 12, w_{1/2} ≈ 20, H_β-C(1)); 3,53¹⁴) (d, ³J ≈ 4, OH-C(12)); 4,25 (br. s, w_{1/2} ≈ 7, H_α-C(6)); 4,66¹⁷) (d, ³J ≈ 4, H_β-C(12)); 4,82 (br. s, w_{1/2} ≈ 6,5, H_β-C(3)); 5,72 (br. s, w_{1/2} ≈ 5, H_β-C(7)); 8,01 (d, ⁴J = 0,9, HCOO-C(7)); 8,09 (s, HCOO-C(3)). MS: M⁺ fehlt, 391 (2, M⁺ - HCO), 374 (40, M⁺ - HCOOH), 357 (4, M⁺ - HCOOH - CH₃), 346 (11, M⁺ - HCOOH - CO), 328 (39, M⁺ - 2 HCOOH), 313 (75, 328 - CH₃), 300 (20, 328 - CO), 299 (23), 295 (34, 313 - H₂O), 285 (31, 313 - CO), 271 (28, 313 - Keten), 257 (13), 243 (16), 229 (17), 217 (20), 201 (18), 189 (26), 91 (38), 83 (35), 77 (28), 69 (43), 55 (65), 46 (53), 45 (44), 43 (75), 41 (100), 39 (21).

2.16. *Spirocoleon* 24. Farblose Nadelchen. Schmp. 148,5–152,0° (CH₂Cl₂/(i-Pr)₂O/Hexan). UV/VIS (Et₂O): 234,0 (3,98). CD (Et₂O, c = 9,18 × 10⁻⁵): 229 (+12,6), 243,5 (+1,8), 257 (+11,1), 294 (0), 325 (-0,6), 355 (0), 384 (+0,6), 443 (0). IR (KBr): 3500–3400s (br.), 1720–1680s (br.), 1650s (sh), 1375m, 1230–1130s (br.), 1030s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,96 (s, CH₃(18)); 1,00 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{trans} ≈ 7, H-C(16)); 1,26 (d, ³J = 6,3, CH₃(17)); 1,33 (s, CH₃(19)); 1,38 (dd, ²J ≈ 4, ³J_{cis} ≈ 9, H-C(16)); 1,71 (s, CH₃(20)); 1,87 (br. s, w_{1/2} ≈ 4, H_α-C(5)); ca. 1,9–2,0 (m, H-C(15)); 2,11 (br. d, ²J ≈ 13, w_{1/2} ≈ 20, H_α-C(1)); 2,41¹⁴) (d, ³J = 4,4, OH-C(12)); 4,09¹⁷) (d, ³J = 4,3, H_β-C(12)); 4,26 (br. s, w_{1/2} ≈ 8, H_α-C(6)); 4,82 (br. s, w_{1/2} ≈ 7, H_β-C(3)); 5,71 (br. s, w_{1/2} ≈ 4, H_β-C(7)); 8,03 (d, ⁴J = 1,1, HCOO-C(7)); 8,08 (s, HCOO-C(3)). MS: M⁺ fehlt, 374 (26, M⁺ - HCOOH), 359 (7, M⁺ - HCOOH - CH₃), 346 (11, M⁺ - HCOOH - CO), 328 (32, M⁺ - 2 HCOOH), 313 (100, 328 - CH₃), 295 (53, 313 - H₂O), 285 (52, 313 - CO), 271 (33, 313 - Keten), 267 (27, 295 - CO), 243 (22, 271 - CO), 229 (22, 271 - Keten), 217 (24), 201 (27), 189 (27), 173 (20), 111 (23), 91 (29), 83 (26), 77 (22), 69 (19), 55 (34), 46 (24), 43 (35), 41 (54), 39 (21).

2.17. *Vinyloges Chinon* 26. Dunkelgelber Lack. UV/VIS (Et₂O, qual.): 270 (0,23), 327 (1,00), 341 (0,93), ca. 400 (0,06). CD (Et₂O, qual.): 218,8 (-0,49), 235,6 (-0,03), 254,8 (-0,22), 276 (-0,02), 325,6 (-1,00), 337 (sh, -0,87), 373,6 (0), 424 (+0,23), 491,6 (0), 513,2 (-0,03), 548,4 (0). ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,08 (s, CH₃(18)); 1,22 (s, CH₃(19)); 1,23 (s, CH₃(20)); 1,30 (d, ³J = 7,4, CH₃(17)); 2,12 (s, AcO-C(16)); 2,53, 2,99 (je dd, AB von ABM, ²J_{AB} = 14,4, ³J_{AM} ≈ 8, ³J_{BM} ≈ 3, CH₂(15)); 2,56 (s, H_α-C(5)); ca. 4,5 (m, M von ABM, H-C(16)); 6,82 (s, H-C(7)).

2.18. *Vinyloges Chinon* 27. Gelber Lack. UV/VIS (Et₂O, qual.): ca. 270 (0,40), 325,5 (1,00), 339,5 (0,95). CD (Et₂O, qual.): 220 (sh, -0,67), 242 (sh, -0,17), 254 (0), 267,6 (+0,21), 310,8 (0), 336 (-1,00), 367,4 (sh, -0,32), 388,8

¹⁹) Mit D₂O t', ³J ≈ 1,4.

²⁰) Mit D₂O d, ³J ≈ 1,8.

(0), 438,4 (+0,23), 496,8 (0). ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,09 (s, CH₃(18)); 1,24 (s, CH₃(19), CH₃(20)); 1,25 (d, ³J = 6,1, CH₃(17)); 2,55 (s, H_x-C(5)); ca. 2,8 (m, CH₂(15)); ca. 3,2 (br. d, H_β-C(1)); ca. 4,2 (m, H-C(16)); 6,81 (s, H-C(7)); 7,64¹⁴ (br. s, OH-C(11)). MS: 346 (80, M⁺, C₂₀H₂₆O₅), 328 (82, M⁺ - H₂O), 313 (29, M⁺ - H₂O - CH₃), 302 (90, M⁺ - CO₂ oder M⁺ - H₂O - C₂H₂), 295 (30, 313 - H₂O), 285 (42, 313 - CO), 259 (35), 246 (30), 245 (32), 231 (36), 229 (28), 217 (27), 137 (30), 109 (44), 95 (35), 91 (36), 85 (30), 83 (48), 77 (30), 69 (51), 57 (29), 55 (68), 45 (40), 43 (59), 41 (100), 39 (33).

2.19. *Acylhydrochinon 28*. Gelber Lack. UV/VIS (Et₂O, qual.): 265 (1,00) 312,5 (0,31), 385 (0,30). CD (Et₂O, qual.): 235,6 (-0,86) 240 (-0,79), 253,2 (sh, -0,98), 258 (-1,00), 283 (0), ca. 295 (+0,11), 335,4 (0), 388,8 (+0,14), 495,6 (0). IR (KBr): 3410–3330m (br.), 1802s, 1720–1680m (br.), 1610s, 1255s, 1230s (sh). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,40 (d, ³J = 7,5, CH₃(17)); 1,61 (s, CH₃(19)); 1,71 (s, CH₃(20)); 2,14 (s, AcO-C(16)); 3,21 (br. d, ²J = 13, w_{1/2} ≈ 20, H_β-C(1)); ca. 3,9 (m, M von ABM, H-C(15)); 4,22, 4,51 (je dd, AB von ABM, ²J_{AB} = 11, ³J_{AM} = 4,7, ³J_{BM} = 4,9, CH₂(16)); 5,81¹⁴ (br. s, OH-C(11)); 8,07¹⁴ (br. s, OH-C(12)); 13,18¹⁴ (s, OH-C(14)). ¹H-NMR (200 MHz, (D₆)Aceton): 1,34 (d, ³J = 7,2, CH₃(17)); 1,63 (s, CH₃(19)); 1,76 (s, CH₃(20)); 1,94 (s, AcO-C(16)); 3,22 (br. d, ²J = 13,5, w_{1/2} ≈ 20, H_β-C(1)); 3,75 (m, M von ABM, H-C(15)); 4,34, 4,49 (je dd, AB von ABM, ²J_{AB} = 10,4, ³J_{AM} = 8,1, ³J_{BM} = 6,8, CH₂(16)). MS: 416 (4, M⁺, C₂₂H₂₄O₈), 356 (64, M⁺ - HOAc), 341 (10, 356 - CH₃), 328 (28, 356 - CO), 314 (24, 356 - Keten), 313 (89, 356 - CH₃ - CO), 312 (52, 356 - CO₂), 285 (45, 313 - CO), 60 (45), 43 (100).

2.20. *Acylhydrochinon 32*. Gelber Lack. UV/VIS (Et₂O, qual.): 267 (1,00), 286 (sh, 0,56), 326 (0,43), 395 (0,63). CD (Et₂O, qual.): 210 (+0,59), 224 (0), 234 (-0,24), 244 (0), 268 (+1,00), 273 (+0,94), 278 (+0,98), 293 (0), 301 (-0,55), 340 (-0,06), 383 (-0,13), ca. 445 (0). IR (KBr): 3500–3350s (br.), 2950s (sh), 2910s, 2860s (sh), 1700m, 1620s, 1595s, 1570m (sh), 1450s (br.), 1280s (br.), 1160s, 1135s. ¹H-NMR (200 MHz, (D₆)Aceton): 1,22 (d, ³J = 6,2, CH₃(17)); 1,44 (s, CH₃(18)); 1,46 (s, CH₃(19)); 1,68 (s, CH₃(20)); 2,83, 2,99 (je dd, AB von ABM, ²J_{AB} = 14,65, ³J_{AM} = 2,7, ³J_{BM} = 6,8, CH₂(15)); 3,24 (m, H_β-C(1)); 4,27 (m, M von ABM, H-C(16)); 7,46¹⁴ (s, OH-C(6)); 12,94¹⁴ (s, OH-C(14)). MS: 362 (25, M⁺, C₂₀H₂₆O₆), 347 (12, M⁺ - CH₃), 330 (23, M⁺ - CH₃ - HO), 329 (100, M⁺ - CH₃ - H₂O), 316 (15, M⁺ - H₂O - CO), 301 (18, 329 - CO), 275 (35), 274 (17), 233 (15), 231 (19), 219 (14), 128 (10), 115 (12), 91 (15), 83 (19), 77 (14), 69 (25), 55 (34), 45 (19), 43 (26), 41 (49), 39 (20).

2.21. *Acylhydrochinon 31*. Rote Prismen. Schmp. 159,5–161,5° (Aceton/Toluol). UV/VIS (Et₂O): 271 (sh, 3,75), 276,5 (3,76), 323 (3,79), 400,5 (3,61). CD (Et₂O, c = 8, 17 × 10⁻⁵): 222 (0), 233,5 (+1,7), 247 (+0,7), 277,5 (+4,1), 293,5 (sh, +3,1), 314,5 (0), 324 (-0,8), 338 (0), 353 (+0,6), 374 (0), 400,5 (-0,8), 416,5 (0), 445 (+2,2), ca. 532,5 (0). IR (KBr): 3510–3380s (br.), 2950m (sh), 2920s, 2860s (sh), 1718m, 1625m (sh), 1600s, 1460s (sh), 1450s, 1390s (sh), 1372s, 1292s (br.), 1260s (sh), 1140m. ¹H-NMR (200 MHz, (D₆)Aceton): 1,02 (s, CH₃(19)); 1,24 (d, ³J = 6,2, CH₃(17)); 1,40 (br. s, CH₃(18), CH₃(20)); 2,81¹⁴ (br. s, OH-C(11), OH-C(12)); 2,83, 2,98 (je dd, AB von ABX, ²J_{AB} = 14,7, ³J_{AX} = 2,7, ³J_{BX} = 6,9, CH₂(15)); 3,15 (s, H_x-C(5)); ca. 3,5 (m, H_β-C(1)); 4,27 (m, X von ABX, H-C(16)); 13,32¹⁴ (s, OH-C(14)). MS: 362 (35, M⁺, C₂₀H₂₆O₆), 347 (14, M⁺ - CH₃), 344 (13, M⁺ - H₂O), 329 (100, M⁺ - CH₃ - H₂O), 314 (15, 329 - CH₃), 301 (15, 329 - CO), 275 (43), 261 (17), 248 (15), 233 (14, 275 - Keten), 115 (10), 91 (11), 83 (14), 77 (12), 69 (13), 59 (12), 55 (23), 45 (18), 43 (48), 41 (34), 39 (17).

2.22. *Naphthochinon 37* (Coleon-A-lacton). Gelbes Öl. UV/VIS (Et₂O, qual.): 249 (1,00), 305 (0,63), ca. 403 (sh, 0,33), 423,5 (0,35), ca. 444 (sh, 0,27). CD (Et₂O, qual.): 224 (+1,00), 266 (0), 298 (-0,33), 336 (0), 396 (+0,18), 456 (0), 513 (-0,07), 580 (0). IR (KBr): 3310m (br.), 1810s, 1650s, 1620s, 1370s, 1330m (sh), 1300s, 1250m, 1160s, 1028s. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,31 (d, ³J = 7,1, CH₃(16), CH₃(17)); 1,65 (s, CH₃(19)); 2,69 (s, CH₃(20)); 2,83 (d', ³J ≈ 6, CH₂(3)); 3,38 (quint., ³J = 7,1, H-C(15)); 4,90–5,60 (m, CH₂(1), H-C(2)); 7,96¹⁴ (s, OH-C(12)); 13,25¹⁴ (s, OH-C(7)).

2.23. *Naphthochinon 39*. Orange Plättchen. Schmp. 87,2–89,8° ((i-Pr)₂O/Hexan). UV/VIS (Et₂O): 248 (sh, 4,20), 301 (sh, 4,01), 305,5 (4,03), 405,5 (sh, 3,61), 425 (3,79), 445,5 (sh, 3,67), 474 (sh, 3,26). CD (Et₂O, c = 9,22 × 10⁻⁵): 212 (0), 227 (+4,7), 237,5 (sh, +3,5), 246,5 (+3,1), 276–278 (0), 303 (-1,1), 320 (0), 403,5 (+0,9), ca. 520 (0). IR (KBr): 3680w, 3330w, 3035s, 1820m, 1730m (br.), 1660w (br.), 1630m, 1235s, 1200s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,31 (d, ³J = 7,3, CH₃(17)); 1,66 (s, CH₃(19)); 2,00 (s, AcO-C(16)); 2,69 (s, CH₃(20)); 2,837, 2,855 (je dd, AB von ABX, ²J_{AB} = 14, ³J_{AX} = 6,89, ³J_{BX} = 7,27, CH₂(3)); 3,58 (q', ³J ≈ 7,5, H-C(15)); 4,37 (AA', d', ³J ≈ 7,6, CH₂(16)); 4,98 (dd, ²J ≈ 2, ³J_{cis} = 9,8, H-C(1)); 5,06 (ddd, ²J ≈ 2, ³J_{trans} = 17,0, ⁴J ≈ 0,9, H-C(1)); 5,35 (m, ³J_{trans} = 17,0, ³J_{cis} = 9,8, ³J = 6,7, 7,3, H-C(2)); ca. 8,1¹⁴ (br. s, OH-C(12)); 13,24¹⁴ (s, OH-C(7)). ¹H-NMR (80 MHz, (D₆)Benzol): 1,15 (s, CH₃(19)); 1,23 (d, ³J = 7,1, CH₃(17)); 1,67 (s, AcO-C(16)); 2,25 (s, CH₃(20)); 2,41 (m, CH₂(3)); 3,65 (q, ³J = 7,1, H-C(15)); 4,45 (d, ³J = 7,5, CH₂(16)); 4,45–5,50 (m, CH₂(1), H-C(2)); ca. 7,7¹⁴ (br. s, OH-C(12)); 13,48¹⁴ (s, OH-C(7)). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 14,6 (q, C(17)); 17,1 (q, C(20)); 20,7 (q, AcO-C(16)); 22,7 (q, C(19)); 29,2 (d, C(15)); 41,5 (t, C(3)); 49,9 (s, C(4)); 66,1 (t, C(16)); 116,9 (s, C(8)); 120,1 (t, C(1)); 121,7 (s, C(13)); 122,4 (s, C(10)); 130,7 (d, C(2)); 132,2 (s, C(9)); 135,7 (s, C(5)); 146,2 (2s, C(6), C(7)); 154,8 (s, C(12)); 170,7 (s, AcO-C(16)); 177,4 (s, C(18)); 180,8 (s, C(11)); 190,4 (s, C(14)). MS: 414 (20,

M^+ , $C_{22}H_{22}O_8$), 372 (13, M^+ – Keten), 354 (70, M^+ – HOAc), 326 (45, 354 – CO), 313 (64, 354 – C_3H_5), 285 (100, 313 – CO), 257 (45, 285 – CO), 229 (15, 285 – 2 CO), 201 (9, 285 – 3 CO), 175 (10), 145 (15), 91 (18), 77 (13), 43 (79).

2.24. abeo-*Acyhydrochinon* **41**. Dunkelrote Rhomben. Schmp. 239,7–242,5° (Zers., Aceton/Toluol). UV/VIS (Et_2O): 259 (3,52), 308 (3,74), 322,5 (3,74), 354,5 (3,78), 422 (3,64). CD (Et_2O , $c = 8,84 \times 10^{-5}$): 211,5 (0), 227 (–11,8), 248 (sh, –7,0), 262 (sh, –4,51), 292 (sh, –2,0), 303 (0), 344 (sh, +4,8), 354 (+5,6), 371 (sh, +4,3), 397 (0), ca. 440 (–0,8), ca. 540 (0). IR (KBr): 3430–3300m (br.), 1720s (sh), 1700s (br.), 1665s (sh), 1610–1590s (br.), 1250s, 1205m (sh). 1H -NMR (80 MHz, $(D_6)Aceton$): 1,30 (d , $^3J = 7,3$, $CH_3(17)$); 1,48 (s, $CH_3(20)$); 2,05 (br. s, $CH_3(19)$); ca. 2,1–2,45 (m, $H_\alpha-C(1)$); ca. 2,8–3,1 (m, $H_\beta-C(1)$, $CH_2(2)$); ca. 3,75 (m, M von ABM , $H-C(15)$); 3,86, 4,07 (je dd , AB von ABM , $^2J_{AB} = 10,7$, $^3J_{AM} = 3,7$, $^3J_{BM} = 1,7$, $CH_2(16)$); 13,36¹⁴) (s, $OH-C(14)$). MS: 372 (15, M^+ , $C_{20}H_{20}O_7$), 357 (9, M^+ – CH_3), 354 (13, M^+ – H_2O), 339 (100, M^+ – $CH_3 - H_2O$), 326 (13, M^+ – $H_2O - CO$), 311 (9, 339 – CO), 283 (9, 339 – 2 CO), 115 (11), 44(9), 43 (10), 41 (8), 39 (12).

3. Oxidation von Coleon A zu Coleon-A-Lacton (37). – Ein Gemisch von 1,55 g (4,3 mmol) Coleon A (**38**), 6,3 g (27,2 mmol) Ag_2O und 230 g H_2O -freiem $MgSO_4$ wurde mit 300 ml $CHCl_3$ (*Merck-Lichrosolv*) versetzt und unter Lichtausschluss bei RT. 10 Tage gerührt. Die Lsg. wurde dann über *Celite* filtriert, eingedampft und durch SC an Kieselgel (95 × 35 mm, 50 g *Mallinckrodt*) mit Hexan/ CH_2Cl_2 1:1 gereinigt: ca. 550 mg (35%) **37**. Gelber Lack. UV/VIS (Et_2O , qual.): 249 (1,00), 305 (0,65), ca. 403 (sh, 0,35), 423,5 (0,39), ca. 445 (sh, 0,29). CD (Et_2O , qual.): 225 (+1,00), 263 (0), 298 (–0,37), 338 (0), ca. 406 (+0,18), 456 (0), 513 (–0,07), 580 (0). IR (KBr): 3310m (br.), 1810s, 1650s, 1620s, 1370s, 1330m (sh), 1300s, 1250m, 1160s, 1028s. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 1,31 (d , $^3J = 7,1$, $CH_3(16)$, $CH_3(17)$); 1,65 (s, $CH_3(19)$); 2,69 (s, $CH_3(20)$); 2,83 (d' , $^3J \approx 6$, $CH_2(3)$); 3,38 (*quint.*, $^3J = 7,1$, $H-C(15)$); 4,90–5,60 (m, $CH_2(1)$, $H-C(2)$); 7,96¹⁴) (s, $OH-C(12)$); 13,25¹⁴) (s, $OH-C(7)$). ^{13}C -NMR (50 MHz, 1H -gekoppelt, $CDCl_3$ ²¹): 17,24 (q^* , $^1J = 129,3$, C(20)); 19,61 (q^* *quint.*, $^1J = 127,0$, $^2J = ^3J = 5,1$, C(16), C(17)); 22,79 (q^*t , $^1J = 130,8$, $^3J = 2,5$, C(19)); 23,83 ($d^*hept.$, $^1J = 130,6$, $^2J = 4,2$, C(15)); 41,53 (t^*m , $^1J = 131,6$, $w_{1/2} = 21$, C(3)); 49,94 (m , $w_{1/2} = 13$, C(4)); 116,95 (d , $^3J_{OH} = 5,1$, C(8)); 120,19 (t^*m , $^1J = 153,9$, $w_{1/2} \approx 6,5$, C(1)); 122,46 (q , $^2J = 3,8$, C(10)); 126,21 (m , $w_{1/2} = 12$, C(13)); 130,67 (d^*tt , $^1J = 149,1$, $^2J = ^3J \approx 3$, C(2)); 131,96 (q , $^3J = 6,4$, C(9)); 135,52 (m , $w_{1/2} = 15$, C(5)); 145,98 (d , $^2J_{OH} = 5,1$, C(7)); 146,76 (d , $^3J_{OH} = 6,1$, C(6)); 154,16 (dd , $^2J_{OH} = ^3J = 5,5$, C(12)); 177,66 (qt , $^3J \approx 4,5$, C(18)); 181,21 (d , $^3J_{OH} = 3,1$, C(11)); 190,76 (d , $^3J = 5,4$, C(14)).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. M. Künzle, 'Diterpenoide Drüsenfarbstoffe aus *Plectranthus edulis*', Dissertation, Universität Zürich, 1987.
- [2] F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 975.
- [3] J. M. Künzle, P. Rüedi, R. Prewo, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1513.
- [4] G. C. W. Vatke, *Linnaea* **1871–1873**, *37*, 319.
- [5] G. Buchbauer, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1969.
- [6] J. M. Schmid, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2136.
- [7] K. Grob, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 871.
- [8] T. Miyase, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2770.
- [9] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1233.
- [10] M. Hensch, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1921.
- [11] H. Meier, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 630.
- [12] A. C. Alder, P. Rüedi, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1395.
- [13] M. Moir, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2539.
- [14] P. Rüedi, J. M. Schmid, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 429.
- [15] S. Arihara, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *58*, 343.
- [16] T. Miyase, F. Yoshizaki, N. T. Kabengele, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2374.
- [17] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1899.
- [18] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 'Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie', Thieme Taschenbuch der organischen Chemie, Bd. A4, Thieme, Stuttgart, 1979.
- [19] P. Rüedi, J. M. Schmid, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2181.
- [20] D. Karanatsios, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 471.
- [21] 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; C. H. Eugster, *Rad. Jugosl. Akad. Znan. Umjet* **1983**, *29*, 398.

²¹) Bestimmte Multiplizitäten aus 1H -'off-resonance'-entkoppelten, übrige aus 1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren.