

- [13] J. B. Stothers, 'Carbon-13 NMR. Spectroscopy', Academic Press 1972 ch. 4.
 [14] D. M. Grant & B. V. Cheney, J. Amer. chem. Soc. 89, 5315 (1967).
 [15] S. F. Watkins, J. chem. Soc. (A) 1970, 168.
 [16] G. G. Messmer, E. L. Amme & J. A. Ibers, Inorg. Chemistry 6, 725 (1967).
 [17] B. V. Cheney & D. M. Grant, J. Amer. chem. Soc. 89, 5319 (1967).
 [18] H. Spiessche & W. G. Schneider, J. chem. Physics 35, 722 (1961).
 [19] W. McFarlane, Proc. Roy. Soc. A 306, 185 (1968).
 [20] T. C. Appleton & J. R. Hall, Inorg. Chemistry 10, 1717 (1971).
 [21] J. Powell & B. L. Shaw, J. chem. Soc. 1965, 3879.
 [22] W. McFarlane, J. chem. Soc. (A) 1967, 1922.

211. Horminon, Taxochinon und weitere Royleanone aus 2 abessinischen *Plectranthus*-Spezies (*Labiatae*)

von Marcel Hensch¹⁾, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

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

(26. VI. 75)

Horminone, taxoquinone and other royleanones, obtained from two Abyssinian *Plectranthus* species (*Labiatae*). *Summary.* From the coloured glands on the leaves of two botanically unclassified *Plectranthus* sp. from Abyssinia, a series of royleanones has been isolated, namely royleanone (1) and 6,7-dehydroroyleanone (2) from one species, and 6,7-dehydroroyleanone, horminone (3), taxoquinone (4), 6 β ,7 α -dihydroxyroyleanone (5), 7 α -acetoxy-6 β -hydroxyroyleanone (6) and 7-oxoroyleanone (7) respectively, from the other.

Royleanone sind diterpenoide Benzochinone mit Abietanskelett und *p*-chinoidem C-Ring²⁾. Man hat sie aus einer Composite [1], einer Taxodiacee [5] und zahlreichen Labiaten [2] [8] isoliert. Im folgenden wird die Isolierung von Royleanon (1), 6,7-Dehydroroyleanon (2), Horminon (= 7 α -Hydroxyroyleanon, 3), Taxochinon (= 7 β -Hydroxyroyleanon, 4), 6 β ,7 α -Dihydroxyroyleanon (5), 7 α -Acetoxy-6 β -hydroxyroyleanon (6) und 7-Oxoroyleanon (7) aus Blattdrüsen von zwei bisher nicht identifizierten, bzw. nicht klassifizierten *Plectranthus*-Arten beschrieben. Die Verbindungen 1-4 waren bereits bekannt, 5-7 sind neu.

1. Die erste Art (*Bally 8087*) stammt aus Abessinien, jedoch sind leider weder Fundstelle noch Sammler bekannt³⁾. Für die vorliegende Untersuchung dienten getrocknete Blätter und Zweige⁴⁾.

Plectranthus B. 8087 ist eine robuste, aufrechte, ca. 1,2 m hohe Staude mit fascriger Wurzel, vielstämmig, Stengel etwa fingerdick, sukkulent, auch im Alter nur schwach verholzt. Die Blätter sind schwach fleischig, 10-12 cm lang, 6-7 cm breit,

¹⁾ Aus der geplanten Dissertation von M. Hensch.

²⁾ Benannt nach Royleanon (1), dem ersten Vertreter dieser Stoffgruppe [1]; *Tanshinone* sind *o*- oder *p*-Naphthochinone mit *nor*- oder *bisnor*-Abietanskelett [2]; *Coleone* sind meist Drüsenfarbstoffe und strukturell Hydrochinone, Cyclohexendione oder Methylenchinone der Abietanreihe [3]; zu dieser Gruppe sind auch das Naphthochinon Coleon A [4], die Methylenchinone Taxodion und Taxodon [5], Fuestion [6] und Maytenochinon [7] zu zählen.

³⁾ Dr. h. c. P. R. O. Bally schrieb uns am 12. 2. 1972: «Die Pflanze wurde mir vor einer Reihe von Jahren von Lady Muriel Jex-Blake gegeben, die sie in ihrem Garten hatte und von einem Bekannten aus Abessinien bekam, ohne aber den Standort in Erfahrung zu bringen.»

⁴⁾ Von P. R. O. Bally in seinem Garten in Nairobi, Kenya, aufgezogen.

oval bis oboval, die Ränder grob gekerbt-gezähnt, auf beiden Seiten kurz-steifhaarig. Beim Reiben entwickeln sie einen angenehmen Terpengeruch. Durch Querleisten zwischen den Nerven auf der Rückseite sind sie stark gekammert und erscheinen dadurch fast runzelig. Mit der Lupe sind zahlreiche hellgelbe bis hellbernsteingelbe, opake, runde Drüsen zu erkennen. In Nairobi ist bisher erst eine einzige Pflanze einmal zum Blühen gekommen (vgl. Abb. 1 und 2)⁵⁾.

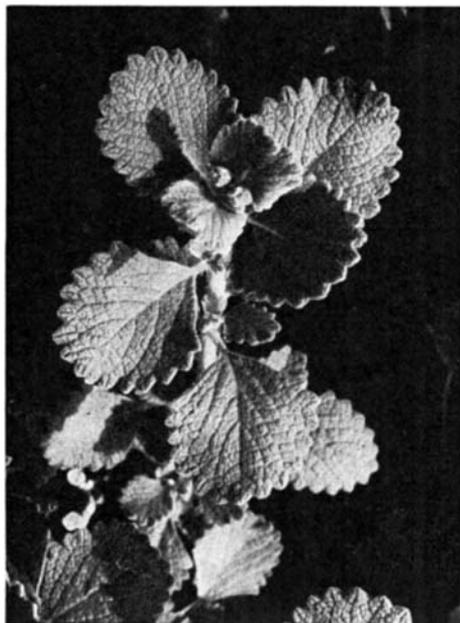


Abb. 1. Zweig von *Plectranthus* Bally 8087.



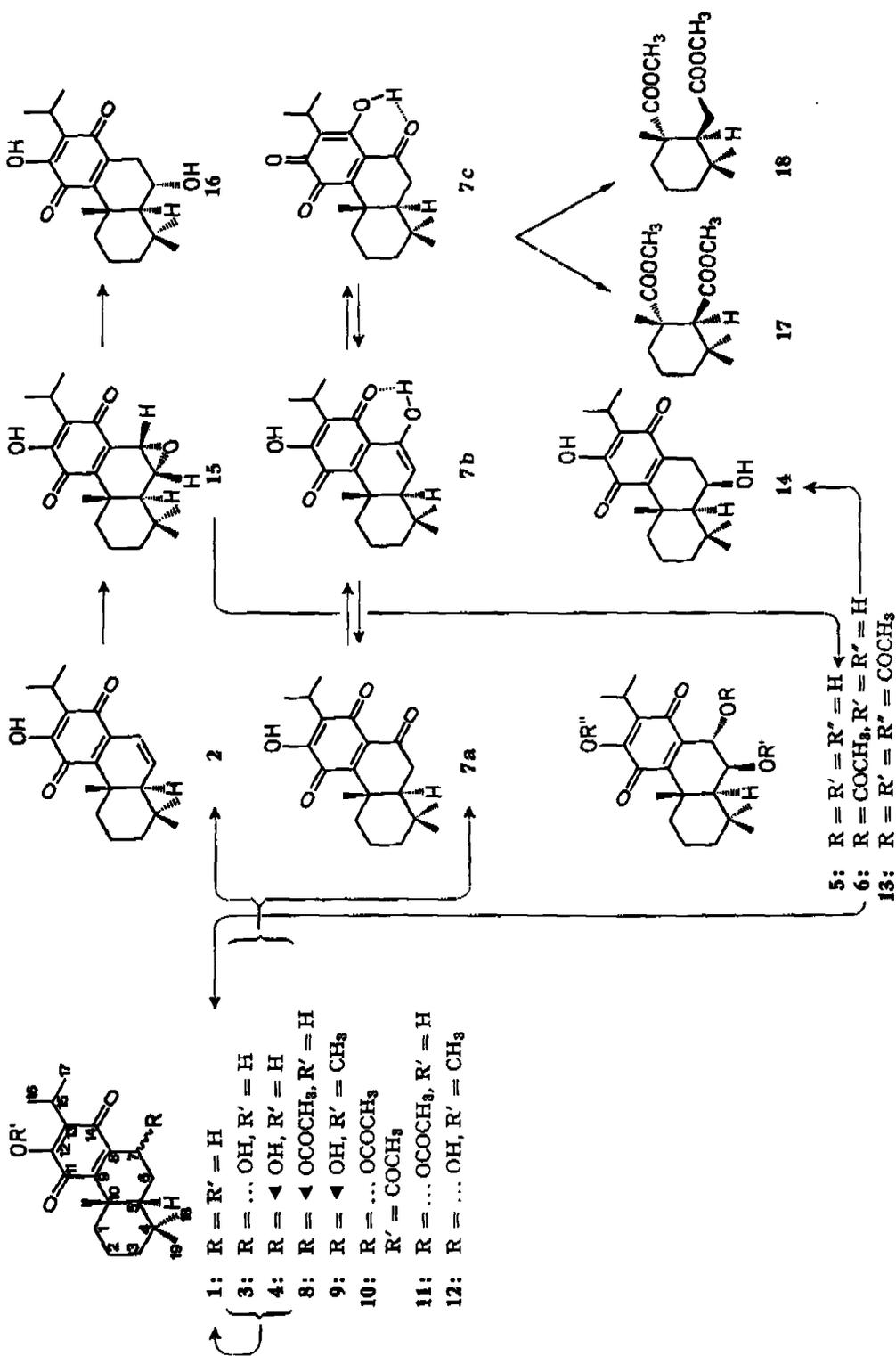
Abb. 2. Blütenstand von *Plectranthus* Bally 8087. Aufnahme P. R. O. Bally, Nairobi 1973.

Aus 14,4 kg Pflanzenmaterial erhielten wir nach Extraktion (Äther oder Benzol) und Verteilung der Extraktivstoffe zwischen Benzol/Petroläther und 90proz. Methanol ca. 0,3% eines Gemisches von hypophasischen Farbstoffen, das noch grössere Anteile an farblosen, relativ polaren Stoffen enthielt⁶⁾. Durch Chromatographie an grossen Kieselgel-Säulen mit Toluol liess sich zuerst Dehydroroyleanon (2), das in einer roten Zone rasch wanderte, gut abtrennen. Ihm folgte eine breite, wenig differenzierte Farbstoffzone, die (von unten nach oben) ein Gemisch von 3 und 4, dann 6, 5 und 7, neben anderen, zur Zeit noch nicht näher charakterisierten, Verbindungen enthielt. Durch mühsame und verlustreiche Trennoperationen (s. exper. Teil) wurden die Reinsubstanzen gewonnen. Für das Epimerengemisch 3, 4 liess sich noch kein geeignetes System für eine chromatographische Trennung ausfindig machen, jedoch wurde ein überraschend einfaches Trennverfahren mit einer fraktionierten Kristallisation gefunden: aus Chloroform fällt zuerst 4 aus und dann, sobald 3 in den Mutterlaugen angereichert ist, kann daraus mit Methanol als Lösungsmittel reines 3 er-

⁵⁾ Die Pflanze wird in der städtischen Sukkulentsammlung in Zürich in Kultur gehalten.

⁶⁾ Verglichen mit anderen *Coleus*- oder *Plectranthus*-Arten ist diese Pflanze also verhältnismässig farbstoffarm.

Formelschema



halten werden. Royleanon (1), welches Dehydroroyleanon (2) oft begleitet, wurde in dieser Pflanze nicht gefunden.

Nachfolgend werden die bisher rein isolierten Verbindungen charakterisiert.

a) *Dehydroroyleanon* (2). 0,34 g⁷⁾, tiefrote Prismen aus Methanol, $[\alpha]_D^{23} = -618^\circ$ (Chlf.), Smp. 167°; identisch mit einer Probe, die durch Wasserabspaltung aus 4 hergestellt wurde.

b) *Horminon* (3) 6,22 g, gelborange Kristalle aus Methanol, Smp. 174°, $[\alpha]_D = -130^\circ$ (Chlf.), identifiziert durch Vergleich der Daten mit den Literaturangaben [9]. O-Diacetat 10, hellgelbe Nadeln, Smp. 121°, $[\alpha]_D^{22} = +28^\circ$ (Chlf.), wurde durch rasche Chromatographie an Al₂O₃ nach [9] in das Mono-O-acetat 11, hellgelbe Nadeln, Smp. 213°, $[\alpha]_D^{23} = -14^\circ$, übergeführt. Mit Diazomethan liess sich aus 3 der Monomethyläther 12, hellgelbe Kristalle, Smp. 138°, $[\alpha]_D^{24} = -310^\circ$ (Chlf.), herstellen [1].

c) *Taxochinon* (4). 2,33 g, orangegelbe Kristalle aus Chloroform, Smp. 214° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = +340^\circ$ (Chlf.); in Spektren Übereinstimmung mit einem authentischen Präparat⁸⁾. An Derivaten haben wir hergestellt: hellgelbes O-Diacetat (Öl), daraus durch partielle Verseifung durch Chromatographie an Al₂O₃ das 7-O-Monoacetat 8, hellgelbe Kristalle, Smp. 185–187°, $[\alpha]_D^{23} = +200^\circ$, und den 12-Monomethyläther 9, hellgelbe Kristalle, Smp. 127°, $[\alpha]_D^{24} = -283^\circ$.

Die nach der fraktionierten Kristallisation verbleibenden Mischkristalle 3 und 4 (4,54 g) wurden für verschiedene Umsetzungen verwendet: 1) Wasserabspaltung nach [1] mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Xylol gab Dehydroroyleanon (2), identisch mit dem aus der Chromatographie isolierten Produkt; 2) Wasserabspaltung mit konz. H₂SO₄ führte zu 3 kristallinen Umlagerungsprodukten⁹⁾; 3) Hydrogenolyse mit Pt/Eisessig (vgl. [1]) und Rückoxydation an der Luft führte zu Royleanon (1) (Smp. 180–182°, $[\alpha]_D^{23} = +134^\circ$); 4) durch Oxydation mit MnO₂ in Dioxan, 90° während 48 Std., liess sich die 7-Oxoverbindung 7 herstellen (s. unten).

d) *7 α -Acetoxy-6 β -hydroxy-royleanon* (6). 1,37 g, orangegelbe Nadeln (CCl₄), Smp. 214–217°, $[\alpha]_D^{24} = 0^\circ$; 6,7,12-Tri-O-acetylverbindung 13, hellgelbe Kristalle, Smp. 89°, $[\alpha]_D^{23} = 0^\circ$. Aus dem Vergleich der Cotton-Effekte im CD oberhalb 400 nm (s. Fig. 1) von 4 und 8 einerseits und 3, 5, 6, 11, 12 und 13 andererseits ergibt sich, dass 6 höchstwahrscheinlich in die Horminonreihe gehört. ¹H-NMR.-Spektren bestätigen diese Annahme; Lage und Halbwertsbreite des Signals von H-C(7) lassen auf *ψ* -äquatoriale Lage schliessen. Die 6 β -Stellung der Hydroxylgruppe folgt aus dem Kopplungsmuster der Protonen an C(5)–C(6)–C(7), aus den Halbwertsbreiten sowie aus der ausgeprägt paramagnetischen Verschiebung des Signals des C(10)–CH₃ im Vergleich mit den Verbindungen ohne OH an C(6). Sie steht auch mit anderen Umsetzungen, die nachfolgend beschrieben sind, in voller Übereinstimmung. So lieferte 6 bei Hydrogenolysen mit Pt/H₂ in Eisessig einerseits Royleanon (1) und andererseits 6 β -Hydroxyroyleanon (14), orangegelbe Kristalle, Smp. 187,5°, deutlich verschieden von der 6 α -Hydroxyverbindung 16 (gelbe Prismen, Smp. 149–151°), welche durch Epoxidierung von Dehydroroyleanon (2) mittels *m*-Chlorperbenzoesäure über das

⁷⁾ Ausbeuteangaben beziehen sich auf Reinstoffe aus 14,4 kg trockenem Ausgangsmaterial.

⁸⁾ Erhalten von S. M. Kupchan, Juni 1972. Nachreinigung durch DC. und Sublimation i.V. Wir danken Prof. S. M. Kupchan, Charlottesville Va. USA, auch hier für die Überlassung der Probe.

⁹⁾ Vgl. die nachfolgende Mitteilung.

Epoxid **15** (braunrote Prismen, Smp. 202°, $[\alpha]_D^{22} = -69,3^\circ$ (Chlf.)) und anschliessende Hydrogenolyse mit Pt/H₂-Eisessig hergestellt wurde. – Die Konfiguration des Epoxides **15** folgt aus der Verschiebung des Signals des C(10)–CH₃ im NMR., vgl. [10], sowie natürlich auch aus der Nichtidentität der epimeren 6-Hydroxyroyleanone. **14** und **16** zeigen keine wesentlichen Unterschiede in ihren CD.-Spektrn. Diese werden offensichtlich von der Chiralität von C(10) beherrscht. Ausgeprägte Differenzen finden sich in den NMR.-Spektrn, wobei die paramagnetische Verschiebung des C(10)–CH₃ mit 1,63 ppm in **14** gegenüber 1,32 in **16**, und $w_{1/2} = 9$ Hz für H–C(6) in **14** und $w_{1/2} = 22$ Hz in **16** besonders signifikant sind.

e) 6 β ,7 α -Dihydroxyroyleanon (**5**). 0,13 g, orangegelbe Kristalle aus CCl₄, Smp. 203–205°, $[\alpha]_D^{22} = -77^\circ$. Acetylierung gab Triacetat **13**, identisch mit einer aus **6** hergestellten Probe.

f) 7-Oxoroyleanon (**7**). 47 mg, rote Nadeln aus CCl₄, CHCl₃ oder Methanol, Smp. 214–215°, $[\alpha]_{578}^{22} = -260^\circ$; im MS. stark ausgeprägter (M^{+2})-Pik¹⁰). Das UV./VIS.-Spektrum unterscheidet sich von den anderen Royleanonon durch ein etwas längerwelliges Maximum im Sichtbaren (420 gegenüber 410 nm). Besonders auffällig ist die Carbonylbande bei 1702 cm⁻¹. Daraus schlossen wir auf ein «Acylchinon»¹¹) (**7a**). Das NMR.-Spektrum bestätigte diese Annahme: H–C(5) und H₂–C(6) bilden ein ABX-System mit δ_A 2,71 ($d \times d$, $J_{AB} = 18$, $J_{AX} = 6$ Hz), δ_B 2,47 ($d \times d$, $J_{AB} = 18$, $J_{BX} = 12$ Hz) und δ_X 1,80 ($d \times d$, $J = 6$ und 12 Hz, $J_{AX} + J_{BX} = 18$ Hz). – Hydrogenolyse von **7** mit Pt/H₂-Eisessig führte nach Rückoxydation zu Royleanon (**1**). Mikro-KMnO₄-Abbau und Veresterung der so erhaltenen Carbonsäuren gab ein Estergemisch, in dem Nordrimsäure-dimethylester (**17**) gas-chromatographisch als Hauptkomponente nachgewiesen werden konnte. Die Oxydation von **3** oder **4** zu **7a** bot grosse Schwierigkeiten. Am besten eignete sich MnO₂ nach [12] bei 90° in Dioxan während 48 Std., wobei reines **7a**, Smp. 198–200° (12 mg aus 78 mg **3**), erhalten werden konnte¹²). – Das isolierte und teilsynthetisierte 7-Oxoroyleanon liegt nach Spektren ausschliesslich als **7a** vor; andere Tautomere, wie **7b** und **7c**, konnten nicht nachgewiesen werden.

2. Die andere in der Einleitung erwähnte *Plectranthus*-Art stammte ebenfalls aus Abessinien¹³). Extraktion mit Benzol und Chromatographie an SiO₂ lieferte 36 mg kristallisiertes Gemisch von Royleanon (**1**) und Dehydroroyleanon (**2**) (ca. 1:4), Smp. 162–164°, $[\alpha]_D^{25} = -500^\circ$; Identifizierung durch Vergleich mit einem authentischen Präparat¹⁴).

¹⁰) Die Reinigung von **7** bot grosse Schwierigkeiten, da sich eine nichtchinoide C₂₀H₂₆O₅-Verbindung auch in mehrfach chromatographierten und umkristallisierten Proben noch massenspektroskopisch nachweisen liess. Ihre Struktur ist noch unbekannt.

¹¹) Wir haben in anderem Zusammenhang mehrmals auf die ausgeprägt kurzwellige Carbonylabsorption von Acylchinonen im IR. hingewiesen [11].

¹²) Die partialsynthetische Probe ist frei von der in ¹⁰) erwähnten C₂₀H₂₆O₅-Verbindung. Wir danken Herrn cand. chem. W. Eschenmoser für Vorversuche zur Oxydation von **3** und **4**.

¹³) Das uns am 18. 10. 1954 übergebene Blattmaterial (200 g) stammte von Pflanzen, die im Garten von P. R. O. Bally in Nairobi kultiviert wurden. Weder Fundort noch Sammler sind bekannt. Eine nähere Beschreibung der Pflanze kann leider nicht mehr erfolgen, da sie kurz nachher einging. Muster von getrockneten Blättern zeigen grosse Ähnlichkeit mit der *sp.* Bally 8087.

¹⁴) Wir danken Herrn Dr. O. E. Edwards, Ottawa, auch hier für die Zusendung von Royleanon und seines NMR.-Spektrums (1966).

Diese *Plectranthus*-Art ist also wesentlich reicher an Royleanon-Dehydroroyleanon als die ersterwähnte¹⁵⁾.

3. Bemerkungen. – Bisher sind Royleanone vor allem aus Wurzelrinden verschiedener Labiaten isoliert worden [8]. In *Plectranthus*-Arten erscheinen sie nun auch als Inhaltsstoffe von Blattdrüsen. Bemerkenswert ist das Nebeneinander von mindestens 5 verschiedenen Royleanon, insbesondere auch der Epimeren Taxochinon (4) und Horminon (3). Wir nehmen an, dass diese Verbindungen auch sonst zusammen vorkommen. Vermutlich ist dies den bisherigen Bearbeitern deshalb entgangen, weil sich die beiden Verbindungen schichtchromatographisch voneinander kaum trennen lassen. Ihre Entstehung ist vermutlich auf einen nichtenzymatischen Prozess zurückzuführen, da die Benzylstellung in *o*- und *p*-Phenolen oxydativ besonders leicht angegriffen werden kann [16]. Die NebenkompONENTEN 2, 5, 7 sind erst

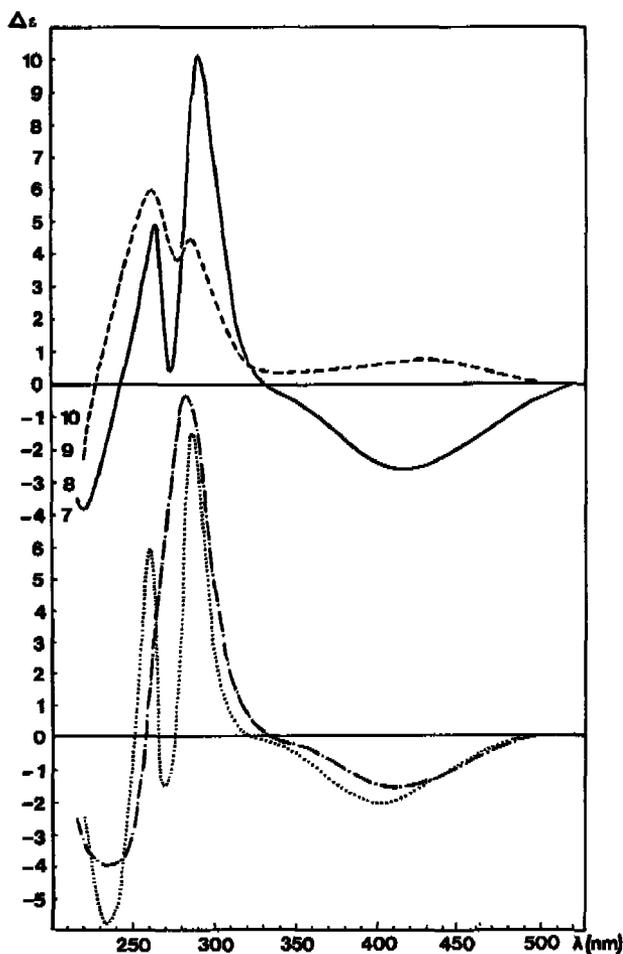


Fig. 1. CD-Spektrum von 3 (---), 4 (—), 5 (-·-·-) und 6 (·····) in Dioxan

¹⁵⁾ Die Aufarbeitung wurde 1966 durchgeführt, vgl. Fussnote ²⁰⁾ in [13] sowie die Angaben in [14]. Möglicherweise haben wir damals die Anwesenheit von anderen, stärker polaren Royleanon übersehen. Im selben Jahr sind dieselben Verbindungen in australischen *Plectranthus* sp. gefunden worden [15].

nach säulenchromatographischer Vorreinigung gefunden worden; in DC. von Rohextrakten können sie nicht erkannt werden.

Das Auftreten von 7-Oxoroyleanon (**7**) ist wegen des für diese Verbindung vorauszuhenden hohen Oxydationspotentials bemerkenswert. Die zweifellos stabilere 7-Oxohydrochinon-Verbindung ist jedoch noch nicht aufgefunden worden¹⁶⁾. Eine

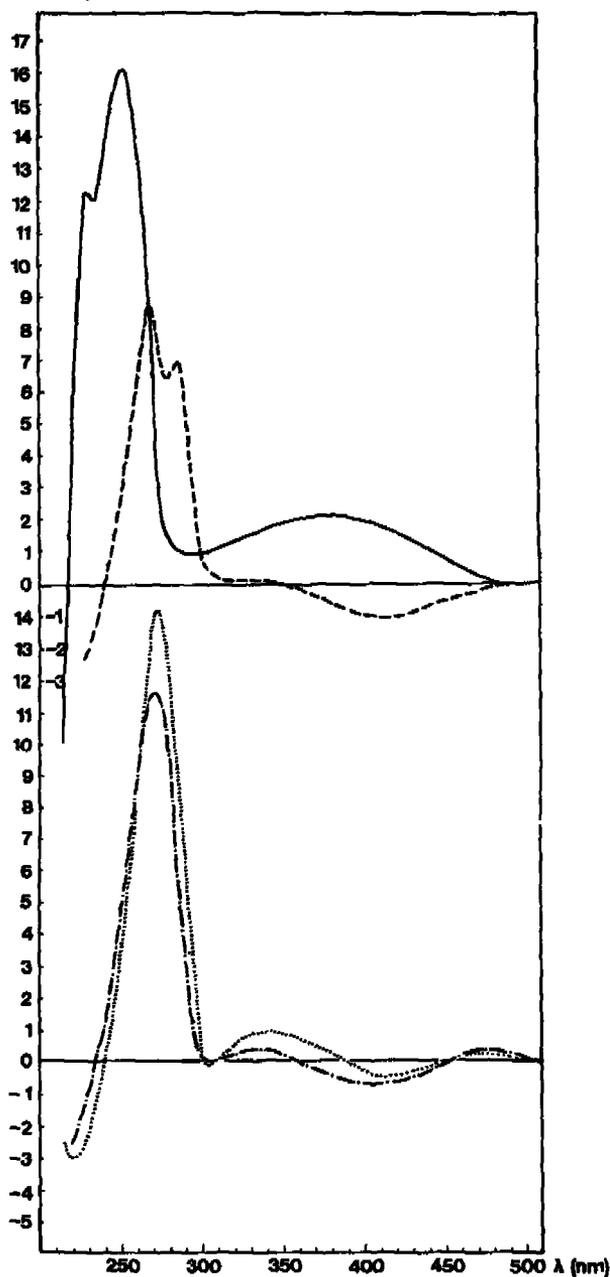


Fig. 2. CD-Spektrum von **1** (—), **7** (---), **14** (·····) und **16** (-·-·-) in Dioxan

¹⁶⁾ Coleon B [13], C [17], D [18], H, I, K [19] sind Acylhydrochinone, die mit Ag_2O zu den entsprechenden, instabilen 7-Oxobenzochinonen oxydiert werden können.

Entstehung von **7** während der Aufarbeitung durch Luftoxydation oder Redoxreaktion glauben wir ausschliessen zu können, da es sich gezeigt hat, dass sich **3** und **4** an C(7)-OH gar nicht leicht oxydieren lassen¹⁷⁾.

Die Chiralität von Taxochinon (**4**) wurde von *Kupchan* [5] durch chemische Korrelation mit Royleanon [1] und für C(7) aus der Halbwertsbreite des Protonensignals im NMR. abgeleitet. Daraus folgt diejenige von Hormininon (**3**) [9] und 7 α -Acetoxyroyleanon (**11**) [1]. Sie liess sich nun auch durch Anwendung der Exciton-Chiralitäts-Methode von *Nakanishi et al.* [20] bestätigen [3].

CD.-Spektren von Royleanon und Derivaten sind in Fig. 1 und 2 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Chiralität von C(10) am positiven Cotton-Effekt der Bande bei ca. 270 nm sich erkennen lässt. Die Verhältnisse im langwelligen Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind sehr komplex, da schon scheinbar geringfügige Änderungen in der Molekel, z. B. Verätherung des C(12)-OH, zu einer Umkehr des Vorzeichens der Bande um 410 nm führen.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuch Nr. 2.434.71) für die Finanzierung dieser Arbeit; Herrn Dr. h. c. P. R. O. *Bally*, Nairobi, für das Pflanzenmaterial; den Herren *H. J. Leuenberger* und *R. Strickler* für experimentelle Mithilfe; Prof. *S. M. Kupchan*, Charlottesville USA, und Dr. *E. O. Edwards*, Ottawa, Kanada, für Substanzproben; Prof. *M. Hesse* und Mitarbeitern für Massenspektren; *H. Frohofer* für Verbrennungsanalysen und IR.-Spektren; dipl. chem. *U. Vögeli* und dipl. chem. *R. Hollenstein* für NMR.-Spektren und Entkopplungsexperimente. Herrn Prof. *K. Grob*, EAWAG Dübendorf, danken wir für die Überlassung der Glaskapillare für die Gas-Chromatographic.

Zusatz bei der Korrektur (9. 10. 75): die Isolierung von **7** aus *Inula royleana* [21] ist uns erst nachträglich zur Kenntnis gekommen.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen. - *Spektren.* UV./VIS.-Spektren wurden an *Beckman Acta III* und *Beckman DK 2*, IR.-Spektren am *Perkin-Elmer-Spektrograph*, Modell 257 mit Gitteroptik, Massenspektren am CEC-Gerät Typ 21-110 B, CD.-Spektren am *Roussel-Jouan-Dichrograph*, Modell 185, in Dioxan (λ_{D_0}) bei Zimmertemperatur, ¹H-NMR.-Spektren an *Varian A 60-MHz*- und *HA 100-MHz-Spektrometern* mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard, ¹³C-NMR.-Spektrum an einem *Varian XL-100-15-Spektrographen*, ausgerüstet mit einer *Puls-Fourier-Transformereinheit* und einem 620i-8K Computersystem (D-Resonanz von CDCl₂ als internem Standard) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, relativ zu TMS ($\delta = 0$), angegeben. Die einzelnen Signale wurden durch «off-Resonance» ($\nu = 400$ Hz) zugeordnet. - $[\alpha]_D$ -Werte sind in Chloroform gemessen worden. Spektraldaten: UV.-VIS: λ_{max} in nm ($\log \epsilon_{max}$); IR.: Absorptionsbanden in cm⁻¹; NMR.-Spektron: (Lösungsmittel), δ in ppm gegen TMS = 0 (Multiplizität, Kopplungskonstante *J* in Hz, Zuordnung).

Für die *Stulenchromatographie* diente Kieselgel «Mallinckrodt» (nach *Ramsey* und *Patterson*, 100 mesh). Die *präparative Schichtchromatographie* erfolgte auf Glasplatten 20 x 20 cm, begossen mit 25 g, oder 20 x 40 cm, begossen mit 150 g Kieselgel PF₂₅₄ mit Gipszusatz (*Merck*). Die gesuchten Verbindungen gaben gefärbte Flecke; die meisten löschten die Fluoreszenz im UV., 254 und 350 nm, einzelne fluoreszieren intensiv. Zur *analytischen DC*, dienten Fertigplatten «*Macherey, Nagel & Co*» (SIL N-HR/UV 254).

Die *Schmelzpunkte* wurden in abgeschmolzenen evakuierten Kapillaren mit dem Schmelzpunktapparat nach «*Dr. Tottoli*» gemessen und sind unkorrigiert.

2. Isolierung von 2, 3, 4, 5, 6, 7 aus *Plectranthus sp. Bally 8087*. - Nach Vorversuchen mit 0,20 kg, 1,00 kg und 1,60 kg wurden 11,56 kg trockene Blätter und Zweige mit insgesamt 150 l Äther in 5 Portionen von 30 l bei Raumtemperatur (RT.) extrahiert und hierauf auf 6 l eingedampft. Vom grünen Niederschlag wurde abfiltriert und dieser nochmals mit Äther gewaschen.

¹⁷⁾ Negative Ergebnisse oder solche mit sehr geringer Ausbeute brachten Oxydationsversuche mit Ag₂CO₃ nach *Fétizon*, Ag₂O in Benzol, CrO₃ nach *Jones*, CrO₃ nach *Sarett*, MnO₂ «sauer».

Die vereinigten Filtrate wurden hierauf i. V. eingedampft, in 5190proz. Methanol gelöst und dann mit $5 \times 0,5$ l Petroläther ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der Methanolphase i. V. wurden 110 g rohes Farbbharz erhalten. Nach Lösen in Toluol und Klarfiltrieren wurde in Portionen von 20 g an je 3 kg SiO_2 (*Mallinckrodt*, nach *Ramsey & Patterson*) mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Die vorauslaufende dunkelrote Zone von **2** wurde separat aufgefangen; die braungelbe Hauptzone trennte sich von grünen, starkhaftenden Chlorophyllderivaten und wanderte langsam, ohne deutliche Auftrennung, durch die Säule. Sie wurde in Portionen aufgefangen und diese nach Ergebnis der DC. (Toluol/Essigester 23:2) zusammengenommen. Damit wurde eine Anreicherung, jedoch keine Trennung erreicht. Die einzelnen Fraktionen wurden weiteren säulenchromatographischen Trennungen an SiO_2 mit Toluol und steigenden Mengen Äther unterworfen. Dabei liess sich schliesslich eine reine Taxochinon-Horminon-Fraktion (**3** + **4**) gewinnen. **5**, **6** und **7** wanderten ebenfalls zusammen.

Das Gemisch von **3** + **4** (13,09 g) wurde in 100 ml Chloroform gelöst, auf 0° gekühlt und mit Taxochinon aus einem Vorversuch angeimpft und zur Kristallisation bei -20° aufbewahrt. Taxochinon (**4**) kristallisierte dabei in kleinen gelben, Horminon (**3**) in grossen orangegelben Kristallen aus. Sobald sich **3** aus der Lösung abzuschneiden begann, wurde diese auf dem Wasserbad bis zur Lösung dieser Kristalle erwärmt und hierauf wieder gekühlt. Das Verfahren wurde etwa 5mal wiederholt, bis das Kristallisat schliesslich zur Hauptsache aus **4** bestand. Nach Filtration und erneuter Kristallisation der Taxochinonfraktion aus Methanol wurden 2,33 g reines *Taxochinon* erhalten. Alle Mutterlaugen dampften wir hierauf i. V. ein und lösten den Rückstand in 100 ml Methanol. Nach Kühlen und Animpfen, mehrfach wiederholtem Aufwärmen und Abkühlen wurde fast reines *Horminon* erhalten. Nach Umkristallisation aus Methanol, 6,22 g sehr grosse, orangegelbe Kristalle. Zurück blieb ein Gemisch von 4,54 g kristallines Gemisch von **3** + **4**.

Die Mischung von **5**, **6**, **7** (2,94 g) trennten wir auf 20 Dickschichtplatten, 20×40 cm, 8 mm dicke Kieselgelschicht, aktiviert bei 80° , mit Toluol/Essigester 23:2, 3mal aufsteigend. Die 4 Hauptzonen wurden wie üblich aufgearbeitet und ergaben vorn **3** + **4**, Mitte **6**, hinten **5**, dicht gefolgt von der dunkelgefärbten Ketoverbindung **7**. Die polaren Zonen, die sich bis zum Start hinzogen, haben wir noch nicht näher untersucht. Die Reindarstellung der einzelnen Verbindungen erfolgte durch Umkristallisation aus CCl_4 .

3. 6,7-Dehydroroyleanon (2). - Aus Methanol tiefrote Prismen, sublimierbar bei 140° (Luftbadtemp./0,001 Torr; Smp. 167° ; $[\alpha]_D^{25} = -618^\circ$. (Wasserabspaltung aus Taxochinon (**4**) oder Horminon (**3**) in siedendem *p*-Xylol mit *p*-Toluolsulfonsäure nach [1] und Chromatographie an SiO_2 , Sublimation in H. V. und Kristallisation aus Methanol ergab identische Produkte.) - UV./VIS. (Alkohol): 212 (4,22), ~ 247 (3,92), 330 (3,89), 459 (2,89). - CD.: 223 (0), 244 (+15,5), 398 (+1,6), 320 (+2,2), 370 (0), 460 (-2,1), 550 (0). - IR. (CHCl_3): 3370, 2965, 2940, 2880, 2860, 1675, 1640, 1555, 1465, 1387, 1380, 1304, 1265, 1255, 1169, 1108, 1090, 1080, 983, 968, 918. - MS.: M^+ 314, 299 ($M^+ - 15$), 271 ($M^+ - 15 - 28$; $M^+ - 43$), 258, 245, 244, 232, 231. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,89 (s, 3 H, C(4) α - CH_3), 1,02 (s, 3 H, C(4) β - CH_3), 1,22 (d, $J = 7$, 6 H, isopropyl- CH_3), 1,25 (s, 3 H, C(10)- CH_3), 2,13 (X-Teil, t, $J_{AX} + J_{BX} = 6$ Hz, C(5)-H), 2,90 (m, 1 H, C(1) β -H), 3,18 (m, $J = 7$, 1 H, isopropylmethin-H), AB-Teil: 6,82 ($d \times d$, 1 H, C(6)-H) und 6,45 ($d \times d$, 1 H, C(7)-H); $J_{AB} = 10$, $J_{AX} = J_{BX} = 3$, 7,34 (s, 1 H, C(12)-OH, austauschbar mit D_2O). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 186,2 und 183,7 (s, Chinoncarbonyl-C), 151,4 (s, C(12)), 140,8 und 138,7 (s, C(8) und C(9)), 139,8 (d, C(6)), 122,8 (s, C(13)), 52,3 (d, C(5)), 41,4 (t, C(3)), 40,7 (s, C(4)), 35,3 (t, C(1)), 33,5 (s, C(10)), 33,4 (q, C(19)), 24,2 (q), 22,3 (d, C(15)), 19,9 und 20,1 (q, C(16) und C(17)), 18,7 (t, C(2)), 15,3 (q).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (314,41) Ber. C 76,40 H 8,34% Gef. C 76,54 H 8,54%

4. Horminon (3). - Zentimeterlange, gelborange Kristalle aus Methanol, Smp. 174° , sublimierbar bei 150 - $160^\circ/0,0001$ Torr; $[\alpha]_D^{25} = -130^\circ$. - UV./VIS. (Äthanol): 273 (4,10), 408 (2,99); (idem + wenig NaOH, qual.): 273, 532. - CD.: 220 (-3,87), 242 (0), 262 (4,97), 272 (0,42), 287 (10,15), 327 (0), 412 (-2,59), 510 (0). - IR. (CHCl_3): 3560, 3380, 2964, 2935, 2873, 1675, 1652, 1630, 1606, 1463, 1399, 1381, 1337, 1255, 1167, 1158, 1129, 1103, 1063, 1028, 960, 903. - MS.: M^+ 332, 330, 315, 314 ($M^+ - 18$), 299 ($M^+ - 18 - 15$), 245, 231, 219, 128, 115. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,91 und 0,98 (s, 6 H, gem. C(4)- CH_3), 1,21 (d, $J = 7$, 6 H, isopropyl- CH_3), 1,21 (s, 3 H, C(10)- CH_3), 2,71 (m, 1 H, $w_{1/2} = 20$, C(1) β -H), 3,04 (s, C(7)-OH, austauschbar mit D_2O), 3,18 (m, $J = 7$, 1 H, isopropylmethin-H), 4,72 (m, 1 H, C(7)-H, $w_{1/2} = 8$), 7,26 (s, 1 H, C(12)-OH, austauschbar

mit D_2O). - ^{13}C -NMR. ($CDCl_3$): 189,3 und 184,2 (s, Chinoncarbonyl-C), 151,4, 148,0, 143,4 und 124,4 (s, Vinyl-C), 63,3 (d, C(7)), 45,8 (d, C(5)), 41,2 (t, C(6)), 39,2 (s, C(10)), 35,9 (t, C(1)), 33,2 (q, C(10)- CH_3 und s, C(10)), 24,1 (t), 21,8 und 20,4 (q).

$C_{20}H_{28}O_4$ (332,41) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,47 H 8,48%

4.1. *Di-O-acetyl-horminon* (10). 94 mg **3** in 5 ml wasserfreiem Pyridin mit 5 ml frisch destilliertem Acetanhydrid wurden 48 Std. bei RT. gerührt, dann zur Trockene eingedampft und über Nacht bei 60°/0,01 Torr von Resten von nichtumgesetzten Reagentien befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Aceton (10:4) und Umkristallisation aus Methanol, 61 mg hellgelbe Nadeln, Smp. 121°; $[\alpha]_D^{25} = +28^\circ$. - UV./VIS. (Alk.): 268 (4,4). - IR. ($CHCl_3$): 2970, 2940, 2880, 1775, 1742, 1670, 1658, 1647, 1376, 1186, 1150, 1135, 1111, 1085, 1029, 1008, 986, 953, 906, 890. - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 0,87 (s, 6 H, *gem.* C(4)- CH_3), 1,10 (d, $J = 7$, 6 H, isopropyl- CH_3), 1,20 (s, 3 H, C(10)- CH_3), 2,00 (s, 3 H, C(7)-OAc), 2,30 (s, 3 H, C(12)-OAc), 2,6 (m, C(1) β -H) 3,06 (m, $J = 7$, 1 H, isopropylmethin-H), 5,88 (m, C(7)-H, $w_{1/2} = 8$).

$C_{24}H_{32}O_6$ (416,50) Ber. C 69,21 H 7,72% Gef. C 68,91 H 7,64%

4.2. *7-O-Acetyl-horminon* (11). 70 mg **10** wurden aus benzolischer Lösung an Aluminiumoxid (Merck nach Brockmann, Aktivität II-III), Säule 2,5 x 16 cm, aufgezogen und das violette Verseifungsprodukt hierauf mit Methanol eluiert. Nach Eindampfen wurde der Rückstand mit 5proz. HCl angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Toluol, Umkristallisation aus Methanol und Trocknung über Nacht bei ca. 60°/0,01 Torr, 31 mg hellgelbe Nadeln, Smp. 213°; $[\alpha]_D^{25} = -14^\circ$. - UV./VIS. (Alk.): ~ 230 (4,05), 272 (4,11). - CD.: 220 (-4,16), 224 (-4,64), 242 (0), 264 (12,56), 273 (8,96), 278 (9,68), 317 (0), 401 (-2,16), 500 (0). - IR. ($CHCl_3$): 3395, 2938, 2918, 2876, 1742, 1680, 1649, 1614, 1469, 1402, 1379, 1340, 1320, 1298, 1160, 1134, 1110, 1050, 1040, 1029, 1017, 988, 953, 906. - MS.: M^+ 374, 332 ($M^+ - 42$), 314 ($M^+ - 42 - 18$), 299 ($M^+ - 42 - 18 - 15$), 245, 231. - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 0,88 (s, 6 H, *gem.* C(4)- CH_3), 1,15 (2d, $J = 7$, 6 H, isopropyl- CH_3), 1,24 (s, 3 H, C(10)- CH_3), 2,73 (m, 1 H, C(1) β -H), 3,13 (m, $J = 7$, 1 H, isopropylmethin-H), 5,89 (m, $w_{1/2} = 7$, 1 H, C(7)-H), 7,12 (s, 1 H, C(12)-OH, austauschbar mit D_2O).

$C_{22}H_{30}O_5$ (374,46) Ber. C 70,56 H 8,08% Gef. C, 71,0 H 7,91%

4.3. *12-O-Methyl-horminon* (12). 100 mg **3** in 25 ml wasserfreiem Äther bei 0° mit frisch dest. ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 30 Min. wurde eingedampft und das gelbe Öl mit Benzol an Alox (Merck nach Brockmann) rasch chromatographiert. Dabei blieb nicht umgesetztes Horminon am Start als violetter Ring zurück. Umkristallisation aus Methanol, Trocken bei 60°/0,01 Torr gab 83 mg hellgelbe Kristalle, Smp 138°; $[\alpha]_D^{25} = -310^\circ$. - UV./VIS. (Alk.): 270 (4,00), 372 (3,00). - CD.: 230 (-2,13), 244 (-4,50), 257 (0), 279 (+12,63), 336 (0), 372 (-0,54), 406 (0), 468 (-1,74), 530 (0). - IR. ($CHCl_3$): 3550, 2962, 2940, 2875, 1665, 1645, 1604, 1462, 1395, 1140, 1105, 1060, 1023, 990, 928, 882. - MS.: M^+ 346, 328 ($M^+ - 18$), 303 ($M^+ - 43$; $M^+ - 28 - 15$), 285, 275, 259, 245, 232, 209. - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 0,93 (s, 3 H, C(4) α - CH_3), 1,00 (s, 3 H, C(4) β - CH_3), 1,21 (2d, $J = 7$, 6 H, isopropyl- CH_3), 1,29 (s, 3 H, C(10)- CH_3), 2,66 (m, 1 H, C(1) β -H), 2,98 (s, 1 H, C(7)-OH, austauschbar mit D_2O), 3,21 (m, $J = 7$, 1 H, isopropylmethin-H), 3,89 (s, 3 H, C(12)-O CH_3), 4,76 (m, $w_{1/2} = 8$, 1 H, C(7)-H).

$C_{21}H_{30}O_4$ (346,50) Ber. C 72,90 H 8,74% Gef. C 72,83 H 8,76%

4.4. *Royleanon* (1) aus **3** und **4**. 83 mg Gemisch **3** + **4** in 20 ml reinstem Eisessig mit 85 mg PtO_2 (Adams) bei RT. und Normaldruck reduziert. H_2 -Aufnahme 2,9 Mol-äquiv. Farblose Lösung durch Celit filtriert und unter Luftzutritt gerührt. Gelbfärbung. Nach Eindampfen wurde der Rückstand an SiO_2 mit Toluol/Essigester (23:2) chromatographiert. Aus der orange-gelben Hauptzone nach Sublimation (140° (Luftbad)/0,0001 Torr) 56 mg **1**. Orange Kristalle, Smp. 180-182°; $[\alpha]_D^{25} = +134^\circ$. - UV./VIS. (Alk.): 273 (4,44), ~ 280 (4,42), 415 (3,3); (*idem* + wenig NaOH, qual.): 273, 512. - CD.: 233 (-1,68), 266 (+8,34), 270 (+7,58), 283 (+6,65), 320 (0), 410 (-1,05), 500 (0). - IR. ($CHCl_3$): 3380, 2970, 2880, 2860, 1683, 1640, 1610, 1466, 1402, 1384, 1368, 1318, 1300, 1253, 1168, 1132, 1108, 1019, 964, 909. - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 0,91 und 0,93 (je s, 3 H, *gem.* C(4)- CH_3), 1,24 (s, 3 H, C(10)- CH_3), 1,20 (d, $J = 7$, 6 H, isopropyl- CH_3), 3,16 (m, $J = 7$, 1 H, isopropylmethin-H), 7,23 (s, 1 H, C(12)-OH, austauschbar mit D_2O).

$C_{20}H_{28}O_3$ (316,42) Ber. C 75,91 H 8,92% Gef. C 75,76 H 8,94%

5. *Taxochinon* (4). - Gelborange Kristalle aus Chlf. Smp. 214° (Zers.), sublimierbar bei 150°/0,0001 Torr; $[\alpha]_D^{25} = +340^\circ$. - UV./VIS. (Alk.): 274 (4,07), 408 (3,01); (*idem* + wenig NaOH):

277 (3,9), 530 (3,23). - CD.: 262 (+ 6,02), 277 (+ 3,78), 285 (+ 4,50), 338 (+ 0,36), 421 (+ 0,94). - IR. (CHCl₃): 3530, 3375, 2960, 2930, 2870, 1673, 1647, 1624, 1600, 1460, 1393, 1378, 1293, 1160, 1063, 1000, 970, 955, 892. - MS.: M⁺ 332, 317 (M⁺ - 15), 314 (M⁺ - 18), 299 (M⁺ - 15 - 18), 261, 195, 123. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,94 (s, 6H, gem. C(4)-CH₃), 1,23 (d, J = 7, 6H, isopropyl-CH₃), 1,36 (s, 3H, C(10)-CH₃), 2,23 (m, w_{1/2} = 22, 1H, C(6)-H), 2,96 (m, w_{1/2} = 22, 1H, C(1)β-H), 3,16 (m, J = 7, 1H, isopropylmethin-H), 3,91 (d, J = 2, 1H, C(7)-OH, austauschbar mit D₂O), 4,79 (m, w_{1/2} = 22, 1H, C(7)-H), 7,34 (s, 1H, C(14)-OH, austauschbar mit D₂O). - ¹³C-NMR. (CHCl₃): 189,9, 184,1 (Carbonyl-C), 151,2, 148,2, 144,5, 124,6 (4 sp²-Singlette), 68,2 (d, C(7)), 48,9 (d, C(5)), 41,1, 36,2, 33,2, 19,8 (4 sp³-Triplette), 39,5 (s, C(10)), 33,3 (q und s), 26,3 (q), 24,0 und 21,7 (q), 18,7 (d), (zwei sp³-C-Atome sind nicht sichtbar).

C₂₀H₂₈O₄ (332,42) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 71,87 H 8,44%

5.1. *Di-O-acetyl-taxochinon*. (1, R = β-OCOCl₃, R' = COCl₃) 91 mg 4 mit 10 ml wasserfreiem Pyridin und 3 ml frisch dest. Acetanhydrid über Nacht bei RT. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel mit Toluol: 95 mg hellgelbes Öl. IR. (CHCl₃): 2970, 2880, 1775 (Enolacetat), 1742 (aliph. Acetat), 1670, 1658, 1467, 1376, 1150, 1135, 1111, 1085, 1029, 1008, 986, 953, 906. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,8 (s, 6H, gem. C(4)-CH₃), 1,14 (2d, 6H, J = 7, isopropyl-CH₃), 1,20 (s, 3H, C(10)-CH₃), 1,96 (s, 3H, C(7)-OAc), 2,27 (s, 3H, C(12)-OAc), 2,5 (m, 1H, C(1)β-H), 3,01 (m, J = 7, 1H, isopropylmethin-II), 5,93 (m, w_{1/2} = 7, C(7)-H).

5.2. *7-O-Acetyl-taxochinon* (8). 70 mg Diacetat von 4 wurden mit Benzol an Alox wie für 11 schnell chromatographiert, das auf der Säule laufend gebildete, stark haftende, violette Verseifungsprodukt mit Methanol eluiert und nach Eindampfen mit 5proz. HCl und Äther geschüttelt. Umschlag nach gelb. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Toluol, Umkristallisation aus Methanol, Trocknung bei 60°/0,01 Torr, 24 mg hellgelbe Kristalle, Smp. 185-187°; [α]_D²⁵ ~ + 200°. - UV./VIS. (Alk.): 272 (4,15). - CD.: 220 (- 2,72), 227 (0), 259 (+ 10,16), 277 (+ 1,52), 322 (+ 0,32), 413 (+ 1,20), 460 (0). - IR. (CHCl₃): 3390, 2970, 2940, 2878, 2858, 1740, 1678, 1649, 1613, 1465, 1400, 1380, 1298, 1169, 1139, 1108, 1034, 1019, 988, 966, 908. - MS.: M⁺ 374, 332 (M⁺ - 42), 314 (M⁺ - 42 - 18), 299 (M⁺ - 42 - 18 - 15), 245, 231. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,93 (s, 6H, gem. C(4)-CH₃), 1,14 (2d, J = 7, 6H, isopropyl-CH₃), 1,34 (s, 3H, C(10)-CH₃), 1,99 (s, 3H, C(7)-OAc), 2,73 (m, w_{1/2} = 20, 1H, C(1)-H), 3,10 (m, J = 7, 1H, isopropyl-H), 5,97 (m, w_{1/2} = 18, 1H, C(7)-H), 7,1 (s, br., C(12)-OH, austauschbar mit D₂O).

C₂₂H₃₀O₅ (374,46) Ber. C 70,56 H 8,08% Gef. C 70,27 H 7,99%

5.3. *12-O-Methyl-taxochinon*. (9). 100 mg 4 in 50 ml wasserfreiem Äther bei 0° tropfenweise mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 30 Min. wurde abgedampft. Das gelbe Öl wurde an Kieselgel mit Aceton/Hexan (1:2) chromatographiert. Es konnten zwei Nebenprodukte abgetrennt werden, welche nicht weiter untersucht wurden. 12-O-Methyl-taxochinon konnte erst nach Destillation bei 160°/0,0001 Torr zur Kristallisation gebracht werden. Aus CCl₄ 56 mg hellgelbe Kristalle, Smp. 127°; [α]_D²⁵ = - 282,9°. - UV./VIS. (Alk.): 271 (4,01), 373 (2,99). - CD.: 239 (- 1,60), 252 (0), 278 (+ 5,35), 423 (0), (0472 (- 1,15), 540 (0). - IR. (CHCl₃): 3530, 2960, 2930, 2870, 2850, 1663, 1642, 1627, 1598, 1460, 1290, 1138, 1108, 1054, 995, 930, 910. - MS.: M⁺ 346, 328 (M⁺ - 18), 313 (M⁺ - 18 - 15), 209. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,93 (s, 6H, gem. C(4)-CH₃), 1,20 (2d, J = 7, 6H, isopropyl-CH₃), 1,40 (s, 3H, C(10)-CH₃), 2,21 (m, w_{1/2} = 21, 1H, C(1)-H), 2,61 (m, w_{1/2} = 22, 1H, C(1)β-H), 3,29 (m, J = 7, 1H, isopropylmethin-H), 3,89 (s, 3H, C(12)-OCH₃), 4,74 (m, w_{1/2} = 22, 1H, C(7)-H).

C₂₁H₃₀O₄ (246,45) Ber. C 72,80 H 8,73% Gef. C 72,51 H 8,59%

6. *7α-Acetoxy-6β-hydroxy-royleanon* (6). - Aus CCl₄ gelborange nadelförmige Kristalle, Smp. 214-217°; [α]_D²⁵ = 0°. - UV./VIS. (Alk.): ~ 218 (3,93), 271 (4,06), 410 (2,89). - CD.: 220 (- 2,31), 234 (- 5,84), 251 (0), 261 (+ 5,85), 266 (0), 270 (- 1,69), 275 (0), 286 (+ 9,62), 320 (0), 403 (- 2,21), 500 (0). - IR. (CHCl₃): 3590, ~ 3500, 3370, 2950, 2869, 1724, 1668, 1655, 1635, 1610, 1460, 1367, 1328, 1288, 1160, 1120, 1098, 1017, 978, 960, 928, 895. - MS.: M⁺ unsichtbar, 348 (M⁺ - 42), 330 (M⁺ - 42 - 18), 315 (M⁺ - 42 - 18 - 15), 314, 299, 287, 245, 232, 231. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,88 (s, 3H, C(4)α-CH₃), 1,24 (s, 3H, C(4)β-CH₃), 1,20 (2d, J = 7, 6H, isopropyl-CH₃), 1,62 (s, 3H, C(10)-CH₃), 2,02 (s, 3H, C(7)-OAc), 2,46 (s, C(6)-OH, austauschbar mit D₂O), 2,64 (m, C(1)β-H), 3,16 (m, J = 7, 1H, isopropylmethin-H), 4,34 (m, w_{1/2} = 5, 1H, C(6)-H), 5,70 (d, J = 2, 1H, C(7)-H), 7,25 (s, 1H, C(12)-OH, austauschbar mit D₂O). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 185,9 (s, C(11)), 183,6 (s, C(14)), 169,9 (s, COAc), 151,1 (s, C(12)), 150,1 (s, C(9)),

137,3 (s, C(8)), 124,8 (s, C(13)), 68,9 (d, C(7)), 67,2 (d, C(6)), 49,9 (d, C(5)), 42,5 (t, C(3)), 38,7 (t, C(1)), 38,4 (s, C(4)), 33,7 (q, C(19)), 33,6 (s, C(10)), 24,2 (t, C(2)), 23,8 (d, C(15)); 21,5, 20,9, 19,8, 19,7, 19,1, je ein Quartett.

$C_{20}H_{30}O_8$ (390,46) Ber. C 67,67 H 7,74% Gef. C 67,41 H 7,79%

6.1. **Triacetat 13** (6 β , 7 α -Diacetoxy-12-O-acetyl-royleanon). 50 mg **6** in 5 ml wasserfreiem Pyridin und 5 ml Acetanhydrid während 48 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen und Chromatographie an einer Kiesgelplatte mit Hexan/Äther (10:1), aus der einheitlichen gelben Zone nach Umkristallisation aus Methanol 73 mg hellgelbe Kristalle, Smp. 89°; $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$. - UV./VIS. (Alk.): 260 (4,12), ca. 330 (2,5). - CD.: 220 (-2,57), 233 (-7,33), 246 (0), 267 (+18,23), 320 (0), 387 (+0,54), 413 (0), 462 (-1,08), 510 (0). - IR. (CHCl₃): 2973, 2940, 2875, ~1770, 1755, ~1740, 1672, 1658, 1618, 1465, 1373, 1277, 1186, 1138, 1112, 1039, 1027, 975, 960, 941, 903. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,96 (s, 6H, gem. C(4)-CH₃), 1,14 (d, J = 7, 6H, isopropyl-CH₃), 1,58 (s, 3H, C(10)-CH₃), 2,02 (s, 6H, C(6)-OAc und C(7)-OAc), 2,31 (s, 3H, C(12)-OAc), 3,06 (m, J = 7, 1H, isopropylmethin-H), 5,44 (m, w_{1/2} = 5, 1H, C(6)-H), 5,63 (d, J = 2, br., 1H, C(7)-H).

$C_{28}H_{34}O_8$ (474,53) Ber. C 65,80 H 7,22% Gef. C 65,99 H 6,96%

6.2. 6 β -Hydroxyroyleanon (**14**) und Royleanon (**1**) aus **6**. 98,64 mg **6** in 25 ml Eisessig mit 105,85 mg Platinoxid (Adams) hydriert. Aufnahme: 2,87 Mol-Äquiv. H₂. Aufarbeitung wie bei **3**. Chromatographie an Kiesgel mit Toluol/Essigester lieferte drei Produkte. Sie wurden mit Essigester eluiert, aus Methanol kristallisiert und über Nacht bei 50° i.H.V. getrocknet. Dabei ging das in wenigen mg entstandene unbekanntes dritte Produkt durch Sublimation verloren. Bei weiteren Hydrogenolyseversuchen wurde dieses Nebenprodukt nicht mehr gefunden.

Das polare der beiden Hauptprodukte wurde bei 140°/0,0001 Torr sublimiert. Ausbeute 29 mg orangefarbene Kristalle von 6 β -Hydroxyroyleanon (**14**), Smp. 187,5°; $[\alpha]_D^{25} = +91,3^\circ$. - UV./VIS. (Alk.): 231 (3,15), 272 (4,09), 408 (2,63). - CD.: 221 (-1,36), 272 (+5,52), 304 (-0,2), 410 (-0,32). - IR. (CHCl₃): 3613, 3372, 2970, 2938, 2880, 2860, 1684, 1640, 1613, 1469, 1400, 1398, 1372, 1342, 1301, 1170, 1128, 1096, 1047, 965, 908. - MS.: M⁺ 332, 314 (M⁺ - 18), 299 (M⁺ - 18 - 15), 271 (M⁺ - 18 - 15 - 28), 245, 219, 203. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,00 (s, 3H, C(4) α -CH₃), 1,22 (d, J = 7, 6H, isopropyl-CH₃), 1,25 (s, 3H, C(4) β -CH₃), 1,63 (s, 3H, C(10)-CH₃), 2,67 (m, 3H, überlagert: C(1) β -H und C(7)-H₂), 3,15 (m, 1H, isopropylmethin-H), 4,65 (m, w_{1/2} = 9, C(6)-H), 7,26 (s, C(14)-OH, austauschbar mit D₂O).

$C_{20}H_{28}O_4$ (332,42) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 71,91 H 8,31%

Das weniger polare Hydrogenolyseprodukt wurde als Royleanon (**1**) identifiziert. Ausbeute 28 mg.

7. 6 β ,7 α -Dihydroxyroyleanon (**5**). - Gelborange Kristalle aus CCl₄, Smp. 203-205°; $[\alpha]_D^{25} = -77^\circ$. - UV./VIS. (Äthanol): 242 (3,96), 277 (4,33), 340 (3,21). - CD.: 235 (-4,06), 258 (0), 284 (11,06), 334 (0), 412 (-1,61), 500 (0). - IR. (CHCl₃): 3600, ~2565, 3385, 3040, 2970, 2940, 2880, 1703, 1680, 1655, 1632, 1612, 1466, 1397, 1385, 1340, 1300, 1262, 1171, 1132, 1099, 1062, 1038, 1008, 962, 906. - MS.: M⁺ 348, 330 (M⁺ - 18), 315 (M⁺ - 18 - 15), 302, 287, 247, 235, 219, 124. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,99 (s, 3H, C(4) α -CH₃), 1,14 (d, 6H, J = 7, isopropyl-CH₃), 1,23 (s, 3H, C(4) β -CH₃), 1,56 (s, 3H, C(10)-CH₃), 2,53 (m, 1H, C(1) β -H), 3,10 (m, J = 7, 1H, isopropylmethin-H), 4,39 (m, w_{1/2} = ca. 3, 1H, C(6)-H), 4,43 (d, J = 2, 1H, C(7)-H).

$C_{20}H_{28}O_5$ (348,42) Ber. C 68,94 H 8,10% Gef. C 68,71 H 7,94%

Acetylierung wie für **6** führte zum Triacetat, identisch in allen Spektren mit **13**.

8. 7-Oxoroyleanon (**7**)^{1b}. - Die aus der Dickschichtchromatographie anfallende Rohverbindung wurde aus Methanol, CCl₄ und Chl. umkristallisiert. Ausbeute 47 mg Nadeln, Smp. 197-198°; $[\alpha]_D^{25} = -260^\circ$. - UV./VIS. (Alk.): 232 (4,19), 277 (3,92), 420 (2,87). - CD.: 224 (-13,50), 237 (0), 249 (+12,25), 253 (+12,6), 260 (+13,50), 272 (+16,13), 315 (+0,88), 402 (+2,13), 500 (0). - IR. (CHCl₃): 3410, 3045, 2998, 2972, 2945, 2885, 2864, 1702, 1672, 1651, 1582, 1415, 1400, 1384, 1334, 1293, 1264, 1163, 1128, 1110, 968, 847. - MS.: 332 (M⁺ + 2), 330 (M⁺), 317 (M⁺ + 2 - 15), 315 (M⁺ - 15), 259, 247, 233. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,93/0,95 (je s, 3H, gem. C(4)-CH₃), 1,22 (d, 6H, J = 7, isopropyl-CH₃), 1,35 (s, 3H, C(10)-CH₃), 1,80 (d x d, X-Teil, 1H, J = 6 und 12, C(5)-H), 2,47 (d x d, B-Teil, 1H, J_{AB} = 18, J_{BX} = 12, C(6) β -H), 2,71 (d x d, A-Teil, 1H, J_{AX} = 6, C(6) α -H). ¹H-NMR. (in CDCl₃ + 3 Tropfen Trifluoressigsäure): 1,95 (d x d, X-Teil, J = 8 und

^{1b}) Inzwischen auch aus *Inula royleana* DC. isoliert [21].

11, C(5)-H), 2,40 ($d \times d$, B-Teil, $J_{AB} = 18$, $J_{BX} = 11$, C(6) β -H), 2,64 ($d \times d$, A-Teil, $J_{AB} = 18$, $J_{AX} = 6$, C(6) α -H).

$C_{20}H_{26}O_4$ (330,41) Ber. C 72,70 H 7,93% Gef. C 73,02 H 7,82%

8.1. *Herstellung von 7 aus 3 und 4.* 78 mg **3** in 25 ml reinem Dioxan wurden mit 0,8 g MnO_2 nach [12] während 48 Std. bei 80–85° geführt. Filtration durch Celit, Chromatographie an SiO_2 (Toluol/Essigester) und Umkristallisation aus Methanol gab 12 mg dunkelrote Nadeln von **7**, in allen wesentlichen Daten mit dem isolierten Produkte übereinstimmend. – Analoge Resultate erhielten wir mit **4** als Ausgangsmaterial.

8.2. *Abbau von 7 zu Drimsäure-dimethylester (18) und Nordrimsäure-dimethylester (17).* 5 mg **7** in 5 ml Äther wurden mit 10 ml wässriger KOH, die 2% $KMnO_4$ enthielt, geschüttelt. Nach 16 Std. folgte Ansäuern mit H_2SO_4 und Entfärben mit Sulfit. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt und die sauren Anteile mit 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung ausgezogen. Ansäuern und erneutes Ausäthern gab die Säurefraktion, die bei 0° mit Diazomethan methyliert wurde. Mikrokugeldröhrdestillation lieferte bei 120°/0,0001 Torr 1,1 mg farbloses Öl. GC. an einer Glaskapillare HB 5100 + KOH, Durchmesser 0,4 mm, Länge 30 m, gab **18** + eine Spur **17**, identifiziert durch Zumischen von authentischen Präparaten. **18** hat gegenüber **17** eine ca. dreifache Retentionszeit.

Analoger Abbau an 2,0 mg **2** und 5,0 mg 6 β -Hydroxyroyleanon (**14**) lieferte ein farbloses Öl, Sdp. (Luftbadtemp.) 65–70°/0,0001 Torr. Nach GC. bestand es aus Nordrimsäure-dimethylester (**17**). – Taxochinon (**4**) und Hormininon (**3**) gaben beim gleichen Abbau Drimsäure-dimethylester + Nordrimsäure-dimethylester (10:1).

8.3. *Hydrogenolyse von 7 zu Royleanon (1).* 10,4 mg **7** in 10 ml Eisessig mit 15 mg PtO_2 nach Adams hydriert und Aufarbeitung des Hydrieransatzes wie bei **3** und **4** gaben Royleanon (DC., Smp., IR.).

9. *Epoxid 15 (= 6 α , 7 α -Epoxyroyleanon) und 6 α -Hydroxyroyleanon (16).* – Nach einer Vorschrift von [22] wurden 100 mg **2** in 5 ml Benzol mit 120 mg *m*-Chlorperbenzoesäure 72 Std. bei RT. geführt. Nach Filtration wurde mit 3 Portionen 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung ausgezogen und die Benzolphase dann eingedampft. Der Rückstand wurde mit Toluol an SiO_2 chromatographiert. Neben wenig Edukt waren 4 Nebenprodukte zu erkennen; das Epoxid **15** bildete das Hauptprodukt. Nach Umkristallisation aus Methanol 28 mg braunrote Prismen, Smp. 202°. $[\alpha]_D^{25} = -69,3^\circ$. – UV./VIS. (Alk.): 277 (3,95), 410 (2,78). – CD.: 217 (+ 2,50), 222 (+ 1,50), 256 (+ 18,00), 279 (0), 291 (- 2,85), 318 (0), 327 (+ 0,25), 343 (0), 399 (- 0,80), 450 (- 0,15), ca. 500 (0). – IR. ($CHCl_3$): 3390, 2974, 2935, 2875, 1655, 1638, 1604, 1460, 1445, 1397, 1379, 1372, 1355, 1333, 1285, 1250, 1168, 1124, 1101, 1064, 1025, 978, 966, 952, 917, 888, 879, 829. – MS.: 330 (M^+), 315 ($M^+ - 15$), 287 ($M^+ - 15 - 28$), 249, 231, 149, 105. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,11 (s, 6H, gem. C(4)- CH_3), 1,23 (6H, *d*, $J = 7$, isopropyl- CH_3), 1,30 (s, 3H, C(10)- CH_3), 2,77 (m, 1H, C(1) β -H), 3,21 (*qi*, $J = 7$, isopropylmethin-H), 3,43 ($d \times d$, 1H, $J_{6,7} = 4$, $J_{5,6} = 4,4$, C(6) β -H), 3,77 (*d*, 1H, $J_{7,6} = 4$, C(7) β -H), 7,12 (s br., 1H, C(12)-OH).

$C_{20}H_{26}O_4$ (330,41) Ber. C 72,70 H 7,93% Gef. C 72,65 H 7,68%

Hydrogenolyse von 15. 24 mg Epoxid in 8 ml Methanol wurden mit 20 mg PtO_2 (Adams) wie üblich reduziert und an der Luft reoxydiert. Trennung der Produkte an DC.-Platten mit Benzol/Äther 19:1; gelbliche Zone mit $R_f = 0,2$, violett mit NH_3 -Dampf. Ausbeute: 14 mg 6 α -Hydroxyroyleanon (**16**), gelbe Prismen aus CCl_4 /Hexan, Smp. 149–151°. – UV./VIS. (Äther): 275 (3,98), ~280 (3,95), 400 (2,61). – CD.: 234 (0), 270 (+ 11,6), 293–295 (0), ca. 335 (+ 0,4), 368 (0), ca. 405 (- 0,7), 452 (0), ca. 475 (+ 0,35), 507 (0). – IR. ($CHCl_3$): 3600, 3480, 2935, 2875, 1678, ~1660, ~1650, 1640, 1612, 1470, 1460, 1395, 1380, 1365, 1337, 1295, 1265, 1160, 1131, 1104, 1080, 1012, 980, 964, 956, 913, 895. – MS.: 332 (M^+), 315 ($M^+ - 18$), 299 ($M^+ - 18 - 15$), 272, 245, 219, 203. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,14/1,22 (je s, 3H, gem. C(4)- CH_3), 1,22 (2*d*, $J = 7$, 6H, isopropyl- CH_3), 1,32 (s, 3H, C(10)- CH_3), 2,36 ($d \times d$, $J_{AB} = 21$, $J_{BX} = 9,5$, 1H, C(7) β -H), ca. 2,70 (br. *d*., 1H, $J_{gem.} = 12$, $w_{1/2} = 22$, C(1) β -H), 3,06 ($d \times d$, $J_{AB} = 21$, $J_{AX} = 6$, 1H, C(7) α -H), 3,09 (*qi*, 1H, $J = 7$, isopropylmethin-H), 4,11 (m, $w_{1/2} = 28$, 1H, C(6) β -H).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. E. Edwards, G. Feniak & M. Los, *Canad. J. Chemistry* 40, 1540 (1962).
- [2] R. H. Thomson, 'Naturally Occurring Quinones', p. 640, Academic Press, New York 1971.
- [3] S. Arihara, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* 58, 343 (1975).

- [4] C. H. Eugster, H.-P. Küng, H. Kühnis & P. Karrer, *Helv.* **46**, 530 (1963); D. Karanatsios & C. H. Eugster., *ibid.* **48**, 471 (1965).
- [5] S. M. Kupchan, A. Karim & C. Marchs, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5923 (1968); *J. org. Chemistry* **34**, 3912 (1969).
- [6] D. Karanatsios, J. S. Scarpa & C. H. Eugster, *Helv.* **49**, 1151 (1966).
- [7] J. D. Martin, *Tetrahedron* **29**, 2553 (1973).
- [8] A. S. Romanova, G. F. Pribylova, A. V. Patudin, F. S. Ieshova, D. A. Pakaln & A. I. Ban'kovskii, *Chim. Prirod. Socdin.* **1972**, 237; A. S. Romanova, A. V. Patudin, G. F. Vlasova, A. I. Ban'kovskii, *Chem. Abstr.* **79**, 15793 (1973); C. H. Brieskorn & L. Buchberger, *Planta medica* **24**, 190 (1973); A. Patudin, A. Romanova, W. S. Sokolow & G. Pribylowa, *ibid.* **26**, 201 (1974).
- [9] M.-M. Janot & P. Potier, *Ann. pharmac. Franç.* **22**, 387 (1964).
- [10] A. D. Cross, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3206 (1962); R. B. Miller & E. S. Behave, *ibid.* **96**, 8102 (1974).
- [11] C. H. Eugster & P. Bosshard, *Helv.* **46**, 815 (1963); N. Baumann, S. Fumagalli, G. Weisgerber & C. H. Eugster, *Helv.* **49**, 1794 (1966).
- [12] J. Attenburrow, A. I. B. Cameron, J. I. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker, *J. chem. Soc.* **1952**, 1094.
- [13] M. Ribi, A. Chang Sin-Ren, H. P. Küng & C. H. Eugster, *Helv.* **52**, 1685 (1969).
- [14] C. H. Eugster, *Palette (Sandoz AG)* **27**, 25 (1967).
- [15] J. H. Gough & M. D. Sutherland, *Austral. J. Chemistry* **19**, 329 (1966).
- [16] C. H. Brieskorn, A. Fuchs, J.-B-son Bredenberg, J. D. McChesney & E. Wenhert, *J. org. Chemistry* **29**, 2293 (1964).
- [17] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* **54**, 1606 (1971).
- [18] P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* **55**, 1736 (1972).
- [19] M. Moir, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv.* **56**, 2534 (1973).
- [20] M. Koreeda, N. Harada & K. Nakanishi, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 266 (1974).
- [21] S. V. Bhat, P. S. Kalyanaraman, H. Köhl, N. J. de Souza & H.-W. Fehlhaber, *Tetrahedron* **31**, 1001 (1975).
- [22] R. C. Cambie & R. C. Hayward, *Austral. J. Chemistry* **27**, 2001 (1974).

212. Säurekatalysierte Umlagerung von 7-Hydroxy-royleanon in ein 20(10→9) abeo-Abietan-Derivat und zwei Phenalenone

von Marcel Hensch^{a)}, Conrad Hans Eugster^{a)} und Hans-Peter Weber^{b)}

^{a)} Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

^{b)} Sandoz AG, Pharma-Departement, Chemische Forschung, 4002 Basel.

(26. VI. 75)

Acid-catalyzed rearrangement of 7-hydroxyroyleanone into a 20(10→9) abeo-abietane derivative and two phenalenones. *Summary.* Short treatment of either horminone (**1b**), taxoquinone (**1a**), 6,7-dehydroroyleanone (**3**) or 6 β -hydroxyroyleanone (**1c**) with 80% H₂SO₄ at 0° leads to a mixture of rearranged products. Two of the structures, determined by X-ray-crystallography, were found to be (9*R*,10*R*)-20(10→9)-abeo-12-hydroxy-5,7,12-abietatriene-11,14-dione (**4**) and 9-isopropyl-2,2,5-trimethyl-8*H*-phenaleno[1,9-*bc*]furan-8-one (**5**), and the third compound, isolated in very small amounts, has been provisionally identified as 3-hydroxy-9-isopropyl-2,2,5-trimethyl-8*H*-phenaleno[1,9-*bc*]furan-8-one (**6**) from the spectroscopic data.

Da uns, wie in der vorangehenden Arbeit beschrieben wurde [1], verhältnismässig viel Taxochinon (**1a**, 7 β -OH) und Horminon (**1b**, 7 α -OH) zur Verfügung stand, haben wir an diesen Verbindungen verschiedene Reaktionen ausgeführt mit dem Ziel,