

65. Fredericone, neue hochfunktionalisierte Abietanoide aus Blattdrüsen von *Coleus fredericii* G. TAYL.

von Zhen-Yan Zhu¹⁾, Hidekazu Nayeshiro²⁾, Roland Prewo, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster*

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

(12. II. 88)

Fredericon A, B, C, and D, Novel and Highly Functionalized Abietanoids from Leaf-Glands of *Coleus fredericii* G. TAYL.

From the leaf-glands of the title plant (fam. Labiatae) two novel, genuine spirocyclopropyl-coleons have been isolated and structurally characterized. Fredericon A (1) bears the unusual 1,1,2-tricarbonylcyclopropane substructure that renders the molecule very susceptible to nucleophile-promoted rearrangements. Biogenetically intriguing is the presence of a 3-acetoxypropyl side-chain in fredericon B (3). Its formation from the well known isopropyl group is explained by transformation of the latter into a spirocyclopropane, followed by a reductive opening of the cyclopropane and reduction of the aldehyde. MeOH addition to 1 yields fredericon C (5), a derivative of 1*H*-phenanthro[3,2-*b*]pyran-7,12(2*H*,8*H*)-dione by two consecutive intramolecular nucleophilic openings of the cyclopropane ring and the derived methoxy-oxirane. Similar methanolysis of a crude fraction of 1 produced, in addition to 5, the fredericon D, a novel derivative of 3*H*-phenanthro[3,2-*b*]pyran-2(4*H*)-one (6).

Die im Titel genannte Labiate³⁾ besitzt vor allem auf der Blattunterseite sehr viele, mikroskopisch kleine, kugelige, oft viergeteilte, hellgelbe Terpen-Drüsen, welche sich beim Altern bräunlichrot verfärben und dann opak werden. Vorläufige Untersuchungen zeigten rasch, dass die Drüsen ein komplexes Gemisch von teilweise äusserst labilen Diterpenen enthalten, welche gegenüber den bisher untersuchten⁴⁾ neue Strukturelemente enthalten. Aus diesem Grund wurde eine nähere Untersuchung begonnen, über deren erste Ergebnisse im folgenden berichtet wird.

Extraktion mit nicht-protischen Lösungsmitteln und Auftrennung des dunkel gefärbten Extraktes durch Chromatographie an *Sephadex LH-20* und durch anschliessende Chromatographie ausgewählter Fraktionen an Kieselgel (s. *Exper. Teil*) lieferten 2 einheitliche Substanzen, deren Strukturen aus spektroskopischen Daten hergeleitet wurden. In Anlehnung an den Species-Namen nennen wir sie Fredericon A und Fredericon B.

¹⁾ Mitarbeiterin am Organisch-chemischen Institut 1985; jetzige Adresse: Department of Phytochemistry, School of Pharmacy, Beijing Medical University, Beijing, Volksrepublik China.

²⁾ Mitarbeiter am Organisch-chemischen Institut 1985/86; jetzige Adresse: *Sunstar Inc.* Osaka, Japan.

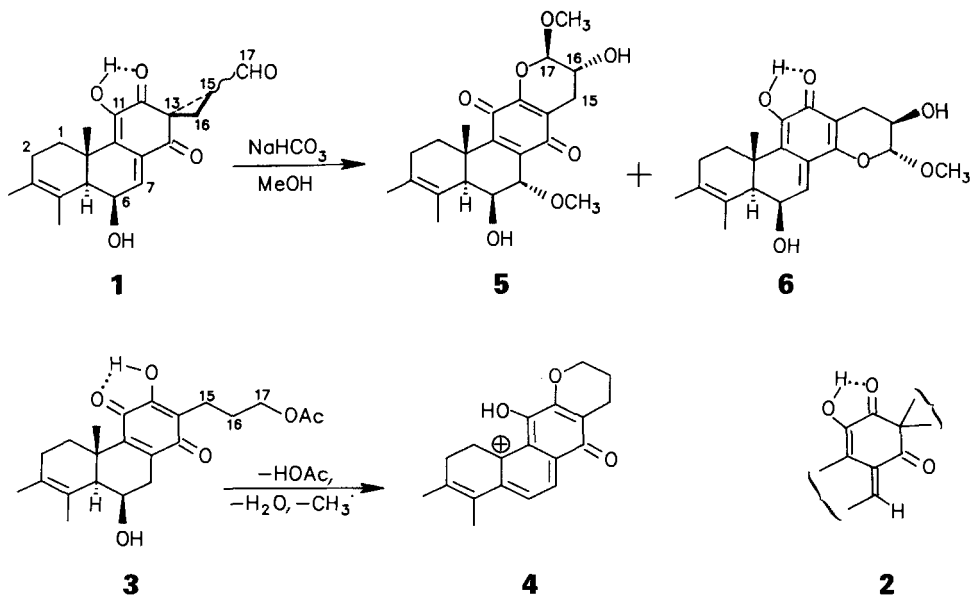
³⁾ Samen erhielten wir vom Botanischen Garten der Universität Basel. Herrn Prof. Dr. P. K. Endress, Botanischer Garten und Institut für systematische Botanik, Universität Zürich, danken wir für folgende Angaben: ursprüngliche Herkunft ist Angola. Die Pflanze wurde zuerst als *Neomuelleria welwitschi* BRIQUET beschrieben [1] und später zu *Coleus fredericii* G. TAYL. umbenannt [2]. Unsere Pflanzen wurden aus Samen angezogen, im Sommer 1981 in der Nähe von Zürich aufgezogen und in getrocknetem Zustand aufbewahrt.

⁴⁾ Vorangehende Arbeiten über Abietanoide aus Blattdrüsen von afrikanischen Labiaten, s. [3] [4].

1. Fredericon A (1; s. Schema 1). – Diese in grösserer Menge erhaltene Verbindung, 60 mg hellgelbes Pulver aus 200 g trockenen Blättern, ist polarer als Fredericon B (3). Massenspektren führen zur Molekularformel $C_{20}H_{22}O_5$ für 1. IR- und NMR-Spektren zeigen die Anwesenheit einer Aldehyd-Gruppe (1710 cm^{-1} bzw. $9,46\text{ ppm}$ (d , $^3J = 5,9\text{ Hz}$) sowie $196,7\text{ ppm}$ (d)). Im UV/VIS ist die starke Absorptionsbande bei 325 nm ($\log \epsilon 4,04$) mit dem Vorliegen eines cyclischen, kreuzkonjugierten Bis(enon)-Chromophors **2** gut vereinbar. Verbindungen dieses Typus hatten wir erstmals durch basenkatalysierte 1,6-Eliminationen an Spirocoleonen *in vitro* hergestellt [5]. Fredericon A zeigt darüberhinaus nahezu übereinstimmende ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale (vgl. *Exper. Teil*) wie das Eliminationsprodukt aus Coleon M [5]⁵⁾. Daraus folgt, dass Ring A die 18(oder 19)(4→3)abeo-Abietan-Struktur besitzt, Ring B an C(6) eine β -OH-Gruppe aufweist und die Aldehyd-Gruppe somit in die Seitenkette verlegt werden muss⁶⁾. Wie die ^1H -NMR-Spektren und Entkopplungsexperimente (inkl. 2D-COSY) zeigen, kommt dafür nur eine Formylcyclopropan-Struktur in Frage [$2,40\text{ ppm}$ (dd , $^2J = 3,6$, $^3J = 8,8\text{ Hz}$, H–C(16)); $2,71\text{ ppm}$ (dd , $^2J = 3,6$, $^3J = 8,4\text{ Hz}$, H'–C(16'))]; $2,81\text{ ppm}$ (d' , $^3J = 8,8$, $8,4$, $5,9\text{ Hz}$, H–C(15)); $9,46\text{ ppm}$ (d , $^3J = 5,9\text{ Hz}$, H–C(17))]. Erwartungsgemäss ist im ^{13}C -NMR-Spektrum C(15) verglichen mit den Spiro(methylcyclopropanen) um *ca.* 20 ppm paramagnetisch verschoben ($45,4\text{ ppm}$, d).

Allerdings ist es uns bisher nicht gelungen, Beweise für die Konfiguration von C(13) und C(15) zu finden. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der übrigen Zentren

Schema 1



⁵⁾ Verbindung 11 in [5].

⁶⁾ Abietan-Numerierung.

⁷⁾ H' steht *cis* zu C(17), vgl. [6]. Die Zuordnung basiert auf dem Befund, dass in Cyclopropanen $^3J_{cis} > ^3J_{trans}$ ist [7].

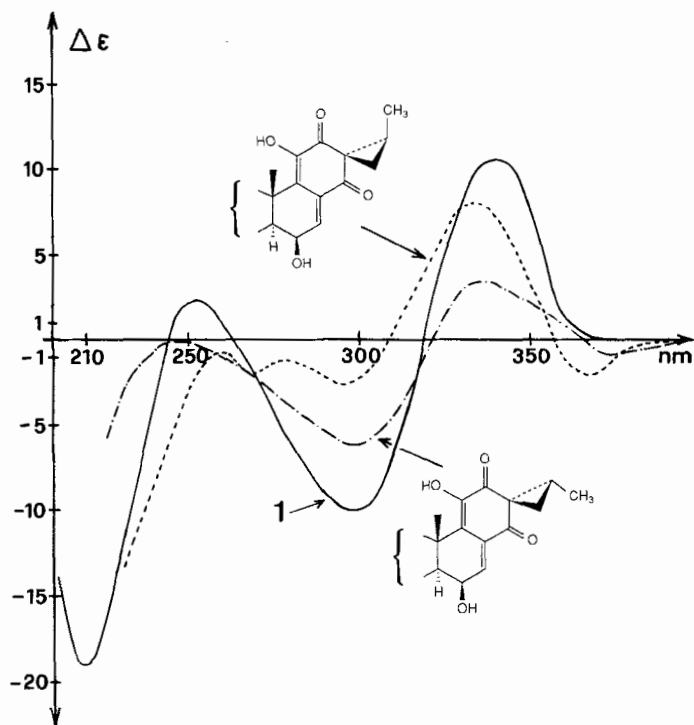


Fig. 1. Vergleich der CD-Spektren von Fredericon A (**1**) (—) mit diastereoisomeren Spiro(methylcyclopropan)-phenanthren-1,3-dionen ((13*R*, 15*S*): - - - -; (13*R*, 15*R*): - · - · -). Nur Partialstrukturen sind gezeichnet, vgl. [5].

können die CD-Kurven nicht zu Vergleichen herangezogen werden, da die Aldehyd-Gruppe offensichtlich einen grossen Einfluss ausübt; s. Fig. 1. Die in **1** angegebene absolute Konfiguration beruht einerseits auf dem biogenetischen Zusammenhang und nimmt eine Herkunft aus einem Abietan-Vorläufer an und andererseits auf der Überführung in die Fredericone C (**5**) und D (**6**), deren absolute Konfiguration aus CD-Vergleichen mit anderen Royleanonen und abietanoiden Chinon-methiden gesichert ist (s. Kap. 3). Fredericon A hat somit Struktur **1** und ist systematisch als (1*ξ*, 2*ξ*, 4'*bS*, 8'*aS*, 9'*R*)-2-Formyl-4', 9'-dihydroxy-4'*b*, 7', 8'-trimethyl-5', 6', 8'*a*, 9'-tetrahydrospiro[cyclopropan-1, 2'-(1'*H*)-phenanthren]-1', 3'(4'*bH*)-trion zu bezeichnen.

2. Fredericon B (3; s. Schema 1). – Von dieser Verbindung wurden 11 mg gelboranges Pulver (aus 200 g trockenen Blättern) erhalten. Sie ist nach Farbreaktionen, UV/VIS- und IR-Spektren ein Hydroxy-1,4-benzochinon (λ_{\max} 274 (4,05), 403 (2,82) nm; 1650, 1632, 1606 cm^{-1}). Damit kann aus dem biogenetischen Zusammenhang auf das Vorliegen eines Royleanons geschlossen werden. Das sehr charakteristische MS weist das Molecularion bei m/z 388 (23%, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6$) auf. Fredericon B ist isomer mit den Plectranthonen G und H [4]. Es weist wie diese eine AcO-Gruppe auf (1730 cm^{-1} ; 2,05 ppm (*s*)), die aber keinen sekundären, sondern einen primären Alkohol verestert (4,06 ppm, *t*, $^3J = 6,5$ Hz).

Im MS fällt das prominente Ion mit m/z 295 (80%) auf, das durch Abspaltung von HOAc, H_2O und CH_3 zustande kommt. Wir weisen ihm die tentative Struktur **4** zu. Eine

analoge Fragmentierung wurde bei zahlreichen Coleonen und Royleanonon beobachtet; sie scheint immer dann begünstigt zu sein, wenn das Kation durch ausgedehnte Konjugation – bevorzugt über alle 3 Ringe – stabilisiert ist. Beispiele sind Coleon E [8] mit m/z 309 (100%, $M^+ - H_2O - CH_3$) und Coleon F [9] mit m/z 309 (100%, $M^+ - CH_3$) oder Uncinaton [10] mit m/z 311 (68%, $M^+ - CH_3$). Daraus darf geschlossen werden, dass in **3** die Voraussetzungen für die Bildung von **4** gegeben sind, nämlich die Anwesenheit einer Doppelbindung in Ring A und eine leicht eliminierbare Gruppe in Ring B. Die 1H -NMR-Spektren (s. *Exper. Teil*) bestätigen diese Schlussfolgerungen und bringen weitere Strukturbeispiele.

1H -NMR-Signale bei 1,68 und 1,82 ppm (je br. s, $w_{1/2} = 5$ Hz, $CH_3-C(4)$, $CH_3-C(3)$)⁶ zeigen die 18(oder 19)(4→3)*abeo*-Abietan-Struktur auf, wie sie in den Coleonen E [8], F [9], M und O [11], den Plectranthonen J und L [4], den Plectrinonen A und B [4] sowie im Uncinaton [10] gefunden worden ist. Die Positionen C(1) und C(2) von Ring A sind nicht substituiert (vgl. $H_{\beta}-C(1)$ bei 2,67 ppm (br. dd, $^2J = 13$, $^3J = 7,2$ Hz)). Ein charakteristisches *ABX*-System zeigt, dass Ring B an C(6) eine β -OH-Gruppe trägt (4,68 ppm, *d t'*, $^3J(6\alpha,7\alpha) = 5,2$, $^3J(6\alpha,7\beta) \approx ^3J(6\alpha,5\alpha) < 1$ Hz, $H_{\alpha}-C(6)$), während C(7) unsubstituiert ist (vgl. 6 β -Hydroxyroyleanon [12–14]). Der *AB*-Teil der Protonen an C(7) bei 2,71 ppm ($^3J(7\alpha,6\alpha) = 5,2$ Hz, $H_{\alpha}-C(7)$) und 2,87 ppm ($^3J(7\beta,6\alpha) \approx ^4J(7\beta,5\alpha) < 1$ Hz, $H_{\beta}-C(7)$) weist die auffallende, von uns mehrfach beschriebene [13] [14], grosse geminale Kopplungskonstante von 21 Hz auf (vgl. auch [15]). Zugleich kann aus $^3J(6\alpha,5\alpha) < 1$ Hz auf die *trans-AB*-Verknüpfung geschlossen werden. Ausser $CH_3(20)$ (1,42 ppm, s) weist Fredericon B keine weitere CH_3 -Gruppe mehr auf. Die noch fehlenden 3 C-Atome (je t im ^{13}C -NMR-Spektrum, vgl. *Exper. Teil*) sowie die AcO-Gruppe müssen am chinoiden Ring C lokalisiert werden. Das diesen Strukturelementen zugehörige Spin-System liess sich in (D)₆Benzol als *ABM₂X₂*-System mit Signalen bei 1,77 ppm (M_2 , $^3J = 7,5$, 6,5 Hz, $CH_2(16)$), 2,51, 2,52 ppm (*AB*, $^2J = 12,9$, $^3J = 7,5$ Hz, $CH_2(15)$) und 4,00 ppm (X_2 , $^3J = 6,5$ Hz, $CH_2(17)$) interpretieren. Somit liegt eine 3-Acetoxypropyl-Seitenkette vor. Ihre Position an C(13) nehmen wir vor allem aus biogenetischen Überlegungen an.

Die absolute Konfiguration, wie sie in **3** angegeben ist, ergibt sich aus dem CD-Spektrum. Der Kurvenverlauf entspricht weitgehend dem von 6 β -Hydroxyroyleanon, vgl. *Exper. Teil* und [13]. Systematisch ist Fredericon B als (4bS,8aS,9R)-4b,5,6,8a,9,10-Hexahydro-3,9-dihydroxy-4b,7,8-trimethyl-2-(3-acetoxypropyl)phenanthren-1,4-dion zu bezeichnen.

3. *Fredericone C (5) und D (6)*; s. *Schema 1*). In einer weiteren Aufarbeitung wurde nach chromatographischer Vortrennung des Gesamtextraktes eine Fraktion, die hauptsächlich Fredericon A (**1**) enthielt, mit MeOH solvolysiert (vgl. [5] [16–18]). Das erhaltene Gemisch liess sich leicht an Kieselgel in 2 gelbe Hauptprodukte auftrennen. Die rascher laufende Verbindung nennen wir Fredericon C (**5**), die polarere Fredericon D (**6**).

Fredericon C (5); schwefelgelbe Quader; C₂₂H₂₈O) ist ein 1,4-Benzochinon mit λ_{max} 267 (3,97) und ca. 395 (2,59) nm und $\tilde{\nu}_{max}$ 1675, 1662, 1650 und 1612 cm⁻¹, das aber auf DC-Platten keine Violettfärbung beim Bedampfen mit NH₃ zeigt. Daraus muss auf ein *O*-Alkylroyleanon geschlossen werden. Damit stimmt – scheinbar – das 1H -NMR-Spektrum überein.

Das 1H -NMR-Spektrum von **5** zeigt Signale für 2 MeO-Gruppen (3,56, 3,57 ppm (je s)). Die eine steht α an C(7)⁶, denn Ring B weist dasselbe Kopplungsmuster auf, wie wir es bei Royleanonon, die durch Methanololyse von Spirocoleonen erhalten wurden, gefunden hatten [5] [16–18]. Somit ist Ring B an C(6) β -hydroxyliert (4,46 ppm, m, $w_{1/2} = 6$ Hz, $H_{\alpha}-C(6)$) und C(7) α -methoxyliert (4,22 ppm, *d*, $^3J = 2$ Hz, $H_{\beta}-C(7)$). Ring A ist unsubstituiert wie in **1** und **3** (2,56 ppm, *dd*, $^2J = 13,5$, $^3J = 6,5$ Hz, $H_{\beta}-C(1)$) und enthält die 18(oder 19)(4→3)*abeo*-Abietan-Substruktur (1,69, 1,84 ppm, je br. s, $w_{1/2} = 5$ Hz). Besonders auffällig ist im 1H -NMR-Spektrum ein *d* bei 5,08 ppm mit $^3J = 3$ Hz, dessen Kopplungspartner der *X*-Teil eines *ABX*-Systems ist (4,07 ppm, $w_{1/2} = 12$ Hz). Aus seiner Lage schliessen wir auf ein Acetal-Proton. Durch zahlreiche Doppelresonanzexperimente lässt sich schliesslich die Sequenz $-O-CH(OCH_3)-CH(OH)-CH_2-C \rightleftharpoons$ oder $-O-CH(OH)-CH(OCH_3)-CH_2-C \rightleftharpoons$ ableiten.

Die genaue Analyse zeigt aber, dass anstelle eines Royleanon-*O*-methylethers ein Dihydropyran-Ring vorliegen muss. Die relative Konfiguration der Substituenten konnte jedoch nicht eindeutig abgeleitet werden. Die endgültige Aufklärung der Struktur **5** brachte die Röntgenstrukturanalyse (s. *Kap. 4*). Die absolute Konfiguration folgt aus dem für abietanoide 1,4-Benzochinone (Royleanone) charakteristischen Verlauf der CD-Kurve (positiver *Cotton*-Effekt um *ca.* 270–280 nm, s. *Exper. Teil* und [13]). Systematisch ist Fredericon C als (4*aS*,5*S*,6*S*,9*R*,10*R*,12*bS*)-4*a*,5,6,9,10,12*b*-Hexahydro-5,9-dihydroxy-6,10-dimethoxy-3,4,12*b*-trimethyl-1*H*-phenanthro[3,2-*b*]pyran-7,12(2*H*,8*H*)-dion (**5**) zu bezeichnen⁸⁾.

Fredericon D (**6**; goldgelbe Plättchen mit bräunlichem Schimmer) zeigt ein gut ausgeprägtes Molekularion bei *m/z* 374 (76%, C₂₁H₂₆O₆). Sein einfaches, in diesem Zusammenhang aber dennoch charakteristisches UV- (λ_{max} 309 (4,38), *ca.* 375 (3,30) nm) und IR-Spektrum ($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1610, 1578 cm⁻¹) stimmt mit dem Chromophor eines Chinon-methids überein, wie er erstmals im Taxodon [19] und später in modifizierten Royleanonen [16] sowie in den Lanugonen L, M und N [20] und weiteren Verbindungen aufgefunden wurde.

¹H-NMR-Spektren zeigen, dass Ring A wieder die 18(oder 19)(4→3)*abeo*-Abietan-Substruktur besitzt. Positionen 1 und 2⁶⁾ sind unsubstituiert und H _{β} -C(1) erscheint bei 3,01 ppm als *ddd* mit 13,1, 6,1 und 1,4 Hz. Die deutlich tiefere Lage, verglichen mit den Royleanonen **3** und **5**, hängt mit der fixierten Konformation von HO-C(11) zusammen, so dass H _{β} -C(1) ziemlich genau in die Ebene der n-Orbitale des sp³-hybridisierten O-Atoms gerät (sog. 'rabbit-ear-effect'⁹⁾). Dies stützt die aus dem UV und IR gezogenen Schlussfolgerungen, sowohl die Lage der H-Brücke von HO-C(11) als auch von H _{β} -C(1) in **1** und **6** stimmen genau überein. Ring B ist analog zu **1** substituiert. Entkopplungsexperimente ergaben, dass wiederum wie in Fredericon C (**5**) eine Dihydropyran-Acetal-Sequenz vorliegt.

Die Struktur von **6** wurde schliesslich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelöst (s. *Kap. 4*). Ein Vergleich der CD-Kurve von **6** mit denjenigen von Chinon-methiden des Taxodontypus (Lanugone L und M [20]) zeigt, dass **6** die Abietan-Konfiguration zukommt (negativer *Cotton*-Effekt um *ca.* 310 nm; s. *Exper. Teil* und [20]). Fredericon D (**6**) ist systematisch als (4*R*,5*R*,8*R*,8*aS*,12*aS*)-5,8,8*a*,11,12,12*a*-Hexahydro-1,4,8-trihydroxy-5-methoxy-9,10,12*a*-trimethyl-3*H*-phenanthro[3,2-*b*]pyran-2(4*H*)-on zu bezeichnen.

4. Kristallstrukturbestimmung von **5 und **6**¹⁰⁾.** – Die Intensitäten wurden auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit MoK _{α} -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71069$ Å) im ' ω -scan'-Modus gemessen und den üblichen Korrekturen (ohne Absorptionskorrektur) unterzogen. Die Intensität *I* jener Reflexe, bei denen $I < 0,5\sigma(I)$ war, wurden auf $I = 0,25\sigma(I)$ gesetzt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Die H-Atome wurden nach anisotroper Verfeinerung der übrigen Atome mit Differenzelektronendichteberechnungen lokalisiert und in der weiteren Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren frei variiert. In den letzten geblockten Kaskadenverfeinerungen mit etwa 100 Variablen pro Block wurden die Variablen mit den Strukturfaktoren aller unabhängigen Reflexe zur Konvergenz gebracht. In beiden Strukturen liegen die höchsten Restelektronendichten auf Bindungen. Die Strukturauflösungen und Verfeinerungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [22]. Es wurde keine absolute Konfigurationsbestimmung durchgeführt, vgl. jedoch die Diskussion der CD-Kurven in *Kap. 3*.

Stereoskopische Molekülzeichnungen sind in den *Fig. 2* und *3* wiedergegeben. Sie zeigen, dass im Ring D (Dihydropyran) von **5** und **6** die OH- und die MeO-Gruppen

⁸⁾ Man beachte, dass die Numerierung wie beim Abietan im Ring A beginnt und an der Peripherie über den Heterocyclus führt.

⁹⁾ Zusammenstellung solcher Effekte, s. Fussnote 3 in [21] und darauffolgende Arbeiten.

¹⁰⁾ Durchgeführt von Dr. R. Prewo; weitere kristallographische Daten sind bei R. P. erhältlich.

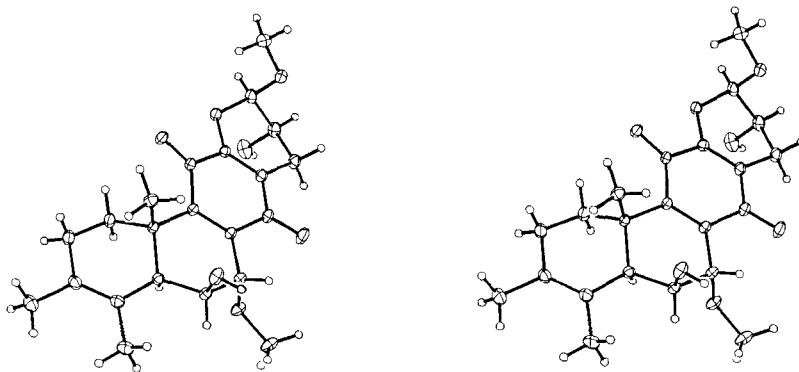


Fig. 2. Stereobild von 5. Die H-Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt, die übrigen Atome mit Ellipsoiden entsprechend 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

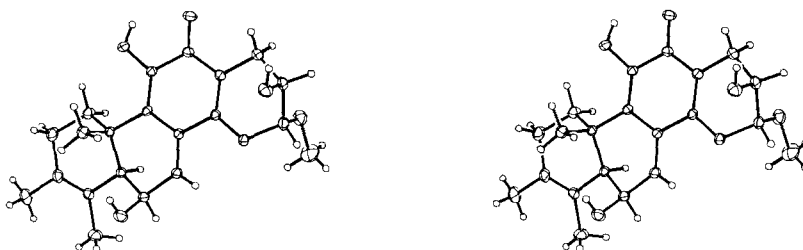


Fig. 3. Stereobild von 6. S. Legende zu Fig. 2.

jeweils die *trans*-diaxiale Position einnehmen. Da die absolute Konfiguration aufgrund der chiroptischen Vergleiche gesichert ist, weisen somit beide Verbindungen die (16*R*,17*R*)-Konfiguration⁶⁾ auf. Bemerkenswert ist die unterschiedliche Länge der CO-Bindungen an der Acetal-Funktion. Die Länge der endocyclischen Bindung ist mit 1,447 (1) Å in **5** und 1,440 (2) Å in **6** deutlich grösser als die der exocyclischen mit 1,392 (2) bzw. 1,389 (2) Å, obwohl der anomere Effekt [23] bei beiden Bindungen infolge der ähnlichen Grösse der vier (C–O–C–O)-Torsionswinkel (–62 bis –76°) einen ähnlichen Einfluss auf beide CO-Abstände in beiden Verbindungen haben sollte. Wahrscheinlich sind die nichtbindenden Elektronenpaare des endocyclischen O-Atomes durch das benachbarte π -System so stark beeinflusst, dass die Wechselwirkungen des einen n-Orbitals mit dem antibindenden der exocyclischen CO-Bindung behindert ist.

Ring C ist annähernd planar mit leichten Abweichungen zur Boot-Form in **5** und zur Sofa-Form in **6**. C(11) weicht in beiden Verbindungen am stärksten von der Ebene ab. Die übrigen Ringe, von denen jeder eine Doppelbindung enthält, bilden Halbsessel, die teilweise verzerrt sind, besonders Ring A in **5**, der sich einer Sofa-Konformation mit C(10) als ausgezeichnetem Atom annähert, und Ring B in **6** mit drei benachbarten, sp^2 -konfigurierten C-Atomen, der zwar in erster Näherung ebenfalls einen Halbsessel – hier mit C(5) und C(10) als von der Ebene abweichenden Atomen – bildet, aber in Richtung Sofa-Konformation mit C(5) als ausgezeichnetem Atom verzerrt ist. Alle Protonen der OH-Gruppen sind an H-Brücken beteiligt, wobei das H-Atom der enolisierten α -Diketo-Gruppe von **6** wie im Lanugon L und im Royleanon sowohl zum O-Atom der

Tab. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **5** und **6**

Lösungsmittel	Aceton (Spur CH ₂ Cl ₂)/(i-Pr) ₂ O/Hexan	Aceton/(i-Pr) ₂ O/Hexan
Summenformel	C ₂₂ H ₂₈ O ₇	C ₂₁ H ₂₆ O ₆
MG.	404,46	374,43
<i>T</i> (ca.)	–140°	–140°
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>Z</i>	2	2
<i>a</i>	7,756 (1) Å	11,086 (1) Å
<i>b</i>	14,288 (1) Å	8,288 (1) Å
<i>c</i>	9,202 (1) Å	10,804 (1) Å
β	102,88 (1)°	109,93 (1)°
Zahl der dazu zentrierten Reflexe	80	64
Im Bereich	40° ≤ $ 2\theta $ ≤ 52°	38° ≤ $ 2\theta $ ≤ 50°
Zahl der unabhängigen Reflexe	5393	5185
2 θ (max.)	75°	75°
Zahl der Variablen	374	348
<i>R</i>	0,046	0,058
<i>R</i> _w	0,048	0,053
Reziprokes Gewichtsschema ^{1/w}	$\sigma_F^2 + 0,0008 F^2$	$\sigma_F^2 + 0,0009 F^2$
σ (<i>d</i> _{cc})	0,001–0,002 Å	0,002–0,003 Å
Δ/σ (max.)	0,04	0,02
Δ/ρ (max.)	0,49 eÅ ^{–3}	0,51 eÅ ^{–3}

benachbarten Keto-Gruppe als auch zu einem *O*-Atom eines zweiten Moleküls eine H-Brücke bildet [18] [20].

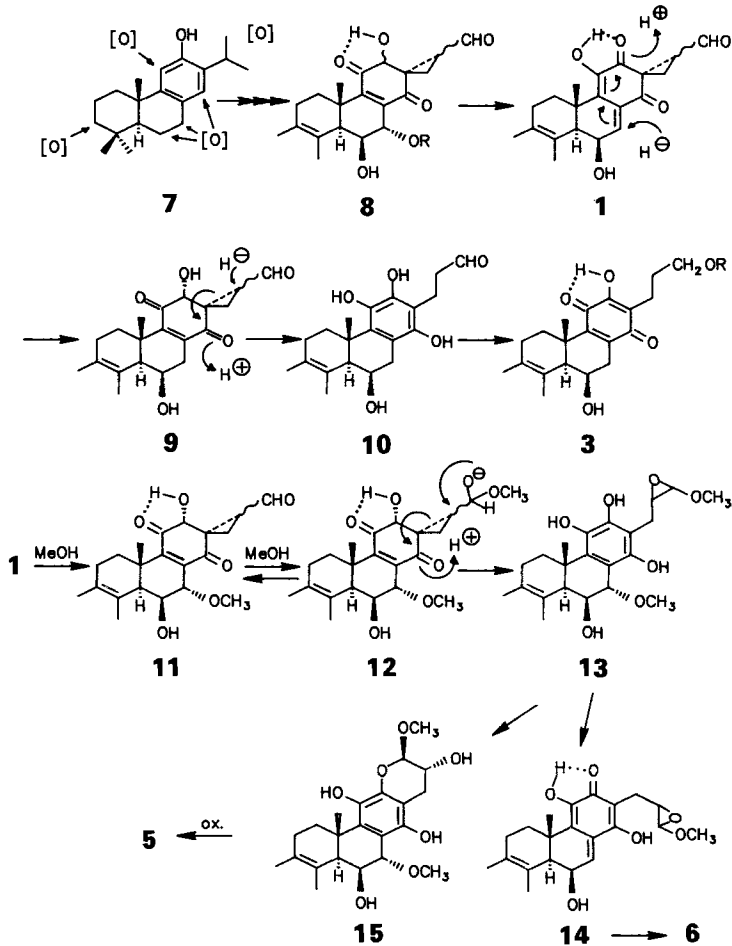
5. Zur Struktur der Fredericone (s. *Schema 2*). – Die Struktur von Fredericon A (**1**) ist wegen der 1,1,2-Tricarbonylcyclopropan-Struktur bemerkenswert. Dass damit die Reaktivität des Spirocyclopropan-Ringes gegenüber den bisher untersuchten Vertretern¹¹⁾ nochmals stark erhöht ist, liegt auf der Hand. Vor allem ist **1** auch der erste natürlich vorkommende Vertreter des Spiro[cyclopropan-1,2'-phenanthren]-1',3'-dion-Typus. Diesen hatten wir vor kurzem durch basenkatalysierte 1,6-Elimination aus Spirocoleonen mit Abgangsgruppen an C(7)⁶ hergestellt und eingehend charakterisiert [5]. Aufgrund dieser Erfahrungen vermuten wir, dass sich Fredericon A aus einem noch nicht nachgewiesenen 'Präfredericon A' (**8**) gebildet hat, welches seinerseits aus Ferruginol (**7**) in vielen Einzelschritten, für die wir in früheren Arbeiten manche Beispiele präsentiert haben, entstanden ist.

Die doppelte Oxygenierung der *i*-Pr-Gruppe in **7** haben wir schon früher in den Coleonen K [25] [26], W [16] [27] [28] und X [28], und die oxygenierte Me-Gruppe am Cyclopropan je an einem Coleon-P- und Coleon-Z-Derivat [28] [29] aufgefunden. Neu ist die Weiteroxydation zum Aldehyd in **1**. Die reduktive Modifikation von **1** umfasst nicht nur eine 1,6-Addition eines Hydrid-Ions (→**9**; vgl. [4]) sondern neu auch die Öffnung des Spirocyclopropan-Rings. Dabei entsteht intermediär das oxydationempfindliche Hydrochinon **10** bzw. seine cyclischen Halbacetal-Tautomeren, und es scheint uns deshalb verlockend, zur weiteren Reduktion der Aldehyd-Gruppe eine intramolekulare Redox-Reaktion von **10**→**3** zu postulieren – möglicherweise ist die Aldehyd-Gruppe in **1**, **9** und **10** einem direkten Angriff eines Hydrid-Ions durch Halbacetal-Bildung entzogen¹²⁾.

¹¹⁾ Zusammenfassung s. [24].

¹²⁾ Als Vorläufer denkbar wäre auch ein Spirocoleon mit einer Acetoxymethyl-Gruppe an C(15), vgl. [28] [29].

Schema 2



Bisher sind unter den Coleonen zahlreiche Vertreter mit Isopropyl-, 2-Propenyl- und 2-Hydroxypropyl-Seitenketten bekannt geworden (Zusammenfassung s. [24]). Die letzteren beiden wurden durch solvolytische und sigmatrope Ringöffnungen an Spirocoleonen hergeleitet. Hier ist nun mit der 3-Hydroxypropyl-Seitenkette eine neue Variante der Modifikation eines solchen Spirocoleons aufgefunden worden.

Zur Umwandlung von Fredericon A (1) in die Fredericone C (5) und D (6) nehmen wir einfache Additions- und Eliminationsprozesse an ($\rightarrow 11, 12$), denen wir in früheren Untersuchungen an Spirocoleonen bereits begegnet sind. Neu ist die postulierte intramolekulare Cyclopropan-Öffnung aus dem Halbacetal 12 heraus, welche zum Methoxyoxiran 13 führt. Von hier können sich konkurrierende Reaktionen entweder durch 1,6-Elimination zu 6 oder durch Ringöffnung und Oxydation zu 15 und 5 führen. Die Konfiguration an C(15) von 1 ist noch nicht bekannt, doch muss in Analogie zu früheren Befunden [18] angenommen werden, dass sie für den Verlauf dieser Reaktionen mitent-

scheidend ist. Da die durch MeOH-Addition an **1** bewirkte Umlagerung auch durch andere Nucleophile ausgelöst werden könnte, dürfte eine weitere Analyse der zahlreichen noch nicht rein isolierten anderen Inhaltsstoffe aus *C. fredericii* zur Abrundung des skizzierten hypothetischen Bildungsschemas (*Schema 2*) führen.

Wir danken dem Botanischen Garten der Universität Basel für die Überlassung von Samen von *C. fredericii*, Herrn Prof. Dr. P.K. Endress für Hilfe bei der Literaturbeschaffung, den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die teilweise finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Dr. Helmut-Legerlotz-Stiftung für ein Stipendium an ZZY und der Direktion der Sunstar Inc., Osaka, Japan, für einen Urlaub, der H.N. die Teilnahme an diesem und anderen Projekten ermöglichte.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Arbeitstechniken, Geräte und Angaben von Spektraldaten s. z. B. [4] [20] [26].

1. *Isolierung der Fredericone.* Bei RT. wurden 200 g lufttrockene Blätter und feine Zweige von *C. fredericii* mit je 3 l Et₂O 30 min extrahiert. Nach Vereinigung der Extrakte und Eindampfen wurden 2,2 g Extraktionsstoffe erhalten. Chromatographie an *Sephadex LH-20* (3,7 × 32 cm) mit Hexan/CH₂Cl₂ 1:1 ergab 80 Fraktionen zu je 50 ml. Aus den *Fraktionen 8–30* wurden 144 mg oranger Rückstand gewonnen, welcher durch präp. DC in 2 sehr nahe beieinander liegende Banden (*R_f* 0,52 Hauptbande und 0,60 Nebenbande mit Et₂O) getrennt wurde. Aus der Hauptbande wurde *Fredericon B (3; 11 mg)* gewonnen. Aus den *Fraktionen 31–60* erhielten wir 561 mg blassgelben Rückstand, der an SiO₂ (2 × 40 cm) mit CH₂Cl₂ und CH₂Cl₂/Aceton 9:1 erneut chromatographiert wurde. Aufgefangen wurden Fraktionen zu 100 ml. *Fraktionen 4–6* gaben 121 mg hellgelben Rückstand. Weitere Reini- gung erfolgte durch präp. DC mit Et₂O. Schliesslich wurden 60 mg *Fredericon A (1)* erhalten.

2. *Methanolyse von 1 zu 5 und 6.* 2.1. Ein weiterer Extrakt aus 400 g trockenen Blättern, erhalten wie in *Exper. 1*, wurde mit kaltem Aceton zur Abtrennung von Triterpenen und Wachsen digeriert und das Lösliche an *Sephadex LH-20* mit Hexan/CH₂Cl₂ 1:1 bis 1:2 chromatographiert. Die rohe, **1** enthaltende Zone (240 mg aus 1,02 g Rohextrakt) wurde nach [18] in ges. NaHCO₃/MeOH-Lsg. gelöst und unter N₂ über Nacht bei RT. stehen gelassen, nach Eindampfen wurde der Rückstand mit Et₂O überschichtet und mit verd. H₂SO₄-Lsg. angesäuert. Darauf wurde das Gemisch an Kieselgel mit Benzol/Aceton 4:1 getrennt. Das rascher wandernde gelbe *Fredericon C (5)* wurde aus (i-Pr)₂O/Hexan kristallisiert sowie mehrfach aus Aceton/CH₂Cl₂/(i-Pr)₂O/Hexan umkristallisiert. Das polarere, in ähnlicher Menge erhaltene *Fredericon D (6)* wurde in gleicher Weise umkristallisiert.

2.2. Die Lsg. von 5 mg reinem **1** in 5 ml ges. NaHCO₃/MeOH-Lsg. wurde 8 h unter N₂ und RT. gerührt. Nach Eindampfen, Ansäuern mit einigen Tropfen 2N H₂SO₄ und Extraktion wurde an SiO₂ chromatographiert. Erhalten wurden 1,3 mg **5**. Bei diesem Experiment konnte die Bildung von **6** nicht nachgewiesen werden.

3. *Daten.* 3.1 *Fredericon A (1).* Hellgelbes, amorphes Pulver. UV/VIS (Et₂O): 325 (4,04), ca. 402 (2,35). CD (Et₂O, *c* = 1,04 × 10⁻⁴, *d* = 10 mm, RT.): 219 (–18,9), 243 (0), 252 (+2,4), 263 (0), 297 (–10,4), 319 (0), 338 (+10,9), 372 (0). IR (CHCl₃): 3610w, 3390m, 3005m, 2980m, 2930m, 2890m, 2840w, 1710s, 1650s, 1610s, 1412s, 1350s, 1328s, 1154s, 1116m, 1070m, 1040m, 982w, 828w. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,34 (s, CH₃(20)); 1,71 (br. s, w_{1/2} = 5, CH₃–C(4)); 1,72 (d', ²J = 13,5, ³J(1α,2β) ≈ 14, ³J(1α,2α) ≈ 6, H_α–C(1)); 1,82 (br. s, w_{1/2} = 5, CH₃–C(3)); 2,02 (br. ddd, ²J = 18, ³J(2α,1α) ≈ 6, ³J(2α,1β) = 1,2, H_α–C(2)); 2,28 (t-artiges br. m: ²J = 18, w_{1/2} ≈ 35, H_β–C(2)); 2,40 (dd, ²J = 3,6, ³J_{cis}(16,15) = 8,8, H–C(16)); 2,41 (br. s, w_{1/2} = 10, H_α–C(5)); 2,71 (dd, ²J = 3,6, ³J_{trans}(16',15) = 8,4, H'–C(16'))); 2,81 (d', ³J_{cis}(15,16) = 8,8, ³J_{trans}(16',15) = 8,4, ³J(15,17) = 5,9, H–C(15)); 3,00 (ddd, ²J = 13,5, ³J(1β,2β) = 6,0, ³J(1β,2α) = 1,2, H_β–C(1)); 4,80 (br. d, ³J(6α,7) = 6,1, ³J(6α,5α) < 1, H_α–C(6)); 7,02 (s, OH–C(11)); 7,22 (d, ³J(7,6α) = 6,1, H–C(7)); 9,46 (d, ³J(17,15) = 5,9, H–C(17)). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 15,0, 19,1 (je *q*, C(18), C(19)); 18,6 (*q*, C(20)); 27,1 (*t*, C(16)); 29,3, 32,1 (je *t*, C(1), C(2)); 37,6 (*s*, C(10)); 43,7 (*s*, C(13)); 45,4 (*d*, C(15)); 47,2 (*d*, C(5)); 63,9 (*d*, C(6)); 122,3, 128,9 (je *s*, C(3), C(4)); 130,9 (*s*, C(8)); 133,4 (*s*, C(9)); 138,7 (*d*, C(7)); 143,2 (*s*, C(11)); 188,7 (*s*, C(12)); 191,1 (*s*, C(14)); 196,7 (*d*, C(17)). MS: 342 (20, M⁺), 327 (13, M⁺ – CH₃), 324 (4, M⁺ – H₂O), 313 (6, M⁺ – CHO), 311 (8), 309 (M⁺ – CH₃ – H₂O), 299 (8), 285 (7), 269 (7), 267 (7), 249 (9), 248 (14), 219 (7), 165 (10), 129 (10), 128 (14), 115 (17), 105 (10), 101 (13), 95 (11), 91 (22), 79 (13), 77 (22), 65 (13), 59 (38), 55 (19), 53 (16), 51 (10), 43 (100), 41 (44).

3.2. *Fredericon B (2)*. Gelboranges, amorphes Pulver. UV/VIS (Et₂O): 274 (4,05), 360 (2,58), 403 (2,82). CD (Et₂O, $c = 1,47 \times 10^{-4}$, $d = 5$ mm, RT.): 216 (0), 223 (-1,9), 241 (0), 273 (+11,4), 312 (0), 401 (-0,6), 469 (0). IR (KBr): 3490m, 3400m (br.), 2910m, 2885m, 1730s, 1650s, 1632s, 1606m, 1362m, 1333m, 1272s, 1260s, 1195m, 1144m, 1083w, 1038m, 972w. ¹H-NMR (400 MHz, (D)₆Benzol): 1,29 (*d'*, ²*J* = 12,3, ³*J*(1 α ,2 β) \approx 13, ³*J*(1 α ,2 α) \approx 7, H α -C(1)); 1,535 (*s*, CH₃(20)); 1,54 (br. *s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃-C(4)); 1,62 (br. *s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃-C(3)); 1,69 (*s*, AcO-C(17)); 1,77 (*M*₂ von *ABM*₂*X*₂, *quint*-artig, ³*J* = 7,5, 6,5, CH₂(16)); 1,87 (br. *s*, $w_{1/2} = 10$, H α -C(5)); 1,90 (br. *dd*, ²*J* = 18, ³*J*(2 α ,1 α) \approx 7, $w_{1/2} \approx 30$, H α -C(2)); 2,17 (*t*-artiges br. *m*, ²*J* = 18, $w_{1/2} \approx 40$, H β -C(2)); 2,34 (*B* von *ABX*, ²*J* = 20,8, ³*J*(7 α ,6 α) = 5,1, H α -C(7)); 2,51, 2,52 (*AB* von *ABM*₂*X*₂, je *t*-artig, ²*J* = 12,9, ³*J* = 7,5, CH₂(15)); 2,63 (*A* von *ABX*, *d'*, ²*J* = 20,8, ³*J*(7 β ,6 α) \approx ⁴*J*(7 β ,5 α) = 1,2, H β -C(7)); 2,79 (*dd*, ²*J* = 12,3, ³*J*(1 β ,2 β) = 7,2, H β -C(1)); 4,00 (*X*₂ von *ABM*₂*X*₂, ³*J* = 6,5, CH₂(17)); 4,02 (*X* von *ABX*, ³*J*(6 α ,7 α) = 5,1, ³*J*(6 α ,7 β) \approx ³*J*(6 α ,5 α) = 1,2, H α -C(6)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,42 (*s*, CH₃(20)); 1,43 (*d'*, ²*J* = 13, ³*J*(1 α ,2 β) \approx 14, ³*J*(1 α ,2 α) \approx 7, H α -C(1)); 1,68 (br. *s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃-C(4)); 1,82 (br. *s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃-C(3)); 1,82 (*m*, CH₂(16)); 2,05 (*s*, AcO-C(17)); *ca.* 2,05 (br. *m*, $w_{1/2} \approx 30$, H α -C(2)); 2,25 (*t*-artiges br. *m*, $w_{1/2} \approx 40$, H β -C(2)); 2,28 (br. *s*, $w_{1/2} = 9$, H α -C(5)); 2,51 (*t'*, ³*J* \approx 7,5, CH₂(15)); 2,67 (br. *dd*, ²*J* = 13, ³*J*(1 β ,2 β) = 7,2, H β -C(1)); 2,71 (*B* von *ABX*, ²*J* = 21, ³*J*(7 α ,6 α) = 5,2, H α -C(7)); 2,87 (*A* von *ABX*, *d'*, ²*J* = 21, ³*J*(7 β ,6 α) \approx ⁴*J*(7 β ,5 α) < 1, H β -C(7)); 4,06 (*t*, ³*J* = 6,5, CH₂(17)); 4,68 (*X* von *ABX*, *d'*, ³*J*(6 α ,7 α) = 5,2, ³*J*(6 α ,5 α) \approx ³*J*(6 α ,7 β) < 1, H α -C(6)); 7,19 (*s*, OH-C(12)). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 14,7, 19,0 (je *q*, C(18), C(19)); 19,2 (*q*, C(20)); 19,2, 26,8, 30,0 (je *t*, C(1), C(2), C(16)); 20,8 (*q*, CH₃COO-C(17)); 34,2, 34,3 (je *t*, C(7), C(15)); 36,1 (*s*, C(10)); 48,4 (*d*, C(5)); 64,0 (*t*, C(17)); 64,3 (*d*, C(6)); 118,4 (*s*, C(13)); 123,2, 128,3 (je *s*, C(3), C(4)); 142,1 (*s*, C(8)); 144,6 (*s*, C(9)); 151,3 (*s*, C(12)); 171,1 (*s*, CH₃COO-C(17)); 182,4 (*s*, C(11)); 187,3 (*s*, C(14)). MS: 388 (26, *M*⁺), 370 (15, *M*⁺ - H₂O), 355 (7, *M*⁺ - H₂O - CH₃), 328 (58, *M*⁺ - HOAc), 313 (25, 328 - CH₃), 310 (43, 328 - H₂O), 295 (80, 4), 282 (37, 310 - CO), 277 (24, 295 - H₂O), 267 (28, 282 - CH₃), 218 (17), 217 (16), 169 (15), 115 (16), 91 (26), 77 (23), 60 (23), 55 (23), 45 (28), 43 (100), 41 (42).

3.3. *Fredericon C (5)*. Schwefelgelbe Quader. Schmp. 188,2-188,4° (Aceton(Spur CH₂Cl₂)/(i-Pr)₂O/Hexan). UV/VIS (Et₂O): 267 (3,97), 362 (2,70), *ca.* 395 (sh, 2,59). CD (Et₂O, $c = 1,89 \times 10^{-4}$, $d = 5$ mm, RT.): 214 (0), 241 (-4,0), 257 (0), 283 (+12,1), 384 (0). IR (CHCl₃): 3590w, 3000w, 2940m, 2850w, 1675s, 1662s, 1650s, 1612m, 1455w, 1370w, 1310w, 1192m, 1150m, 1120s, 1093s, 1065m, 1013w, 990m, 960m, 920m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,41 (*s*, CH₃(20)); 1,47 (*d'*, ²*J* = 13,5, ³*J*(1 α ,2 β) \approx 14, ³*J*(1 α ,2 α) \approx 7, H α -C(1)); 1,69 (br. *s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃-C(4)); 1,84 (br. *s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃-C(3)); 2,06 (br. *dd*, ²*J* = 18, ³*J*(2 α ,1 α) \approx 7, $w_{1/2} \approx 25$, H α -C(2)); 2,27 (*t*-artiges br. *m*, ²*J* = 18, $w_{1/2} \approx 35$, H β -C(2)); 2,54 (*B* von *ABX*, *ddd*, ²*J* = 18,8, ³*J*(15 α ,16 β) = 3,2, ⁴*J*(15 α ,17 α) = 0,8, H α -C(15)); 2,56 (*dd*, ²*J* = 13,5, ³*J*(1 β ,2 β) = 6,5, H β -C(1)); 2,60 (br. *s*, $w_{1/2} = 10$, H α -C(5)); 2,69 (*A* von *ABX*, ²*J* = 18,8, ³*J*(15 β ,16 β) = 4,7, H β -C(15)); 3,56, 3,57 (je *s*, CH₃O-C(7), CH₂O-C(17)); 4,07 (*X* von *ABX*, 8 Linien, $w_{1/2} = 12$, H β -C(16)); 4,22 (*d*, ³*J*(7 β ,6 α) = 2, H β -C(7)); 4,46 (*m*, $w_{1/2} = 6$, H α -C(6)); 5,08 (*dd*, ³*J*(17 α ,16 β) = 3, ⁴*J*(17 α ,15 α) = 0,8, H α -C(17)). MS: 405 (< 1, *M*⁺ + 1), 404 (1, *M*⁺), 402 (1, *M*⁺ - 2), 389 (< 1, *M*⁺ - CH₃), 388 (2), 386 (1, *M*⁺ - H₂O), 374 (2, *M*⁺ - 2 CH₃), 373 (8, *M*⁺ - CH₃OH), 357 (5, *M*⁺ - CH₃ - CH₃OH), 343 (30), 329 (5), 325 (5), 311 (10, 329 - H₂O), 298 (11), 283 (17, 311 - CO), 279 (9), 269 (20), 255 (19), 95 (15), 91 (70), 77 (19), 74 (30), 71 (19), 69 (20), 57 (30), 55 (39), 45 (49), 43 (100), 41 (48).

3.4. *Fredericon D (6)*. Goldgelbe Plättchen. Schmp. 177,2-177,5° (Aceton/(i-Pr)₂O/Hexan). UV/VIS (Et₂O): 309 (4,38), *ca.* 375 (3,30). CD (Et₂O, $c = 1,98 \times 10^{-4}$, $d = 5$ mm, RT.): 215 (-8,4), 235 (0), 252 (+1,3), 265 (0), 309 (-12,9), 342 (0), 379 (+1,3), 440 (0). IR (CHCl₃): 3610m, 3360m (br.), 3005m, 2980m, 2930m, 2845w, 1610s, 1578m, 1450m, 1382m, 1360s, 1160m, 1130m, 1070s, 1055s, 990m, 955m, 925m, 890w. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,29 (*s*, CH₃(20)); 1,69 (*d'*, ²*J* = 13,1, ³*J*(1 α ,2 β) \approx 14, ³*J*(1 α ,2 α) \approx 6, H α -C(1)); 1,71 (br. *s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃-C(4)); 1,84 (br. *s*, $w_{1/2} = 5$, CH₃-C(3)); 2,01 (br. *dd*, ²*J* = 18, $w_{1/2} \approx 25$, H α -C(2)); 2,27 (*t*-artiges br. *m*, ²*J* = 18, $w_{1/2} \approx 35$, H β -C(2)); 2,47 (br. *s*, $w_{1/2} = 10$, H α -C(5)); 2,58 (*B* von *ABX*, ²*J* = 17,7, ³*J* = 4,2, H-C(15)); 2,72 (*A* von *ABX*, ²*J* = 17,7, ³*J* = 5,0, H-C(15)); 3,01 (*ddd*, ²*J* = 13,1, ³*J*(1 β ,2 β) = 6,1, ³*J*(1 β ,2 α) = 1,4, H β -C(1)); 3,59 (*s*, CH₃O-C(17)); 4,03 (*X* von *ABX*, 4 Linien *q*-artig, H-C(16)); 4,83 (br. *d*, ³*J*(6 α ,7) = 6,1, ³*J*(6 α ,5 α) < 1, H α -C(6)); 5,00 (*d*, ³*J*(17,16) = 3,9, H-C(17)); 7,28 (*d*, ³*J*(7,6 α) = 6,1, H-C(7)); 7,31 (*s*, OH-C(11)). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 14,0, 19,3, 20,1 (je *q*, C(18), C(19), C(20)); 23,3, 29,5, 32,7 (je *t*, C(1), C(2), C(15)); 36,3 (*s*, C(10)); 47,9 (*d*, C(5)); 56,7 (*q*, CH₃O-C(17)); 63,5, 64,8 (je *d*, C(6), C(16)); 101,3 (*d*, C(17)); 108,3 (*s*, C(13)); 122,2 (*s*, C(9)); 122,8, 129,0 (je *s*, C(3), C(4)); 127,6 (*s*, C(8)); 136,6 (*d*, C(7)); 142,4 (*s*, C(11)); 166,0 (*s*, C(14)); 181,6 (*s*, C(12)). MS: 376 (32, *M*⁺ + 2), 375 (24, *M*⁺ + 1), 374 (76, *M*⁺), 359 (10, *M*⁺ - CH₃), 356 (20, *M*⁺ - H₂O), 344 (14, *M*⁺ - 2 CH₃), 343 (16), 342 (20, *M*⁺ - CH₃OH), 341 (15, *M*⁺ - CH₃ - H₂O), 329 (13), 327 (19, *M*⁺ - CH₃ - CH₃OH), 309 (33, *M*⁺ - CH₃ - H₂O - CH₃OH), 291 (21, 309 - H₂O), 281 (36, 309 - CO), 271 (30), 269 (32), 267 (40), 257 (30), 255 (33), 239 (35), 237 (35), 193 (37), 165 (48), 152 (31), 128 (36), 129 (31), 119 (32), 115 (47), 109 (31), 95 (42), 91 (62), 87 (47), 83 (40), 79 (40), 77 (49), 69 (89), 55 (67), 45 (59), 43 (77), 41 (100).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Briquet, 'Labiatae africanae' I, in 'Beiträge zur Flora von Afrika' VIII, *Bot. Jahrb. Syst.* **1884**, 19, 186.
- [2] G. Taylor, 'Gosswiler's Portuguese West African Plants', in *J. Bot.* **1931**, 69, Suppl. 2, 159.
- [3] J. M. Künzle, P. Rüedi, R. Prewo, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1513.
- [4] A. C. Alder, P. Rüedi, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1395.
- [5] F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 209.
- [6] M. Moir, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 2539.
- [7] L. M. Jackman, S. Sternhell, 'Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, London, 1969; A. Günther, 'NMR-Spektroskopie', Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983.
- [8] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 1994.
- [9] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 1129.
- [10] A.-C. Dorsaz, A. Marston, H. Stoeckli-Evans, J. D. Msonthi, K. Hostettmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1605.
- [11] S. Arihara, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 343.
- [12] M. Hensch, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1921.
- [13] H. Meier, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 630.
- [14] F. Yoshizaki, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2754.
- [15] R. Zelnik, H. E. Gottlieb, D. Lavie, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2693.
- [16] K. Grob, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 871.
- [17] J. M. Schmid, M. Uchida, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 2164.
- [18] P. Buss, R. Prewo, J. H. Bieri, P. Rüedi, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 456.
- [19] S. M. Kupchan, A. Karim, C. Marcks, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5923.
- [20] J. M. Schmid, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 2136.
- [21] T. Miyase, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 2789.
- [22] G. M. Sheldrick, 'SHELXTL, an Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data', Universität Göttingen, BRD, Revision 4.1 (1983).
- [23] A. J. Kirby, 'The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen', Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 52ff.
- [24] C. H. Eugster, *Rad. Jugosl. Akad. Znan. Umjet* **1983**, 29, 398.
- [25] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 1233.
- [26] F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 201.
- [27] T. Miyase, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 2770.
- [28] T. Miyase, F. Yoshizaki, N'Tanda Kabengele, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2374.
- [29] T. Miyase, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 95; P. Rüedi, J. M. Schmid, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 429.