

209. Coleone C, D, I, I' aus einer madegassischen *Plectranthus* sp. nov. Interkonversion von *cis*- und *trans*-A/B-6,7-Diketoditerpenen

von Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(2. VI. 75)

Coleons C, D, I, I', obtained from a Madagascan *Plectranthus* sp. nov.. Interconversion of *cis*- and *trans*-A/B-6,7-Diketoditerpenes. *Summary.* Fairly large amounts of Coleons C and D, as well as Coleons I and I' (3-O-formyl derivative of Coleon I) can be isolated from the orange glands of an unclassified North Madagascan *Plectranthus* sp. A reversible transformation of *cis*- and *trans*-A/B-6,7-dioxo-abietane *via* its diosphenol has been achieved for the first time. CD-spectra of these compounds are presented. Hydrogenolysis of Coleon D leads to 6 β ,16-dihydroxy-royleanone.

1. Isolierung und Strukturaufklärung der Diosphenol-Diketonpaare Coleon C/D (1a/2a) aus *Coleus aquaticus* GÜRKE bzw. Coleon H/I (1 g, 2d) aus *C. somaliensis* S. MOORE haben wir vor einiger Zeit beschrieben [1-3]. Drei dieser Verbindungen konnten inzwischen aus einer botanisch noch nicht klassifizierten *Plectranthus*-Art¹⁾ erneut isoliert werden. Dank des hohen Farbstoffgehaltes dieser Pflanze erhielten wir 1a und 2a in grösserer Menge und reinerer Form als bisher, wodurch verbesserte physikalische Konstanten gegenüber den veröffentlichten Werten ermittelt (s. exper. Teil und Tabellen 1-3) und einige chemische Reaktionen ausgeführt werden konnten. Daneben wurde ein kristallines 1:1-Gemisch von Coleon I (2d) mit der 3-O-Formylverbindung (Coleon I', 2k) erhalten: orangegelbe Nadeln aus Toluol/Methylcyclohexan, Smp. 179-181,5° (Sintern ab 175°; Zers.). Die UV./VIS.-Spektren zeigen die α -Diketongruppierung (Tabelle 1); zahlreiche ¹H-NMR.-Signale sind verdoppelt (Tabelle 2), die Singulette bei 2,0 (1,5 H) und 8,16 ppm (0,5 H, mit D₂O nicht austauschbar) sind der 3-O-Acetyl- bzw. 3-O-Formylgruppe zuzuordnen; im MS. treten zwei Molekularpikete bei *m/e* 420 und 406 auf. Milde alkalische Verseifung führte zum sehr polaren sekundären Alkohol 2c (Desacetylcoleon I bzw. Desformylcoleon I' bzw.

¹⁾ *Plectranthus* Ma 7317 gesammelt von W. Rauh in Nordmadagaskar. Er wächst bevorzugt auf trockenen, wasserarmen Granitköpfen (Brief von Prof. Rauh, Heidelberg, vom 17. 2. 1972). Die aufrechte Pflanze erreicht 0,6-0,9 m. Der verholzte Stengel ist angedeutet vierkantig, die Blätter kreuzeisig-gegenständig, schmal-lanzettlich, allmählich in den Stiel verschmälert. Neben dem Mittelnerv verlaufen zwei mehr oder weniger parallel laufende Seitennerven. Der Rand ist in der vorderen Hälfte unregelmässig schwach und grob gezähnt und eingerollt. Stengel und Blattunterseite sind vor allem auf den Nerven dicht mit sehr kurzen weissen Haaren besetzt. Zudem sind Stengel und Blätter beidseits mit braunen runden Drüsenhaaren besetzt. Die zahlreichen roten, kugeligen Farbstoffdrüsen befinden sich auf der Blattunterseite.

Die Pflanze wird seit längerer Zeit in der Sukkulentsammlung der Stadt Zürich in Kultur gehalten. Das für die vorliegende Untersuchung verwendete Material wurde 1972 und 1973 in der Nähe von Zürich im Freien aus Stecklingen herangezogen (s. Abbildungen 1 und 2). Die Pflanze konnte bisher nicht zur Blüte gebracht werden.

Tabelle 1. UV./VIS.-Spektren

Verbindung	Lösungsmittel	λ_{\max} in nm (log ϵ_{\max})
1a	Äthanol	266 (4,10); \sim 286 (3,87) ^{a)} ; 329 (3,71); 398 (3,92)
	Äther	268 (4,11); \sim 284 (3,87); 327 (3,71); 397 (3,92)
1b	Äther	258 ^{b)} ; \sim 275; 280; \sim 315; 325; 373 (qual.)
1e	Äther	256 (4,08); 287 (3,90); 357 (3,79)
1f	Äther	261 (4,00); 278 (4,00); \sim 310 (3,66)
1h	Äther	255 (4,05); 286 (3,88); 356 (3,78)
1i	Äther	259 (4,00); 276 (3,99); \sim 310 (3,66)
2a	Äthanol	284 (3,77); \sim 340 (3,73) ^{c)} ; 421 (3,94)
	Äther	278 (3,84); 325 (3,91); 406 (3,72)
2b	Äther	265; 322; 382 (qual.)
2c	Äthanol	283 (3,76); \sim 348 (3,71) ^{c)} ; 421 (3,92)
	Äther	275 (3,84); 321 (3,90); 404 (3,72)
2d/2k^{d)}	Äthanol	284 (3,71); 343 (3,84) ^{c)} ; 421 (3,83)
	Äther	280 (3,82); 326 (3,86); 405 (3,68)
3a	Äther	275 (4,36); \sim 280 (3,14); 400 (2,83)
3b	Äther	261 (4,07); ca. 350-400 (1,9)
4a	Äthanol	285 (3,63); 359 (3,83) ^{c)} ; 434 (3,75)
	Äther	280 (3,84); 339 (3,97); 426 (3,71)
4b	Äthanol	267 (3,46); 331 (3,92); 404 (3,52)
	Äther	\sim 265 (3,79); 325 (3,92); 397 (3,55)

a) bedeutet Inflexion. b) Kursiv = intensivste Maxima bei qualitativen Spektren.

c) Lage und Intensität dieses Maximums sind in Äthanol konzentrationsabhängig.

d) 1:1 Gemisch mit gemitteltem Molekulargewicht gerechnet.

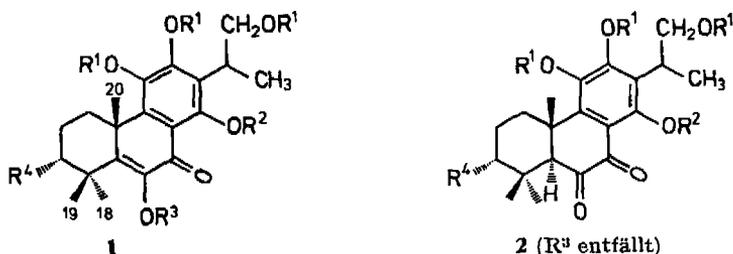
3 α -Hydroxycoleon D)²⁾, C₂₀H₂₆O₇, orangefarbene Nadeln, Smp. 216–218° (Zers.), dessen Acetylierung (Acetanhydrid/Pyridin) zum chromatographisch aufgetrennten Gemisch des Pentaacetates **1h**, C₃₀H₃₈O₁₂, erstarrtes Öl, und des Hexaacetates **1i**, C₃₂H₃₈O₁₃, farbloses, erstarrtes Öl, führte³⁾. Aus dem ¹H-NMR.-Spektrum mit $J = 6$ und 3,5 Hz für das Signal bei 4,84 ppm folgt axiale Stellung der O-Acetylgruppe in Ring A. Durch Korrelation mit Coleon H (**1g**), bei dem die C(3)-Stellung der OH-Gruppe bewiesen worden ist [3], konnte nun auch der Beweis für die Coleone I und I' definitiv geführt werden: Verseifung des Diosphenols **1g** (Coleon H) und Überführung in das *trans*-A/B-6,7-Diketon **2c** (Desacetylcoleon I) nach der im übernächsten Abschnitt beschriebenen Methode ergab einen in jeder Hinsicht identischen mit dem aus dem 1:1-Formyl-Acetyl-gemisch hergestellten Alkohol.

2. Coleon D (**2a**) nimmt mit PtO₂ (Adams) in Eisessig 2 Moläquivalente Wasserstoff rasch und ein weiteres Äquivalent langsamer auf. Bei der Aufarbeitung tritt spontane Oxydation ein. Nach Chromatographie an SiO₂ erhielten wir das Royleanon-Derivat **3a**, C₂₀H₂₈O₅, goldgelbe Nadeln (aus Chloroform/Hexan), Smp. 186° (Zers.), mit typischer Violettfärbung durch NH₃-Dampf auf DC.-Platten. Hervorzuheben

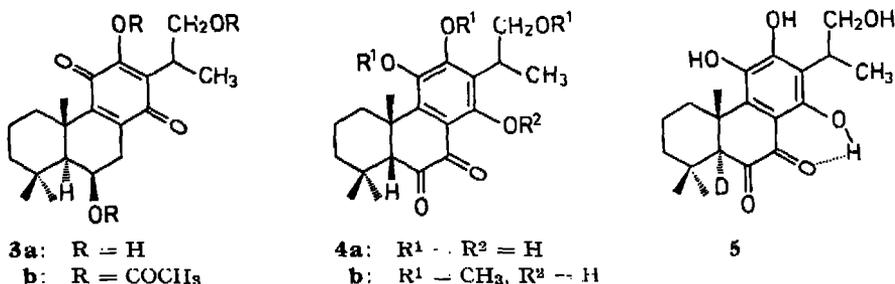
²⁾ Als Naturstoff bisher nicht nachgewiesen.

³⁾ Unter denselben Bedingungen führt die Acetylierung von Coleon C (**1a**) nur zum Tetraacetat **1e**, nicht aber zum Pentaacetat **1f**, das hingegen aus Coleon D (**2a**) hergestellt werden kann. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten ist in der ungleichen Stärke der H-Brücke zwischen C(14)-OH und C(7)-CO im Diketon bzw. im Diosphenol zu suchen [2].

Schema 1



- 1a** und **2a**: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$
1b und **2b**: $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = R^4 = H$
2c: $R^1 = R^2 = H, R^4 = OH$
2d: $R^1 = R^2 = H, R^4 = OCOCH_3$
1e : $R^1 = R^3 = COCH_3, R^2 = R^4 = H$
1f : $R^1 = R^2 = R^3 = COCH_3, R^4 = H$
1g : $R^1 = R^2 = R^3 = H, R^4 = OCOCH_3$
1h : $R^1 = R^3 = COCH_3, R^2 = H, R^4 = OCOCH_3$
1i : $R^1 = R^2 = R^3 = COCH_3, R^4 = OCOCH_3$
2k: $R^1 = R^2 = H; R^4 = OCOH$



sind folgende spektrale Charakteristika (Tabelle 2): Das durch das β -OH an C(6) stark entschirmte C(20)-CH₃ absorbiert bei 1,66 ppm; die Methylengruppe an C(7) bildet mit dem C(6)-H ein *ABX*-System, die Hydroxyisopropylgruppe erscheint als gut aufgelöstes *ABMY*₃-System und das äquatoriale Proton an C(1) ist charakteristisch paramagnetisch verschoben [3] [4] (*ca.* 2,6 ppm, $W_{1/2}$ *ca.* 18 Hz). Der Verlauf der CD.-Kurve von **3a** entspricht derjenigen von Royleanon [5] nahezu vollständig (Tabelle 3) und liefert damit einen unabhängigen Beweis für die Konfiguration an C(10) von Coleon D. Das Chinon **3a** ist also 6 β ,16-Dihydroxy-royleanon⁴). Durch Acetylierung (Acetanhydrid/Pyridin) wurde die Tri-O-acetylverbindung **3b** hergestellt: gelbes Öl.

3. Die in [2] begonnenen Versuche zur Umwandlung von **2a** in **1a** konnten nun mit den neuen Präparaten zu Ende geführt werden. **1a** und **2a** zeigen praktisch denselben Zersetzungspunkt (238–240°) und gemischt keine Depression. Präparativ geeignet waren basen- und säurekatalysierte Reaktionen: Milde säurekatalysierte Reaktion von **2a** in einem protischen Lösungsmittel ergab 66% **1a**, neben 19% **2a** (nach säulenchromatographischer Trennung).

⁴) Die verwandte Verbindung 6 β -Hydroxy-royleanon ist von *M. Hensch* in anderem Zusammenhang kürzlich hergestellt worden; s. eine spätere Veröffentlichung in dieser Zeitschrift.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Verbindung	1a	2a	2c	2d/2k	11
äq. H—C(1)					
H—C(3)			ca. 3,8 (1H, m)	4,6 (1H, m)	4,48 (1H, $d \times d$, 6 u. 3,5)
H—C(5)		3,12 (1H, s)	3,11 (1H, s)	3,23 u. 3,28 (je $1/2$ H, s)	
H—C(6)					
α -H—C(7)					
β -H—C(7)					
H—C(15)	3,2 (1H, m)	3,4 (1H, m)	3,3 (1H, m)	3,4 (1H, m)	3,48 (1H, $sx^*)$, M-Teil, 7)
H ₂ C(16)	3,8–4,2 (2H, m, $J_{AB} \approx 11$)	3,5–4,2 (2H, m, $J_{AB} \approx 11$)	3,7–4,2 (2H, m, $J_{AB} \approx 11$)	3,7–4,2 (2H, m, $J_{AB} \approx 11$)	4,0–4,5 (2H, $d \times d$, $J_{AB} = 10$, $J_{AM} \approx J_{BM} \approx 7$)
H ₂ C(17)	1,31 (3H, d, 7)	1,30 (3H, d, 7)	1,31 (3H, d, 7)	1,30 (3H, d, 7)	1,25 (3H, d, 7)
α -H ₃ C(18)	1,44 (3H, s)	1,02 (3H, s)	1,14 (3H, s)	1,06 u. 1,08 (je $1/2$ H, s)	1,28 (3H, s)
β -H ₃ C(19)	1,46 (3H, s)	1,38 (3H, s)	1,40 (3H, s)	1,44 u. 1,46 (je $1/2$ H, s)	1,43 (3H, s)
H ₂ C(20)	1,68 (3H, s)	1,38 (3H, s)	1,36 (3H, s)	1,42 (3H, s)	1,76 (3H, s)
OH—C(14)	13,10 (1H, s)	13,52 (1H, s)	13,50 (1H, s)	13,50 (1H, s)	
O-Acetyl				2,00 ($1/2$ H, s)	1,96; 2,09; 2,40 (je 3H, s); 2,30 (9H, s)
O-Formyl				8,16 ($1/2$ H, s)	
O-Methyl					

*) sx = Sextett

3a	3b	3b	4a	4b
(CD ₃) ₂ CO	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	(CD ₃) ₂ CO	CDCl ₃
2,7 (1H, br. <i>d</i> , $w_{1/2} \approx 20$)	2,6 (1H, br. <i>d</i> , $w_{1/2} \approx 18$)	2,6 (1H, br. <i>d</i> , $w_{1/2} \approx 18$)		
			2,38 (1H, <i>s</i>)	2,43 (1H, <i>s</i>)
4,64 (1H, <i>m</i> , <i>X</i> -Teil, $w_{1/2} \approx 9$)	5,70 (1H, <i>m</i> , $w_{1/2} \approx 9, J_{5,6} = 0$)	5,68 (1H, <i>t</i> , 4, $J_{5,6} = 0$)		
2,49 (1H, <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{AB} = 21$, $J_{BX} = 5$)	2,69 (2H, <i>d</i> , $\frac{1}{2}(J_{AX} + J_{A'X}) = 4$)	2,72 (2H, <i>d</i> , $\frac{1}{2}(J_{AX} + J_{A'X}) = 4$)		
2,75 (1H, <i>d</i> × br. <i>d</i> , $J_{AB} = 21$, $J_{AX} < 1$)				
3,23 (1H, <i>sx</i> , <i>M</i> -Teil, 7)	3,31 (1H, <i>sx</i> , 7)	3,31 (1H, <i>sx</i> , 7)	3,65 (1H, <i>m</i> , <i>C</i> -Teil)	3,40 (1H, <i>m</i>)
3,64 u. 3,79 (je 1H, <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{AB} = 11$, $J_{AM} \approx J_{BM} \approx 7$)	4,22 (2H, <i>d</i> , $\frac{1}{2}(J_{AX} + J_{A'X}) = 8$)	4,18 (2H, <i>d</i> , $\frac{1}{2}(J_{AX} + J_{A'X}) = 8$)	3,7-4,2 (2H, <i>m</i> , $J_{AB} = 11$)	4,68 (2H, <i>m</i> , $J_{AB} = 9$)
1,18 (3H, <i>d</i> , 7)	1,32 (3H, <i>d</i> , 7)	1,30 (3H, <i>d</i> , 7)	1,32 (3H, <i>d</i> , 7)	1,30 (3H, 2 <i>d</i> , 7)
1,02 (3H, <i>s</i>)	1,02 (3H, <i>s</i>)	1,03 (3H, <i>s</i>)	0,63 (3H, <i>s</i>)	0,53 (3H, <i>s</i>)
1,28 (3H, <i>s</i>)	1,04 (3H, <i>s</i>)	1,08 (3H, <i>s</i>)	0,88 (3H, <i>s</i>)	0,94 (3H, <i>s</i>)
1,66 (3H, <i>s</i>)	1,64 (3H, <i>s</i>)	1,66 (3H, <i>s</i>)	1,22 (3H, <i>s</i>)	1,30 (3H, <i>s</i>)
			14,15 (1H, <i>s</i>)	13,42 (1H, <i>s</i>)
	1,98; 2,01; 2,32 (je 3H, <i>s</i>)	1,91; 1,99; 2,32 (je 3H, <i>s</i>)		
				3,31; 3,73; 3,90 (je 3H, <i>s</i>)

Tabelle 3. *CD*-Spektren

Verbindung	λ in nm ($\Delta \epsilon$) (in Dioxan)
1a	223 (0); 234 (-1,2); 284 (0); \sim 273 (+6,95); 282 (+7,95); 297 (0); 302 (-2,51); 331 (0); 340 (+0,37); 363 (0); 394 (-0,37); 420 (0)
1b	230 (0); 237 (-); 246 (0); 277 ^a (+); \sim 303 (+); 310 (0); 329 (-); 344 (-); 366 (-); 430 (0) (qual.)
2a	223 (0); 238 (+2,80); 249 (+1,68); 278 (+6,25); 292 (+4,40); 298 (+4,64); 324 (+0,72); 349 (+2,08); 380 (0); 398 (-0,88); 413 (0); 442 (+4,24); 520 (0)
2b	226 (+); 249 (+); 293 (+); 318 (+); 342 (+); 378 (0); 395 (-); 408 (0); 440 (+); 480 (0)
2d/2k^a	227 (0); 241 (+2,42); 248 (+2,12); 278 (+9,46); \sim 295 (+4,35); 324 (+1,26); 346 (+2,42); 380 (0); 398 (-0,97); 410 (0); 339 (+4,35); 510 (0)
3a	246 (0); 276 (+9,95); 310 (0); 340-350 (+0,63); 385 (0); 420-430 (-0,45); 460 (0)
4a	225 (+3,73); 234 (+4,48); 254 (+1,27); 279 (+2,98); 304 (+0,6); \sim 313 (+1,04); \sim 330 (+2,62); 347 (+5,07); \sim 364 (+4,33); 382 (0); 420 (-4,25); 451 (0); 458 (+0,82); 477 (0); 496 (-0,3); 540 (0)
4b	223 (+11,0); 252 (+1,05); 269 (+2,26); 292 (+0,16); 298 (+0,57); 306 (+0,24); 315 (+1,13); 319 (+1,05); 332 (+3,22); 337 (+2,58); 346 (+4,35); \sim 363 (+1,95); 372 (0); 406 (-3,38); 449 (0); 462 (+1,45); 488 (0)

^a) Anmerkungen s. Tabelle 1

Lässt man das Diosphenol **1a** zuerst mit verdünnter wässrig-methanolischer KOH bei Raumtemperatur reagieren und säuert dann vorsichtig an, so erhält man 80% **2a** neben 16% **1a** (säulenchromatographische Trennung). *Cis*-Diketon **4** wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Analog liessen sich die diosphenolischen O-Acetate **1e**, **1f**, **1h**, **1i** zu den orangefarbenen *trans*-A/B-6,7-Diketonen **2a** und **2c** umsetzen.

Dies ist unseres Wissens das erste Mal, dass *trans*-A/B-6,7-Diketone vom Typus **2** chemisch hergestellt werden konnten⁵⁾; bei den in der Literatur beschriebenen Versuchen wurden nur die stabileren *cis*-A/B-6,7-Diketone isoliert. Da unsere Substanzen Polyphenole darstellen, deren Verhalten in alkalischer Lösung nicht ohne weiteres vorausgesehen werden kann, haben wir auch den Trimethyläther **1b** analog isomerisiert: Dabei wurde auch das *trans*-A/B-6,7-Diketon **2b** beobachtet. Es ist äusserst instabil und lagert sofort wieder in das Diosphenol **1b** um. Daneben bildete sich bereits zu ca. 5% der *cis*-A/B-6,7-Diketo-trimethyläther **4b**. In 70proz. Ausbeute wurde diese Verbindung beim Kochen von **1b** mit 3,75proz. methanolisch-wässrigem KOH nach [7] erhalten: gelborange Kristalle, Smp. 90-92° (Zers.) mit charakteristischem α -Diketon-Chromophor. Das C(5)-H erscheint im ¹H-NMR. (Tabelle 2) sehr scharf bei 2,43 ppm (s), und das signifikant diamagnetisch verschobene Signal des in den abschirmenden Bereich des Aromaten gelangten α -CH₃ an C(4) bei 0,53 ppm beweist die *cis*-A/B-Verknüpfung [9] [10]. Daraus ergibt sich, dass die *trans*-A/B-6,7-Diketon-Struktur in unseren Verbindungen tatsächlich durch die *peri*-H-Brücke wesentlich stabilisiert ist.

⁵⁾ Vgl. [2] [6-8] und darin zitierte weitere Literaturangaben.

Plectranthus sp. nov. (W. Rauh, Ma 7317):



Abb. 1. Zweig einer ausgewachsenen Pflanze

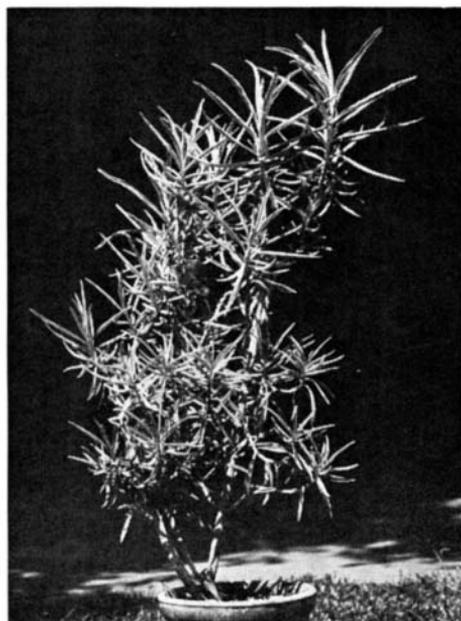


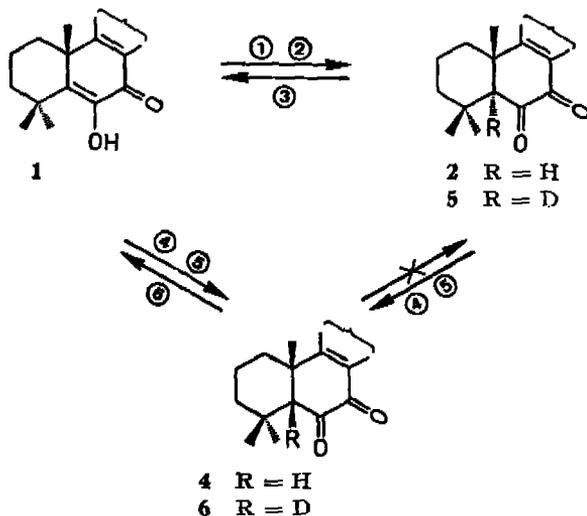
Abb. 2. Jungpflanze (aufgenommen in Zürich)

Mit derselben Reaktion konnten hierauf auch das Diosphenol Coleon C (**1a**) und das *trans*-A/B-6,7-Diketon Coleon D (**2a**) in das noch unbekanntes *cis*-Diketon **4a** (80% bzw. 92%) umgewandelt werden. **4a**: $C_{20}H_{26}O_6$, rote, massive Prismen, Smp. 233–234° (Zers.) mit etwas bathochrom verschobenem Coleon D-Chromophor (vgl. Tabelle 1); betreffend 1H -NMR.-Spektren s. Tabelle 2.

Die *cis*-A/B-6,7-Diketoverbindungen **4a** und **4b** sind stabil. Sie konnten nicht mehr direkt in die *trans*-Diketone **2a**, **2b** übergeführt werden. Sie lassen sich auch nicht mit Säure zu den Diosphenolen tautomerisieren; dies gelingt jedoch durch kurzes Kochen mit methanolischem KOH nach [11] [12] (s. Schema 2).

Die hier beschriebenen Experimente zeigen, dass die Verbindungen **1**, **2** und **4** untereinander in ein Gleichgewicht gebracht werden können, welches je nach Bedingungen stark zugunsten eines Tautomeren verschoben werden kann. Diese Resultate veranlassten uns, die Bildung des Enolat-ions an C(5) und dessen Protonierung mit Hilfe deuterierter Verbindungen noch etwas genauer zu untersuchen. Bei Zugabe von NaOD zu einer Lösung von **2a** in d_1 -Methanol verschwindet das Signal des C(5)-H im NMR.-Spektrum augenblicklich. Ansäuern mit H_2SO_4 oder D_2SO_4 führt zu quantitativem D-Einbau an C(5) (\rightarrow **5**), $C_{20}H_{25}DO_6$, orangefarbene Kristalle, Smp. 227–228° (Zers.), kein D/H-Austausch bei der Aufarbeitung und bei Chromatographieren an SiO_2 . Folglich stammt das D an C(5) aus dem Lösungsmittel und nicht nur von der zugegebenen Säure. Analoge Reaktion in CH_3OH mit NaOD und Ansäuern mit D_2SO_4 ergab nur ca. 50% D-Einbau an C(5).

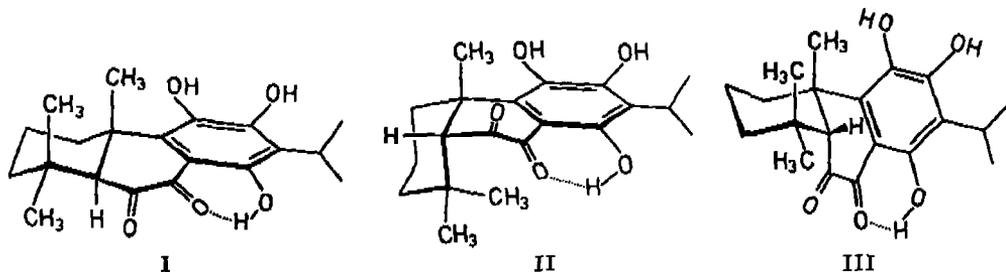
Schema 2



- ① Methanol, 10proz. KOH in H_2O , Raumtemp.; dann sofort ansäuern mit verd. $H_2SO_4 \rightarrow 2$.
- ② CH_3OD , NaOD in D_2O , Raumtemp.; sofort ansäuern mit verd. H_2SO_4 oder verd. $D_2SO_4 \rightarrow 5$.
- ③ Äthanol, 2N HCl in H_2O , 2 Tage Raumtemp.
- ④ Methanol, 10proz. KOH in H_2O , Rückfluss 1,5 Std., ansäuern mit verd. $H_2SO_4 \rightarrow 4$.
- ⑤ CH_3OD , NaOD in D_2O , Rückfluss 1,5 Std., ansäuern mit H_2SO_4 oder $D_2SO_4 \rightarrow 6$.
- ⑥ Methanol, KOH, Rückfluss; ansäuern.

Auch Coleon C (**1a**) gibt wie **2a** mit NaOD/ CH_3OD und Ansäuern mit H_2SO_4 das an C(5) vollständig deuterierte *trans*-A/B-Diketon **5**. Umgekehrt tauscht **5** mit NaOH/ CH_3OH das eingebaute D sehr rasch wieder aus.

Da die deuterierte *cis*-A/B-Verbindung **6** unter diesen Bedingungen keinen Deuteriumaustausch eingeht (NMR.-Kontrolle), muss geschlossen werden, dass die D^{\oplus} -Wegnahme in **6** (bzw. H^{\oplus} in **4a**) sehr viel langsamer abläuft als bei **1a** und **2a**. Das *cis*-A/B-Diketon **4a** ist aber stabiler als das *trans*-A/B-Diketon **2**. Letzteres verdankt also seine Entstehung einer sehr raschen Protonierung des Enolat-Ions von der α -Seite her (kinetische Kontrolle), während für die Bildung von **4a** eine offensichtlich langsamere ablaufende Protonierung von der β -Seite her erforderlich ist. Falls eine unterschiedliche Hydratisierung der C(6)-Carbonylgruppe in **2a** und **4a** für die beobachteten Unterschiede in der Deprotonierung ausgeschlossen werden kann⁶⁾, liegt hier ein eindruckliches Beispiel für eine stereoelektronische Kontrolle der Enolisierung vor:



⁶⁾ Diesbezügliche Untersuchungen stehen noch aus.

In I liegt C(5)-H parallel zum π -Orbital der C(6)-CO-Gruppe, in II (steroidische Konformation) hingegen in der Knotenebene der CO-Gruppe. Konformation III (nicht-steroidische Konformation) würde ähnlich wie I eine glatte Enolisierung erlauben, wird aber nicht bevölkert⁷⁾.

4. Im Hinblick auf die neueren Diskussionen über die Konformation und die Chiralität von cisoiden cyclischen α -Diketonen [14-16], in welchen entweder der Dion-Chiralität oder den axialen α -Substituenten der grössere Einfluss auf Grösse und Vorzeichen des längswelligen Cotton-Effektes zugewiesen wird, dürfte dem *cis-trans*-Diastereomerenpaar **2a/4a** einiges Interesse zukommen, da es sich nur an der Chiralität von C(5) unterscheidet. Zudem wird die Carbonylgruppe an C(7) durch die starke Wasserstoffbrücke in eine zum Benzolkern koplanare Lage gezwungen (13,54 bzw. 14,15 ppm in **2a** bzw. **4a**). Beide Dion-Chromophore besitzen P-Helizität und sollten demnach nach dem Glyoxal-Modell [14] im Langwelligen einen positiven und im Kurzwelligen einen negativen Cotton-Effekt aufweisen. Erstere Forderung ist erfüllt (s. Fig. 2), letztere wegen des zusätzlichen Arylchromophors nicht ohne weiteres zu bestätigen oder zu widerlegen. Da sich die UV./VIS.-Spektren von **2a** und **4a** doch deutlich unterscheiden (Fig. 1), muss die Verdrillung des Dionchromophors in **2a** und **4a** entgegen dem Modell doch deutlich verschieden gross sein, denn es ist seit längerer Zeit bekannt, dass die UV./VIS.-Spektren von homoannularen α -Diketonen stark vom Verdrillungswinkel abhängen [17] [18].

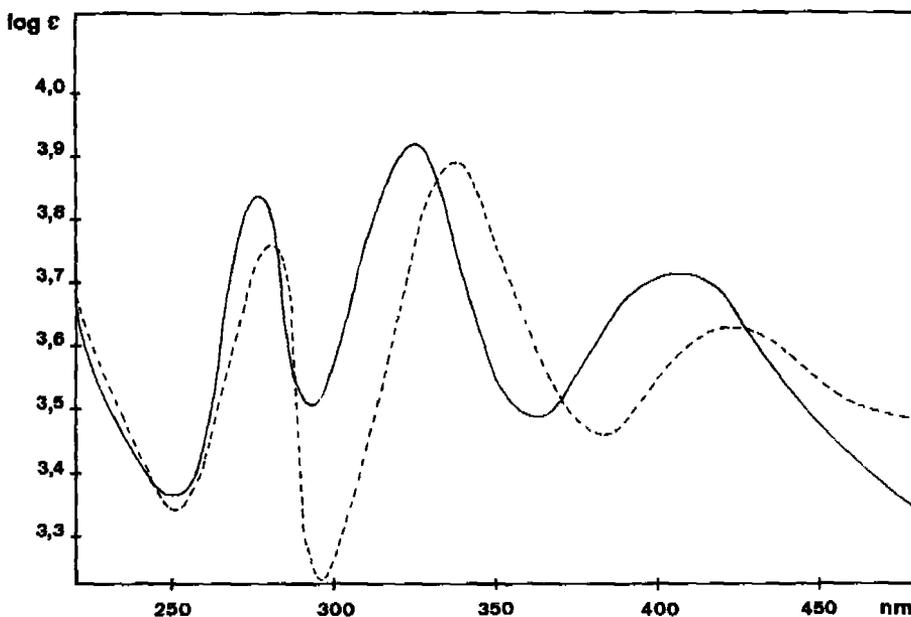


Fig. 1. UV./VIS.-Spektren des *trans*-Diketons **2a** (—) und des *cis*-Diketons **4a** (---) in Äther

⁷⁾ Nach NMR.-Spektren liegt nur II vor; Twistformen nicht berücksichtigt. Betreffend Konformationen von *cis*-A/B-Abietanderivaten vgl. [10] [13].

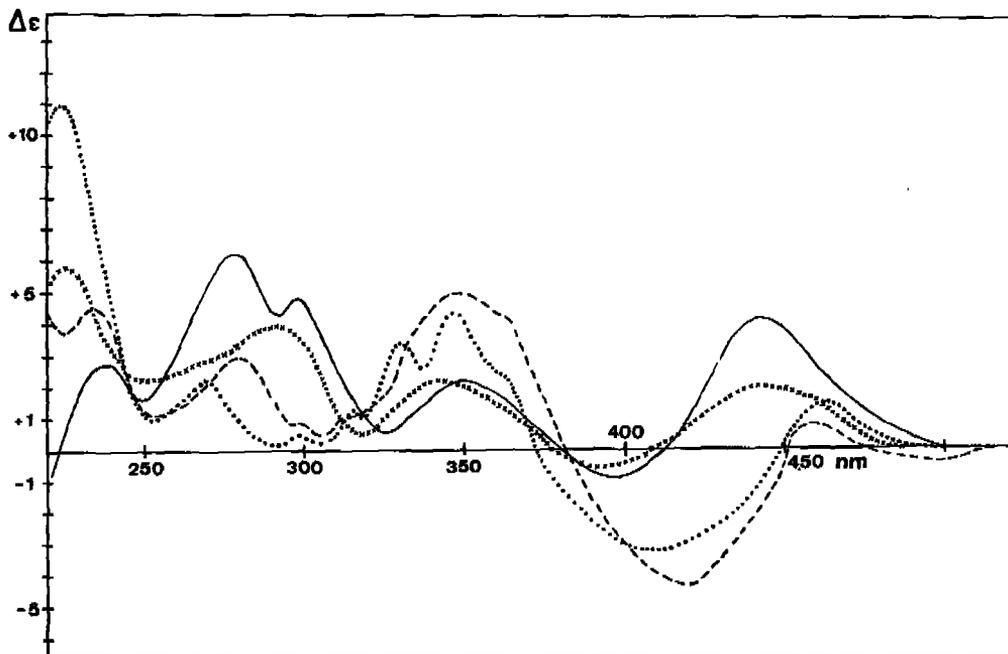


Fig. 2. CD.-Spektren der trans-Diketone **2a** (—), **2b** (× × ×) und der cis-Diketone **4a** (---) und **4b** (····) in Dioxan

Die CD.-Kurven von **2a** und **4a** bzw. **2b** und **4b** (s. Fig. 2) zeigen qualitativ einen recht ähnlichen Verlauf, wenn sie auch im einzelnen starke Unterschiede aufweisen. Jedenfalls hat die Konfigurationsumkehr an C(5) keinen überragenden Einfluss auf das allgemeine Bild.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.1290.74) für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. M. Hesse und Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn H. Frohofer und Mitarbeiterinnen für Verbrennungsanalysen und IR.-Spektren, Herrn J. D. Supthut, Leiter der Städtischen Sukkulentsammlung Zürich, für Anzucht von Stecklingen und Herrn B. Speck, Gärtnermeister in Wallisellen, für die Vermehrung in grösserem Maßstab.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen. - Über allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Geräte siehe [1].

2. Isolierung der Farbstoffe. - 100 g luftgetrocknete Blätter von *Plectranthus sp. nov.* Ma 7317 der Ernten 1972 und 1973 ergaben nach Extraktion mit Äther (2 Std. bei RT. [= Raumtemperatur]), schonendem Eindampfen und Verteilung zwischen Petroläther/Benzol 1:1 und 80proz. Methanol nach Trocknen im Hochvakuum (RT., 0,01 Torr) 6,44 g rotbraunes Farbharz, welches nach Chromatographie an Kieselgel (Säulen je 6 × 30 cm für 3 g Farbharz) mit Benzol/Äther 7:1 4 farbige Hautfraktionen lieferte. Die einzelnen Zonen werden nach abnehmenden Rf-Werten bezeichnet.

Zone 1: 70 mg gelbliches Öl, nach DC. (SiO₂, Hexan/Aceton 2:1) ein komplexes Gemisch. Einzelne Flecke färben sich dabei mit NH₃-Dampf violett (*o*-Hydroxy-*p*-benzochinone); noch nicht näher untersucht.

Zone 2: 490 mg gelbes Öl. Rechromatographie an Kieselgel mit Benzol und Umkristallisieren der Substanz aus der intensiv gelben Hauptfraktion aus a) Chloroform/Hexan und b) Methanol (2 ×) lieferte 110 mg Coleon C (**1a**) in goldgelben massiven Prismen, Smp. 236–238° (Zers.). Spektren s. [1] und Tabellen 1–3.

Zone 3: 1,45 g rotoranges Öl, nach DC. (SiO₂, Hexan/Aceton 2:1) noch mit farblosen, die Fluoreszenz im UV₂₅₄ löschenden Substanzen verunreinigtes Coleon D. Rechromatographie dieser Fraktion an Kieselgel mit Benzol/Äther 10:1 lieferte aus dem unteren, unpolareren Teil der rot-orangen Hauptzone reines Coleon D, welches nach 2maligem Umkristallisieren aus Aceton/Toluol 143 mg Coleon D (**2a**) in scharlachroten, kantigen Prismen, Smp. 238–240° (Sintern ab 225°, Zers.) ergab. Aus dem oberen, polarereren Teil der orangen Hauptzone konnten durch Rechromatographie und Umkristallisation noch 21 mg reines Coleon D (**2a**) gewonnen werden. Die bei Reinigungsoperationen abgetrennten farblosen Substanzen sind nach DC. (SiO₂, Hexan/Aceton 2:1) ein kompliziertes Gemisch. Ausser des starken Löschens der UV₂₅₄-Fluoreszenz färben sie sich beim Besprühen mit konz. H₂SO₄ intensiv schwarzbraun (vermutlich *spiro*-Cyclopropyl-cyclohexendione [3]). Aus den ursprünglich einheitlichen Coleon D-Fractionen erhielt man nach den verschiedenen chromatographischen Reinigungsprozessen eine gelbe, rascher laufende Zone, welche nach erneuter Chromatographie kristallisiert und als Coleon C (**1a**) identifiziert werden konnte.

Zone 4: 1,58 g helloranges Öl, nach DC. (SiO₂, Hexan/Aceton 2:1) ein Gemisch. Rechromatographie an Polyamid (Säule 3 × 10 cm) mit Methanol/H₂O 1:1 trennte eine breite, rasch durchlaufende gelbliche Fraktion ab. Diese enthält verschiedene farblose Verbindungen, welche die UV₂₅₄-Fluoreszenz stark löschen und teilweise gleiche R_f-Werte aufweisen wie diejenigen aus der Zone 3. Mit NH₃-Dampf werden auch einige polare *o*-Hydroxy-*p*-benzochinone sichtbar (violette Färbung; Konzentration sehr gering). Elution der stark haftenden braunorangen Zone mit Methanol/Aceton ca. 1:2 und Rechromatographie der so erhaltenen orangen Fraktion an Kieselgel mit Benzol/Äther 8:1 trennte zwei unpolare gelbe Zonen ab (wenig, nicht näher untersucht). Die intensiv orangefarbene Hauptfraktion wurde zur Abtrennung einer weiteren farblosen Verbindung nochmals an Kieselgel mit Hexan/Essigester 20:7 chromatographiert. Rasche Filtration der so erhaltenen Zone an wenig Kieselgel mit Äther lieferte 61 mg orange Kristalle, welche aus Toluol/Methylcyclohexan mehrfach umkristallisiert wurden: 36 mg Coleon I und Coleon I' (**2d**; **2k**), goldorange Nadelchen, Smp. 179–181,5° (Sintern ab 175°, Zers.). – MS.: *m/e* 420 (M⁺, C₂₂H₂₈O₈) und 406 (M⁺, C₂₁H₂₆O₈); 391 (M⁺ – ClI₃), 360 (M⁺ – HOAc) (M⁺ – HCOOH), 345 (M⁺ – HOAc – CH₃) (M⁺ – HCOOH – CH₃), 327 (M⁺ – HOAc – CH₃ – H₂O) (M⁺ – HCOOH – CH₃ – H₂O), 312, 299, 291, 273, 261, 69, 43. – IR. (CHCl₃): 3510, 2950, 2885, ca. 2600, 1727, 1618, ~1600, 1456, 1430, 1400, 1375, 1360, 1290, 1270, 1180, 1160, 1095, 1070, 1040, 1022, 978, 965, 952, 930 cm⁻¹. – IR. (KBr): 3500, 3380, 2980, 2880, ca. 2600, ~1740, 1736, ~1725 (Acetat), 1698 (Formiat), 1618, 1600, 1433, 1391, 1380, 1359, 1325, 1290, 1278, 1238, 1180, 1154, 1139, 1118, 1094, 1068, 1055, 1020, 977, 953, 795 cm⁻¹.

Weitere Versuche zur Trennung dieses 1:1-Gemisches blieben erfolglos.

3. Hydrierung. – 88 mg Coleon D (**2a**) in 12 ml Eisessig *p. a.* (Merck) und 100 mg PtO₂ (Adams) nahmen innert 40 Min. 2 Mol-Äqu. Wasserstoff auf, wobei sich die orange Lösung entfärbte. Darauf langsame Aufnahme eines dritten Mol-Äqu. Wasserstoff. Während des Abfiltrierens des Katalysators färbte sich die Lösung rasch grün, dann gelb. Zur Vervollständigung der Oxydation rührte man noch 30 Min. unter Durchsaugen von Luft. Chromatographie an Kieselgel (Säule 1,5 × 10 cm) mit Benzol/Äther 7:1: **Zone 1:** 5 mg, gelbliches Öl, nach DC. (SiO₂, Hexan/Aceton 2:1) ein Gemisch (nicht untersucht). **Zone 2:** 12 mg, helloranges Öl, Violettfärbung mit NH₃-Dampf. Nach NMR. und MS. ein Gemisch von mindestens 3 Substanzen (nicht weiter untersucht). **Zone 3:** Hauptfraktion, 53 mg, oranges Öl mit starker Violettfärbung mit NH₃-Dampf. Diese Fraktion ergab nach Rechromatographie an einer SiO₂-Platte mit Hexan/Aceton 2:1 (3 × steigend) aus der gelben breiten Zone mit R_f ≈ 0,3 und mehrfacher Umkristallisation aus Chloroform/Hexan das *p*-Benzochinon **3a**; 16,5 mg goldgelbe Nadeln, Smp. 186° (Zers.). Eigenschaften: mit wässriger 2N NaOH violettblaues Phenolat, λ_{max} = 530 nm; mit FeCl₃ tiefblau; sofortige Entfärbung mit Dithionit, Rückoxydation mit O₂. – MS. (*m/e*): 348 (M⁺, C₂₀H₂₈O₅), 330 (M⁺ – H₂O), 318, 300, 284, 248, 243, 229, 217, 203, 187, 128, 115, 105, 91, 83, 72, 69, 55, 43. –

IR. (KBr): 3430, 3345, 2940, 1663, \sim 1660, 1632, 1620, 1393, 1371, 1358, 1345, 1320, 1260, 1233, 1177, 1024 cm^{-1} .

Acetylierung der Mutterlauge von 3a (15 mg) mit Acetanhydrid (1 ml) und Pyridin (1 ml) bei RT. (14 Std.) ergab nach Eindampfen im Hochvakuum ($50^\circ/0,01$ Torr) und Chromatographie an einer SiO_2 -Platte mit Hexan/Aceton 2:1 (2 \times steigend) aus der hellgelben Hauptzone mit $R_f \approx 0,55$ das *Tri-O-acetylderivat 3b*: 9,5 mg hellgelbes Öl. - MS. (m/e): 474 (M^+ , $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8$), 432 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$), 414 ($M^+ - \text{HOAc}$), 390 ($-\text{CH}_2\text{CO}$ aus m/e 432), 372 ($-\text{HOAc}$ aus m/e 432), 357 ($-\text{CH}_3$ aus m/e 372), 354 ($-\text{HOAc}$ aus m/e 414), 330, 314. - IR. (CHCl_3): 2935, 2870, 1778, 1737, 1670, 1655, 1614, 1460, 1378, 1185, 1148, 1131, 1114, 1039, 1008, 957, 910, 890, 870, 840 cm^{-1} .

4. 3 α -Hydroxy-coleon D (2c). - 25 mg des Gemisches **2d/2k** gelöst in 2 ml Methanol *p. a.* (Merck) wurden mit 2 ml frisch hergestellter wässriger 2N NaOH versetzt, und während 90 Min. wurde N_2 durchgeleitet. Nach Verdünnen auf das doppelte Volumen mit Wasser, Ansäuern der blutroten Lösung mit verd. Schwefelsäure, Sättigen mit Natriumchlorid, Extraktion mit Äther, Neutralwaschen mit NaCl-Lösung, Eindampfen und Chromatographie an Kieselgel (Säule 1,5 \times 10 cm) mit Hexan/Aceton 2:0,8 konnte aus der polaren rotorangen Hauptzone rohes **2c** (18 mg) isoliert werden. Erneute rasche Chromatographie an Kieselgel (Säule 1,5 \times 4 cm) mit Äther und Kristallisation aus Aceton/Toluol lieferte 3 α -Hydroxy-coleon D (**2c**): 11 mg, orangefarbene Nadeln, Smp. 214–216° (Zers.). - MS. (m/e): 378 (M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7$), 360 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 345 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 327 ($M^+ - 2 \times \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 297, 255, 91. - IR. (KBr): 3490, 2940, ca. 2600, 1725, 1610, \sim 1592, 1430, 1385, 1367, 1350, 1270, 1223, 1180, 1150, 1093, 1069, 1040, 1015, 970, 943 cm^{-1} .

Analog erhielt man aus 3 mg Coleon H (**1g**) nach Umkristallisieren aus Aceton/Toluol 0,9 mg **2c**, identisch im DC-Verhalten, MS., UV./VIS., Misch-Smp. mit dem Produkt aus **2d/2k**.

Acetylierung von 10 mg **2c** mit Acetanhydrid (0,5 ml) und Pyridin (0,5 ml) bei RT. (14 Std.) ergab nach Eindampfen im Hochvakuum ($50^\circ/0,01$ Torr) und Chromatographie an einer SiO_2 -Platte mit Hexan/Aceton 2:1 (3 \times steigend) aus der blassgelben Zone mit $R_f \approx 0,4$ das *Penta-O-acetylderivat 1h*: 1,2 mg erstarrtes Öl, Smp. 60–64°. - MS. (m/e): 588 (M^+ , $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$), 546 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$), 504 ($M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{CO}$), 444 ($-\text{HOAc}$ aus m/e 504), 402 ($-\text{CH}_2\text{CO}$ aus m/e 444), 384 ($-\text{H}_2\text{O}$ aus m/e 402), 342 ($-\text{CH}_2\text{CO}$ aus m/e 384), 327 ($-\text{CH}_3$ aus m/e 342), 276, 205, 43. - IR. (CHCl_3): 2940, 1778, 1729, 1636, 1615, 1570, 1448, 1428, 1370, 1184, 1105, 1060, 1039, 1015, 973, 890 cm^{-1} .

Die Verbindung **1h** ist identisch (DC-Verhalten, MS., UV./VIS., IR.) mit analog aus 2 mg Coleon H (**1g**) dargestelltem *Tetra-O-acetyl-coleon H*, vgl. auch [2]. Aus der farblosen, die UV.₂₅₄-Fluoreszenz stark löschenden Hauptzone mit $R_f \approx 0,3$, erhielt man das *Hexa-O-acetylderivat 1i*: 7 mg farbloses, erstarrtes Öl, Smp. 68–70°. - MS. (m/e): 630 (M^+ , $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_{13}$), 588 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$); restliches Zerfallsverhalten identisch mit **1h**. - IR. (CHCl_3): 3020, 2935, 1784, 1730, 1668, 1635, 1600, 1565, 1470, 1430, 1370, 1330, 1180, 1100, 1040, 1015, 970, 870 cm^{-1} .

5. Isomerisierungen. - a) *Coleon D* \rightarrow *Coleon C*. 20 mg Coleon D (**2a**) gelöst in 10 ml abs. Äthanol wurden mit 1 ml wässriger 2N HCl versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Nach Eindampfen im Hochvakuum ($40^\circ/0,01$ Torr) und Chromatographie an Kieselgel (Säule 2 \times 10 cm) mit Benzol/Äther 8,5:1 erhielt man aus der rascher laufenden, intensiv gelben Hauptzone 13,2 mg (66%) kristallines Coleon C (**1a**), identisch mit authentischem **1a** (Spektren, Misch-Smp.). Aus der langsamer wandernden orangefarbenen Zone isolierte man nach erneuter Reinigung an wenig Kieselgel (Säule 1 \times 3 cm) mit Äther 3,8 mg (19%) kristallines Coleon D (**2a**), identisch mit dem Edukt **2a** (Spektren, Misch-Smp.).

b) *Coleon C* \rightarrow *Coleon D*. 30 mg Coleon C (**1a**) gelöst in 6 ml Methanol *p. a.* (Merck) wurden nach gutem Spülen mit N_2 mit 4 ml frischer wässriger 10proz. KOH versetzt, und bei RT. wurde während 90 Min. ein schwacher N_2 -Strom durchgeleitet. Nach üblicher Aufarbeitung (siehe 4.) und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Äther 8,5:1 isolierte man aus der rascher wandernden gelben Zone 4,8 mg (16%) Coleon C (**1a**) und aus der intensiv orangen Hauptzone nach erneuter rascher Filtration durch Kieselgel (Säule 1 \times 3 cm) mit Äther 32 mg (80%) kristallines Coleon D (**2a**). Dieselben Ausbeuten an **1a** und **2a** erhielt man in einem analogen Ansatz, wobei unmittelbar nach Basenzugabe (blutrote Färbung) wieder angesäuert wurde. Analog behandelte

man 10 mg Trimethyläther **1b**. Reinigung an einer SiO₂-Platte mit Hexan/Aceton 10:3 ergab aus der hellgelben Hauptzone mit $R_f \approx 0,5$ wieder 8,2 mg (82%) Edukt und aus der schwach gelben Zone mit $R_f \approx 0,4$ den *trans*-6,7-Diketo-trimethyläther **2b**: 0,8 mg (8%), äusserst labiles orangegelbes Öl, charakterisiert durch UV./VIS., IR.- und CD.-Spektren. - IR. (CHCl₃): 2930, 2860, 1730, 1628, 1460 cm⁻¹. Schon bei kurzem Stehen lagert sich **2b** wieder vollständig in das Diosphenol **1b** um. (Für die Aufnahme jedes Spektrums wurde je ein Ansatz gemacht.)

Aus der polarsten gelblichen Zone mit $R_f \approx 0,35$ erhielt man ca. 0,5 mg (5%) eines orangen Öles, welches aufgrund seines DC.-Verhaltens, der UV./VIS.- und CD.-Spektren als *cis*-6,7-Diketo-trimethyläther **4b** charakterisiert wurde.

c) *Darstellung der cis-Diketone*. 12 mg **1b**, gelöst in 2,5 ml Methanol *p.a.* (Merck) wurden mit 1,6 ml 10proz. wässriger KOH unter N₂ während 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung (siehe 4.) und Chromatographie an einer SiO₂-Platte mit Hexan/Aceton 10:3 lieferte die gelbe Hauptzone mit $R_f \approx 0,35$ den *cis*-6,7-Diketo-trimethyläther **4b**, 8,5 mg (71%) gelb-orange Kristalle (aus Chloroform/Hexan), Smp. 90–92° (Zers.). - MS. (*m/e*): 404 (M⁺, C₂₃H₃₂O₆), 359 (M⁺ - 3 × CH₃), 341 (- H₂O aus *m/e* 359), 331 (M⁺ - 73 (= Methoxyisopropyl) oder - CO aus *m/e* 359), 322. - IR. (CHCl₃): 2940, 1723, 1620, 1455, 1408, 1336, 1307, 1185, 1158, 1050, 1033, 1021, 991, 924 cm⁻¹.

Die Verbindung ist stabil und lässt sich mit Säure nach 5a) nicht in das Diosphenol **1a** zurückführen.

Analog konnten aus 20 mg **1a** (4 ml CH₃OH; 2,7 ml 10proz. wässriger KOH) nach Chromatographie an Kieselgel (Säule 1,5 × 8 cm) mit Benzol/Äther 6:1, Nachreinigung an wenig Kieselgel (Säule 1 × 3 cm) mit Äther und Kristallisation aus Aceton/Toluol 16 mg (80%) *cis*-Coleon D in roten, massiven Prismen, Smp. 233–234° (Zers.) erhalten werden. - MS. (*m/e*): 362 (M⁺, C₂₀H₂₆O₆), 344 (M⁺ - H₂O), 329 (M⁺ - CH₃ - H₂O), 301, 279, 261, 247, 234, 219, 204, 91. - IR. (KBr): 3520, 3380, 2985, 2960, 2930, ca. 2840, 1710, ~1623, 1600, 1597, 1472, 1450, 1425, 1380, 1370, 1325, 1313, 1285, 1270, 1230, 1200, 1149, 1092, 1070, 1013, 992, 970, 945, 928, 826, 810, 798, 782, 750, 712, 681 cm⁻¹.

Aus 40 mg **2a**, gelöst in 8 ml Methanol *p.a.* (Merck), 5 ml 10proz. wässriger KOH und Rückflusskochen unter N₂ während 90 Min. isolierte man nach analoger Aufarbeitung 37 mg (92%) rohes *cis*-Coleon D (**4a**). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton/Toluol erhielt man 31 mg (64%) reinstes **4a**.

Längeres Kochen von **2a** oder **1a** unter diesen Bedingungen führt zu Abbau der Molkel.

d) *Überführung der cis-Verbindung in das Diosphenol*. 3 mg *cis*-Coleon D (**4a**) wurden in einer Lösung von 85 mg KOH, 1,5 ml Methanol *p.a.* (Merck) und 1 Tropfen H₂O während 15 Min. unter N₂ auf Rückfluss gekocht. Die Lösungsfarbe wandelte sich dabei über violett nach hellbraun gelb um. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an einer SiO₂-Platte mit Benzol/Äther 4:1 aufgetrennt. Aus der gelben Hauptzone mit $R_f \approx 0,35$ isolierte man 1,8 mg (60%) Coleon C (**1a**), identisch mit authentischem Material (UV./VIS., IR.- und CD.-Spektren, Misch-Smp.). Längeres Erhitzen führt zu weitergehendem Abbau.

6. Deuterierungen. - a) *5-D-coleon D (5)*. 20 mg Coleon D, gelöst in 4 ml CH₃OD, wurden mit 1,4 ml 2N NaOD in D₂O versetzt, und während 90 Min. wurde bei RT. ein schwacher N₂-Strom durchgeleitet. Nach üblicher Aufarbeitung (Verdünnen mit H₂O, Ansäuern mit H₂SO₄) und Chromatographie an Kieselgel (Säule 2 × 8 cm) mit Benzol/Äther 10:1, Nachreinigung der orangen Hauptzone an wenig Kieselgel (Säule 1 × 2,5 cm) mit Äther und Kristallisation aus Aceton/Toluol erhielt man 13,4 mg (68%) 5-D-coleon D (**5**), orange Kristalle, Smp. 227–228° (Zers.). - MS. (*m/e*): 363 (M⁺, C₂₀H₂₅DO), 345 (M⁺ - H₂O), 329 (M⁺ - CH₃ - H₂O aus dem Diosphenol!) 235, 91. - UV./VIS. (Äther oder 95proz. Äthanol) und CD. (Dioxan): identisch mit denjenigen von **2a**. - IR. (KBr): 3460, 2930, ca. 2600, 1725, 1622, 1593, 1450, 1428, 1390, 1370, 1271, 1177, 1075, 1030, 999, 958 cm⁻¹. - ¹H-NMR. (d₆-Aceton): identisch mit **2a** ausser fehlendes H(5)-Signal bei 3,12 ppm.

In analoger Reaktion erhielt man aus 10 mg Coleon C (**1a**) das deuterierte *trans*-Diketon **5** in 70% Ausbeute.

Aus analogen Ansätzen (**1a** und/oder **2a**) konnte bereits nach Lösen in deuterierter Base und unmittelbarem Wiederansäuern die zu 100proz. deuterierte Verbindung **5** isoliert werden.

Umsätze von **1a** oder **2a** mit CH_3OH als Lösungsmittel lieferten stets ein nur zu ca. 50proz. deuteriertes Produkt **5** (NMR.-Kontrolle).

b) *5-D-cis-Coleon D* (**6**). 10 mg Coleon D (oder Coleon C), gelöst in 2 ml CH_3OD wurden mit 0,7 ml 2N NaOD in D_2O versetzt und während 1,5 Std. unter N_2 unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung und chromatographische Reinigung lieferten 8,9 mg Rohprodukt. Nach Umkristallisation aus Aceton/Toluol erhielt man 5,2 mg *5-D-cis-Coleon D* (**6**), rote massive Prismen, Smp. 240,5–241° (Zers.). – MS. (*m/e*): 363 (M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{DO}_8$), 345 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 302, 280, 262, 234. – UV./VIS. (Äther oder 95proz. Äthanol) und CD. (Dioxan): identisch mit **4a**. – IR. (KBr): 3515, 3380, 2985, 2960, 2870, ca. 2480, 1710, ~1630, 1597, 1472, 1455, 1426, 1379, 1370, 1308, 1279, 1245, 1230, 1205, 1153, 1090, 1075, 1062, 1008, 966, 941, 928, 840, 824, 810, 797, 781, 730, 705, 680 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$. (d_6 -Aceton): identisch mit demjenigen von **4a** ausser fehlendes H(5)-Signal bei 2,38 ppm.

c) *Deuteriumaustausch*. 10 mg *5-D-Coleon D* (**5**), gelöst in 2 ml CH_3OH , wurden mit 0,7 ml 2N wässriger NaOH versetzt und unter N_2 20 Min. bei RT. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung und Chromatographie ergaben 7 mg Coleon D (**2a**).

Unter identischen Bedingungen tauscht *5-D-cis-Coleon D* (**6**) sein Deuterium-atom nicht aus.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* **54**, 1606 (1971).
- [2] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* **55**, 1736 (1972).
- [3] M. Moiv, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* **56**, 2534 (1973).
- [4] N. S. Bhacca & D. H. Williams, *Application of NMR.-Spectroscopy in Organic Chemistry*, Holden-Day Inc. N. Y. 1964, chapter 4.
- [5] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* **55**, 1994 (1972).
- [6] E. Wenkert & B. G. Jackson, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 211 (1958).
- [7] J. B.-son Bredenberg, *Acta chem. scand.* **16**, 385 (1960).
- [8] R. C. Cambie & W. A. Denny, *Austral. J. Chemistry* **22**, 1989 (1969).
- [9] J. B.-son Bredenberg & N. Shoolery, *Acta chem. scand.* **14**, 556 (1960).
- [10] M. Fétizon & G. Moreau, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 3479.
- [11] J. F. Grove & B. J. Riley, *J. chem. Soc.* **1961**, 1105.
- [12] A. Tahara, *Chem. pharm. Bull. Japan* **9**, 252 (1961).
- [13] J. W. Huffmann & J. J. Gibbs, *J. org. Chemistry* **39**, 2501 (1974).
- [14] W. Hug & G. Wagnière, *Helv.* **54**, 633 (1971).
- [15] A. W. Burgstahler & N. C. Naik, *Helv.* **54**, 2920 (1971); B. Lee, P. Seymour & A. W. Burgstahler, *Chem. Commun.* **1974**, 235.
- [16] W. Hug & G. Wagnière, *Helv.* **55**, 634 (1972).
- [17] K. Alder, H. K. Schäfer, H. Esser, H. Krieger & R. Reubke, *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 23 (1955).
- [18] N. J. Leonhard & P. M. Mader, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5388 (1950).