

61. Diterpenoide Drüsenfarbstoffe aus Labiaten: 6 neue *p*-Chinomethane aus *Plectranthus parviflorus* WILLD.

von Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

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

(3.X.77)

Leaf-gland Pigments:

6-Novel *p*-Quinomethanes of the Abietane Series from *Plectranthus parviflorus* WILLD.

Summary

The above mentioned plant accumulates in its red coloured leaf-glands a complex mixture of strongly dehydrogenated abietanols. They were separated (with difficulties) to yield 6 novel compounds. Spectroscopic and chiroptic data show them to be esters of either 11, 19-dihydroxy- or 2*a*, 11-dihydroxy-abieta-5, 7, 9 (11), 13-tetraen-12-one **2a** and **3a**, respectively. Specifically, the 19-*O*-senecioate (**2b**) is called parvifloron A, the 19-*O*-vanilloate (**2c**) parvifloron B, the 19-*O-p*-hydroxybenzoate (**2d**) parvifloron C, the 19-*O*-3', 4'-dihydroxybenzoate (**2e**) parvifloron E, the 2*a-O-p*-hydroxybenzoate (**3b**) parvifloron D, and the 2*a-O*-3', 4'-dihydroxybenzoate (**3c**) parvifloron F. Reduction by LiAlH₄ splits the ester function and reduces the *p*-quinomethane to a colourless pyrocatechol derivative which, by air oxidation, regenerates the red *p*-quinomethane system of **2a** and **3a**.

Das erste Chinomethan der Diterpenreihe wurde in *Fuerstia* (**1**), einem tiefroten Farbstoff aus Drüsen von *Fuerstia africana* entdeckt [1]. Seither sind eine Reihe weiterer *p*-Chinomethane der Abietan- und Totaran-Reihe aufgefunden worden¹⁾. Sie sind als Zwischenprodukte des Terpenkatabolismus wegen ihrer besonderen chemischen Reaktivität²⁾ und ihrer potentiellen Bedeutung als Cancerostatica³⁾ von besonderem Interesse. Nachfolgend berichten wir über Isolierung und Strukturauflklärung von 6 neuen *p*-Chinomethanen aus *Plectranthus parviflorus*⁴⁾. Es handelt

1) Taxodon und Taxodion aus *Taxodium distichum* [2], Coleon E und Coleon F aus *Coleus barbatus* und verwandten Arten [3], Maytenochinon aus *Maytenus dispermus* [4], 14-Methoxytaxodion aus *Hypis fruticosa* [5], 3β-Acetoxyfuerstion, Nilgherron A und Nilgherron B aus *Plectranthus nilgherricus* [6].

2) Vgl. Angaben in [1] und [6].

3) Vgl. Angaben in [2].

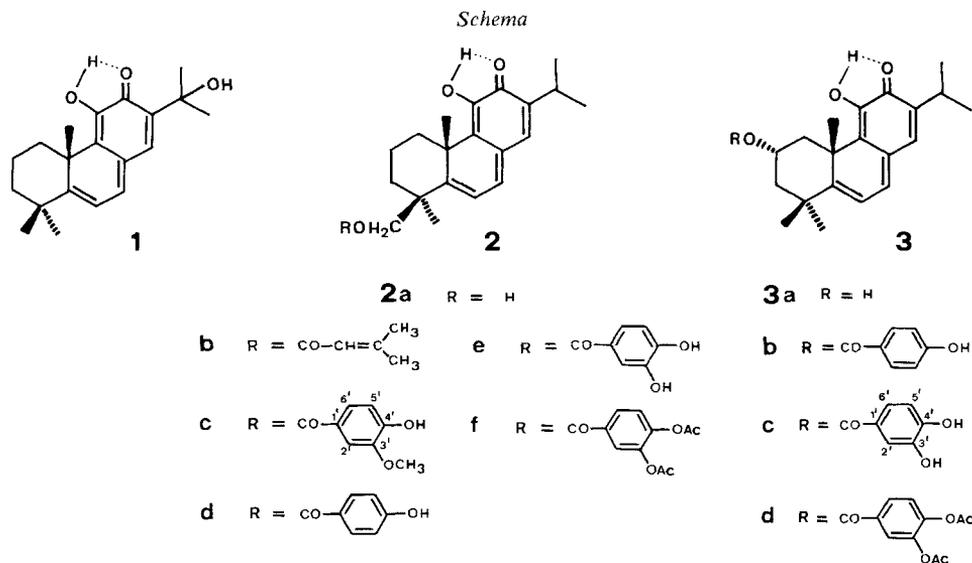
4) *P. parviflorus* wird gelegentlich als immergrüne Zimmerpflanze gehalten. Ihr aussergewöhnlicher Reichtum an tiefroten, rosettenförmig angeordneten Farbstoffdrüsen auf der Blattunterseite fiel dem einen von uns anlässlich der Tagung der Deutschen Botanischen Gesellschaft (Würzburg, BRD, 1974) an einem Prachtsexemplar in einer Hotelhalle auf. Mitgenommene Stecklinge konnten vermehrt werden. Die botanische Identifikation erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material, welches wir den *Royal Botanical Gardens* in Kew, England, verdanken. Eine als *P. parviflora* var. *major* bezeichnete Spezies australischer Herkunft hatte Dehydroroyleanon geliefert [7]. Diese Art ist jedoch im Habitus von der oben erwähnten so verschieden, dass auf 2 verschiedene Pflanzenarten geschlossen werden muss. In der von uns bearbeiteten Art fanden wir keine Royleanone.

sich um Ester von hydroxylierten Abieta-5,7,9(11),13-tetraen-12-onen (**2**, **3**), deren Trennung beträchtliche Schwierigkeiten bot. Alle 6 Verbindungen zeigen die für diesen Strukturtypus charakteristischen spektralen Eigenschaften, nämlich im UV/VIS. die breite, langwellige Absorption um 420 nm mit der typischen hohen Extinktion [1] ($\epsilon = ca. 10000$), im IR. die sehr langwellige Chinoncarbonylbande um 1595 cm^{-1} , im MS. die Triade der Benzotropyliumionen m/e 227/228/229 (vgl. [6] [8]) sowie im $^1\text{H-NMR}$. das AB -System von $\text{H-C}(6)/\text{H-C}(7)$ mit $^3J_{6,7} = 7\text{ Hz}$, das Singulett von $\text{H-C}(14)$ um 7,0 ppm und das durch die $\text{C}(11)$ -Sauerstofffunktion stark entschirmte äquatoriale $\text{H-C}(1)$ um 3,4 ppm (vgl. [6]). Jede der isolierten Verbindungen enthält, im Gegensatz zu Fuestion, eine Isopropylgruppe. Ihre absolute Konfiguration ergibt sich aus dem Vergleich der CD.-Spektren mit Fuestion und Derivaten [6].

Parvifloron A (**2b**), $10,5\text{ mg}^5$, hell orangerotes Öl, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_4$ ($M^+ 396$), zeigt in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren⁶) anstelle einer Methylgruppe ein AB -System bei 4,14 und 4,28 ppm ($^2J = 11\text{ Hz}$). Dass die $\text{H}_3\text{C}(19)$ oxydiert ist, beweist ein positiver NOE (20%) von $\text{H-C}(6)$ bei Einstrahlexperiment bei 1,25 ppm (Methylsingulett). Dass ein Senecioester vorliegt, ergibt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen bei 1,88 und 2,16 ppm (je 1 br. s, $w_{1/2} = 3\text{ Hz}$) und 5,66 ppm (*qa*, $J = 1,5\text{ Hz}$) sowie aus dem Basispek im MS. mit m/e 83, welcher dem aus Seneciosäure gebildeten Acyliumion entspricht.

Parvifloron A ist somit 11-Hydroxy-19-(3-methyl-buten-2-oyloxy)-abieta-5,7,9(11),13-tetraen-12-on.

Parvifloron B (**2c**), $5,8\text{ mg}^5$, tieferer Lack, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6$ ($M^+ 464$), ist an $\text{C}(19)$ mit Vanillinsäure verestertes 11,19-Dihydroxy-abieta-5,7,9(11),13-tetraen-12-on. Dies



⁵) Ausbeuteangaben beziehen sich auf 250 g luftgetrocknetes Blattmaterial.

⁶) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren alle in CDCl_3 (δ in ppm, TMS = 0).

ergibt sich aus folgenden $^1\text{H-NMR}$ -Daten: Das AB -System der H_2C (19)-Protonen liegt bei 4,36 und 4,48 ppm ($^2J = 12$ Hz), der NOE an H-C (6) ist bei Einstrahlen bei 1,36 ppm (Singulett von H_3C (18)) stark positiv; der Vanillinsäure-Teil zeigt die folgenden Signale: 3,91 (*s*, OCH_3), ein ABM -System bei 6,96 (*d*, $J = 8$ Hz, H-C (5')), 7,53 (br. *s*, H-C (2')) und 7,56 ppm ($d \times d$, $J = 8$ und 1,5 Hz, H-C (6')). Einstrahlen beim Signal von $\text{H}_3\text{CO-C}$ (3') gibt einen positiven NOE (15%) des Signals von H-C (2'). Im MS. wird der Basispek von dem von Vanillinsäure herrührenden Acyliumion mit m/e 151 gebildet.

Parvifloron B hat somit die Struktur von 11-Hydroxy-19-(3-methoxy, 4-hydroxybenzoyloxy)-abieta-5, 7, 9 (11), 13-tetraen-12-on.

Parvifloron C (**2d**), 12,0 mg⁵), orangerote Kristalle, Smp. 147-149°, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (M^+ 434) ist in den meisten spektroskopischen Eigenschaften dem Parvifloron B (**2c**) sehr ähnlich. Hauptunterschiede finden sich im MS. mit dem Basispek m/e 121, welcher dem von *p*-Hydroxybenzoesäure herrührenden Acyliumion entspricht und im $^1\text{H-NMR}$., welches ein $AA'BB'$ -System eines 1,4-disubstituierten Aromaten mit Signalen bei 6,88 und 7,88 ppm (je 1 *d*-artiges Signal, Linienabstand = 8,5 Hz, je 2 H) erkennen lässt.

Folglich kommt Parvifloron C die Struktur von 11-Hydroxy-19-(4-hydroxybenzoyloxy)-abieta-5, 7, 9 (11), 13-tetraen-12-on zu.

Parvifloron D (**3b**), 13,3 mg⁵), tiefrote Prismen, Smp. 159-161°, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (M^+ 434). Die Verbindung ist isomer mit Parvifloron C, besitzt aber 5 Methylgruppen (Signale bei 1,17 und 1,19 (je 1 *d*, $J = 7$ Hz, je 3 H, Isopropyl- CH_3), 1,30, 1,42 und 1,65 ppm (je 1 *s*, je 3 H, H_3C (18), H_3C (19) und H_3C (20)) und ein Oxymethinproton bei 5,61 ppm (br. *m*, *t* \times *t*-artig, $w_{1/2} = 20$ Hz, 1 H). Aus dieser chemischen Verschiebung und der gezeigten Multiplizität geht die β -C(2)-Stellung des Oxymethinprotons hervor. Gleichzeitig kann die ungewöhnlich starke Entschirmung von β - H-C (1) nach ca. 3,8 ppm festgestellt werden. Sie ist zweifellos auf die kombinierten Einflüsse der Sauerstofffunktionen *a* an C(2) und C(11) auf das äquatoriale H-C (1) zurückzuführen (vgl. die Ausführungen in [6]). Parvifloron D ist somit das erste Diterpen der Coleon-Reihe mit einer Oxyfunktion an C(2)⁷). Das MS. zeigt mit den Fragmentationen m/e 138 (*p*-Hydroxybenzoesäure, 23%) und 121 (Acyliumion der *p*-Hydroxybenzoesäure, 48%), dass *p*-Hydroxybenzoesäure die Esterkomponente darstellt.

Parvifloron D ist folglich 11-Hydroxy-2 α -(4-hydroxybenzoyloxy)-abieta-5, 7, 9 (11), 13-tetraen-12-on.

Hauptfarbstoff ist das Isomerengemisch **2e/3c**, 490 mg⁵), im Verhältnis ca. 3:2, welches sich mittels HPLC. an *Bondapak Phenyl-Corasil* mit Wasser/2-Propanol 13:8 als Laufmittel auftrennen liess:

Parvifloron E (**2e**), tieferer Lack, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (M^+ 450) weist ein zu **2b** sehr ähnliches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf, in dem allerdings das Signal der Methoxygruppe fehlt. Im MS. ist das Fragmentation mit m/e 137 (69%) beweisend für die Anwesenheit der 3,4-Dihydroxybenzoesäure (Protocatechusäure). Sie wurde durch saure Esterhydrolyse als solche gefasst und identifiziert (s. exper. Teil).

⁷) Carbonylgruppen an C(2) enthalten die Coleone B [9], E und F [3].

Parvifloron E ist somit als 11-Hydroxy-19-(3,4-dihydroxybenzoyloxy)-abieta-5,7,9(11),13-tetraen-12-on zu bezeichnen.

Parvifloron F (3c), tiefroter Lack, $C_{27}H_{30}O_6$ (M^+ 450) hat nach 1H -NMR.-Spektralen 5 Methylgruppen (s. exper. Teil) und analog zu Parvifloron D (**3b**) ein Oxymethinproton bei 5,60 ppm (br. *m*, $t \times t$ -artig, $w_{1/2} = 25$ Hz, 1 H). Neben dem Fragmentation *m/e* 137 (24%) kann auch die Abspaltung von 3,4-Dihydroxybenzoesäure (*m/e* 154, 11%) beobachtet werden.

Also ist Parvifloron F 11-Hydroxy-2 α -(3,4-dihydroxybenzoyloxy)-abieta-5,7,9(11),13-tetraen-12-on.

Eine einfache Trennung des Gemisches der Isomeren **2e/3c** gelang nach Acetylierung durch fraktionierte Kristallisation. Dabei wurde das Di-*O*-acetat **3d** in rotbraunen, prismatischen Nadeln, Smp. 160,5–161,2°, $C_{31}H_{34}O_8$ (M^+ 534, $\bar{\nu}_{CO}$ 1776 cm^{-1} , δ 2,28 (s, 6 H) und 5,60 ppm (br. *m*, $w_{1/2} = 20$ Hz, 1 H)) erhalten. Das Acetat **2f** blieb bisher amorph: tiefroter Lack, $C_{31}H_{34}O_8$ (M^+ 534, δ 4,40 und 4,46 ppm (*AB*-System, $^2J = 11$ Hz, 2 H, H_2C (19)).

Die nicht veresterten Grundkörper **2a** und **3a** erhielten wir durch $LiAlH_4$ -Reduktion und anschliessende Rückoxydation der gebildeten Brenzcatechinderivate. Sie wurden in chromatographisch und spektroskopisch reiner Form erhalten, blieben jedoch bisher amorph. **3a** liess die Substitutionsverhältnisse im Ring A besonders klar erkennen, denn die gut abgetrennten äquatorialen H–C(1) und H–C(3) zeigen untereinander weitreichende *W*-Kopplungen mit $^4J_{1\text{äq},3\text{äq}} = 1,5$ Hz (s. exper. Teil). Das Oxymethinproton an C(2) erscheint als gut aufgelöstes $t \times t$ -artiges System mit $^3J \approx 11,5$ und 4 Hz. Insbesondere zeigen Aufnahmen in Pyridin- d_5 keine Entschirmung der geminalen Dimethylgruppe. Damit ist die 2 α -Konfiguration der Hydroxylgruppe erneut bewiesen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.515-0-76) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; Herrn J. P. Brenan, Deputy Director der Royal Botanical Gardens in Kew, London, für Stecklinge von *P. parviflorus* sowie den analytischen Abteilungen unseres Instituts für IR.- und Massenspektren.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Betreffend Arbeitstechniken und Geräte s. frühere Mitteilungen dieser Serie. Spektaldaten wie in [6]. Wenn nichts anderes angegeben, UV-/VIS.- in Äther, IR.- in KBr, 1H -NMR.- in $CDCl_3$ und CD.-Spektrale in Dioxan. Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) an einer selbstgebauten Apparatur mit einer Kolbenmembranpumpe Orlita DMP 1515, Stop-Flow Injektionssystem und einem LDC-UV.-Monitor bei 254 nm. Das Pflanzenmaterial wurde aus Stecklingen vermehrt und 1975 in der Nähe von Zürich im Freien aufgezogen. Herkunft s. 4).

2. *Isolierung und Spektraldaten der Methylenchinone*. 250 g luftgetrocknete Blätter von *P. parviflorus* 30 Min. mit Äther bei RT. extrahiert; erhaltene Lösung schonend eingedampft und Rückstand (3,05 g) an Kieselgel mit Benzol/Äther 7:1 chromatographiert. Man beobachtete 4 gefärbte Hauptzonen (nach steigender Polarität).

Zone 1: 1,1 g, diffus gelblich, mit der Lösungsmittelfront eluiert. Enthält wenig Carotinoide (UV./VIS.-Spektrum) und viel wachsartige Stoffe; nicht weiter untersucht.

Zone 2: 170 mg, hellorange, hinten teilweise von Chlorophyll überlagert, eluiert. Erneute Chromatographie zuerst an *Sephadex* LH-20 mit Methylenechlorid/Hexan 6:1 (Abtrennung der grünen Begleitstoffe), hierauf an Kieselgel mit Benzol/Äther 20:1, zuletzt präp. DC. an SiO_2 mit Benzol (1mal steigend) und Nachreinigung an Kieselgel mit Hexan/Aceton 10:1 lieferte aus der eluierten Hauptfraktion 10,5 mg DC.-reines **2b**. Die Verbindung verhält sich im Verteilungssystem Benzol/Hexan 1:1 gegen 80proz. wässriges Methanol epiphasisch. *Parvifloron A (2b)*: hell orangerotes Öl, lässt sich i. HV. bei $120^\circ/10^{-3}$ Torr

unzersetzt destillieren; Rf 0,69 (SiO₂, Chloroform/Methanol 97:3). - UV./VIS.: 280 Sch., 420-425 (qual.). - IR. (CHCl₃): 3310, 2960, 2930, 2870, 1710, 1650, 1594, 1514, 1462, 1443, 1354, 1146, 1075, 992, 892. - ¹H-NMR.: 1,18 (*d*, *J* = 7, 6 H, (CH₃)₂CH); 1,25 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,51 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 1,88 und 2,16 (je *br. s*, *w*_{1/2} = 3, je 3 H, -CH=C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$); *ca.* 3,2 (*qi*, *J* = 7 und *br. m*, 2 H, H-C(15) und H_β-C(1)); 4,14 und 4,28 (je *d*, *AB*-System, *J* = 11, 2 H, 2 H-C(19)); 5,66 (*qa*, *J* = 1,5, 1 H, -CH=C<); 6,40 (*d*, *J* = 7, 1 H, H-C(6)); 6,74 (*d*, *J* = 7, 1 H, H-C(7)); 6,94 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,75 (*br. s*, 1 H, HO-C(11)). - MS.: 396 (*M*⁺, C₂₅H₃₂O₄, 6), 314 (**2a**, 14), 296 (314 - H₂O, 50), 281 (314 - H₂O - CH₃, 8), 279 (13), 229 (14), 228 (38), 227 (43) (Benzotropylumtriade), 167 (28), 149 (75), 83 ($\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$)=CH-C≡O⁺, 100).

Zone 3: 180 mg, orangegelb, vorne teilweise von Chlorophyll überlagert, eluiert. Erneute Chromatographie an *Sephadex* LH-20 mit Methylenchlorid/Hexan 6:1 trennte 2 Farbstofffraktionen ab: A und B (eluiert nach Zugabe von wenig Aceton). Aus A erhielt man nach präp. DC. an SiO₂ mit Chloroform/Methanol 98:2 (2× steigend) und Nachreinigung an Kieselgel mit Hexan/Aceton 9:1 5,8 mg *Parvifloron B* (**2c**), tieferer Lack; Rf 0,57 (SiO₂, Chloroform/Methanol 97:3). - UV./VIS.: 258 (4,25), 288 (3,89), 297 Sch. (3,87), 420-425 (4,11). - IR.: 3340, 2950, 2920, 2860, 1710, 1595, 1515, 1460, 1427, 1358, 1278, 1212, 1103, 1029, 990, 890, 832, 805, 760. - ¹H-NMR.: 1,20 (*d*, *J* = 7, 6 H, (CH₃)₂CH); 1,36 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,57 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 3,25 (*qi*, *J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,38 (*br. d*, ²*J* = 12, 1 H, H_β-C(1)); 3,91 (*s*, 3 H, H₃OC-C(3')); 4,36 und 4,48 (je *d*, *AB*-System, *J* = 12, 2 H, 2 H-C(19)); 6,48 (*d*, *J* = 7, 1 H, H-C(6)); 6,74 (*d*, *J* = 7, 1 H, H-C(7)); 6,94 (*s*, 1 H, H-C(14)); 6,96 (*d*, *J* = 8, 1 H, H-C(5')); 7,53 (*br. s*, 1 H, H-C(2')); 7,56 (*d* × *d*, *J* = 8 und 1,5, 1 H, H-C(6')). - ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 1,17 (*d*, *J* = 7, 6 H, (CH₃)₂CH); 1,35 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,58 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 3,18 (*qi*, *J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,38 (*br. d*, ²*J* = 12, 1 H, H_β-C(1)); 3,87 (*s*, 3 H, H₃OC-C(3')); 4,34 und 4,49 (je *d*, *AB*-System, *J* = 11, 2 H, 2 H-C(19)); 6,64 (*d*, *J* = 6,5, 1 H, H-C(6)); 6,92 (*d* × *d*, *J* = 9 und 1,5, 1 H, H-C(5')); 7,03 (*d*, *J* = 6,5, 1 H, H-C(7)); 7,18 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,58 (*d*, *J* = 2, 1 H, H-C(2')); 7,62 (*d* × *d*, *J* = 9 und 2, 1 H, H-C(6')). - MS.: 464 (*M*⁺, C₂₈H₃₂O₆, 12), 314 (**2a**, 4), 296 (314 - H₂O, 28), 281 (314 - H₂O - CH₃, 7), 253 (8), 242 (7), 229 (9), 228 (21), 277 (14) (Benzotropylumtriade), 151 (OCH₃)(OH)-C₆H₃-C≡O⁺, 100).

Fraktion B lieferte nach präp. DC. an SiO₂ mit Chloroform/Methanol 98:2 (3× steigend) 2 Farbstoffzonen C und D. Rechromatographie von C (Rf 0,25) an Kieselgel mit Hexan/Aceton 9:1 und Umkristallisation aus Diisopropyläther/Hexan gab 12,0 g *Parvifloron C* (**2d**), orangerotes mikrokristallines Pulver, Smp. 147-149°; Rf 0,45 (SiO₂, Chloroform/Methanol 3%). - UV./VIS.: 254 (4,32), 272 Sch. (3,72), 282 Sch. (3,16), 420-425 (4,05). - IR.: 3350, 2955, 2925, 2865, 1710 Sch., 1690, 1609, 1593, 1517, 1359, 1268, 1163, 1110, 1052, 992, 940, 891, 846, 806, 764. - CD. (*c* = 0,10 mg/ml, *d* = 0,5 cm): 227 (0), 256 (+10,9), 280 (0), 300 Sch. (-1,8), 372 (-8,7), 530 (0). - ¹H-NMR.: 1,18 (*d*, *J* = 7, 6 H, (CH₃)₂CH); 1,25 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,55 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 3,18 (*qi*, *J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,35 (*br. d*, ²*J* = 12, 1 H, H_β-C(1)); 4,36 und 4,48 (je *d*, *AB*-System, *J* = 11, 2 H, 2 H-C(19)); 6,48 (*d*, *J* = 7, 1 H, H-C(6)); 6,80 (*d*, *J* = 7, H-C(7)); 6,88 (*AA'*-Teil, *d*-artig, Linienabstand = 8,5, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 6,94 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,50 (*br. s*, 2 H, HO-C(11) und HO-C(4')); 7,88 (*BB'*-Teil, *d*-artig, Linienabstand = 8,5, 2 H, H-C(2') und H-C(6')). - ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 1,17 (*d*, *J* = 7, 6 H, (CH₃)₂CH); 1,36 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,57 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 3,00 (*qi*, *J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,33 (*br. d*, ²*J* = 13, 1 H, H_β-C(1)); 4,33 und 4,44 (je *d*, *AB*-System, *J* = 12, 2 H, 2 H-C(19)); 6,63 (*d*, *J* = 6,5, 1 H, H-C(6)); 6,94 (*d*, *J* = 9, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 6,98 (*d*, *J* = 6,5, 1 H, H-C(7)); 7,11 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,92 (*d*, *J* = 9, 2 H, H-C(2') und H-C(6')). - MS.: 434 (*M*⁺, C₂₇H₃₀O₅, 12), 314 (**2a**, 7), 296 (314 - H₂O, 24), 281 (314 - H₂O - CH₃, 10), 253 (7), 242 (18), 229 (7), 228 (22), 227 (16) (Benzotropylumtriade), 121 (*p*)-HO-C₆H₄-C≡O⁺, 100).

Erneute Chromatographie von D (Rf 0,20) an Kieselgel mit Hexan/Aceton 9:1 und Umkristallisation aus Diisopropyläther/Hexan gab 13,3 mg *Parvifloron D* (**3b**), tiefrote Prismen. Smp. 159-161°; Rf 0,43 (SiO₂, Chloroform/Methanol 97:3). - UV./VIS.: 253 (4,39), 272 Sch. (3,79), 282 Sch. (3,17), 420-425 (4,14). - IR.: 3320, 2955, 1703, 1669, 1605, 1592, 1517, 1443, 1350, 1312, 1293, 1277, 1267, 1163, 1120, 1050, 983, 891, 848, 805, 772, 697. - CD. (*c* = 0,15 mg/ml, *d* = 0,5 cm): 234 (+2,3), 248 (0), 265 (+1,3), 275 (0), 310 Sch. (-0,6), 370 (-4,1), 407 (0), 442 (+2,7), 530 (0). - ¹H-NMR.: 1,17 und 1,19 (je *d*, *J* = 7, je 3 H, (CH₃)₂CH); 1,30 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,42 (*s*, 3 H, H₃C(19)); 1,65 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,18 (*br. d*, ²*J* = 14, 1 H, H_β-C(3)); 3,18 (*qi*, *J* = 7, 1 H, H-C(15)); 3,79 (*br. d*, ²*J* = 14, 1 H, H_β-C(1)); 5,61 (*br. m*, *w*_{1/2} = 20, 1 H, H-C(2)); 6,41 (*d*, *J* = 7, 1 H, H-C(6)); 6,76 (*d*, *J* = 7, 1 H, H-C(7)); 6,89 (*d*, *J* = 8, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 6,95 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,60 (*br. s*, 2 H, HO-C(11) und HO-C(4')); 7,89 (*d*,

$J=8$, 2 H, H-C(2') und H-C(6')). - MS.: 434 (M^+ , $C_{27}H_{30}O_5$, 2), 314 (**3a**, 0,7), 296 (314 - H_2O , 64), 281 (314 - H_2O - CH_3 , 5), 253 (7), 240 (16), 229 (5), 228 (20), 227 (100) (Benzotropyliumtriade), 211 (7), 138 (*p*-Hydroxy-benzoessäure, 23), 121 (*p*-HO-C₆H₄-C≡O[⊕], 48), 93 (9).

Zone 4: 560 mg, tiefrot; isoliert durch Zerschneiden der Säule und Eluierung mit Äther. Nachreinigung an Kieselgel mit Äther gab 490 mg nach DC. einheitliche (SiO₂, Polyamid, verschiedene Laufmittelsysteme) Farbstofffraktion, welche durch HPLC. an *Bondapak Phenyl-Corasil* (Säule 5 × 500 mm) mit Wasser/2-Propanol 13:8 in die Komponenten **2e** und **3c** (Verhältnis *ca.* 3:2) aufgetrennt werden konnte (k' von **2e** = 2,2, k' von **3c** = 3,1). Charakterisierung nach analoger mikropräparativer Trennung durch UV./VIS.-, ¹H-NMR.- und Massenspektren. Die Auftrennung gelingt auch durch Chromatographie des Gemisches **2e/3c** an wasserfreiem MgSO₄ mit Benzol/Äther 15:1, wobei wiederum **2e** knapp vor **3c** eluiert wird. Die Methylenchinone zersetzen sich jedoch während dieser Reinigung sehr schnell. Erneute Chromatographie von **2e** und **3c** an wenig Kieselgel mit Hexan/Aceton 3:1 lieferte die DC.-reinen Verbindungen:

Parvifloron E (2e), tiefroter Lack; Rf 0,25 (SiO₂, Chloroform/Methanol 97:3). - UV./VIS.: 254 (4,17), 292 (3,77), 415-425 (3,91). - IR.(CHCl₃): 3530, 3340, 2960, 2860, 1710, 1600, 1518, 1445, 1357, 1290, 1186, 1111, 1093, 993, 893, 830. - ¹H-NMR.: 1,16 (*d*, $J=7$, 6 H, (CH₃)₂CH); 1,32 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,52 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 3,22 (*qi*, $J=7$, 1 H, H-C(15)); 3,35 (*br. d.*, $^2J=12$, 1 H, H_β-C(1)); 4,36 und 4,44 (*je d.*, *AB*-System, $J=11$, 2 H, 2 H-C(19)); 6,47 (*d.*, $J=7$, 1 H, H-C(6)); 6,81 (*d.*, $J=7$, 1 H, H-C(7)); 6,88 (*d.*, $J=10$, 1 H, H-C(5')); 6,93 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,51 (*d* × *d*, $J=10$ und 1,5, 1 H, H-C(6')); 7,60 (*d.*, $J=1,5$, 1 H, H-C(2')). - MS.: 450 (M^+ , C₂₇H₃₀O₆, 3), 406 (M^+ - CO₂, 2), 314 (**2a**, 12), 296 (314 - H₂O, 32), 229 (62), 228 (40), 227 (42) (Benzotropyliumtriade), 213 (28), 149 (42), 137 (3,4-(HO)₂-C₆H₃-C≡O⁺, 69), 100 (63), 71 (54), 57 (100), 43 (90).

Parvifloron F (3c), tiefroter Lack; Rf 0,25 (SiO₂, Chloroform/Methanol 97:3). - UV./VIS.: 254 (4,18), 290 Sch. (3,79), 297 Sch. (3,76), 415-425 (3,94). - IR. (CHCl₃): 3530, 3300, 2965, 2930, 2870, 1705, 1600, 1518, 1467, 1445, 1355, 1290, 1158, 1111, 1092, 987, 965, 893, 846. - ¹H-NMR.: 1,18 (*d*, $J=7$, 6 H, (CH₃)₂CH); 1,28 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,39 (*s*, 3 H, H₃C(19)); 1,62 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,10 (*br. d.*, $^2J=14$, 1 H, H_β-C(3)); 3,16 (*qi*, $J=7$, 1 H, H-C(15)); 3,76 (*br. d.*, $^2J=14$, 1 H, H_β-C(1)); 5,60 (*br. m.*, $w_{1/2}=25$, 1 H, H-C(2)); 6,40 (*d.*, $J=7$, 1 H, H-C(6)); 6,80 (*d.*, $J=7$, 1 H, H-C(7)); 6,88 (*d.*, $J=9$, 1 H, H-C(5')); 6,96 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,3 (*br. s.*, *ca.* 3 H, HO-C(11), HO-C(3') und HO-C(4')); 7,54 (*d* × *d.*, $J=9$ und 1,5, 1 H, H-C(6')); 7,64 (*d.*, $J=1,5$, 1 H, H-C(2')). - MS.: 450 (M^+ , C₂₇H₃₀O₆, 9), 406 (M^+ - CO₂, 8), 296 (**3a** - H₂O, 63), 240 (11), 229 (23), 228 (96), 227 (100) (Benzotropyliumtriade), 213 (25), 177 (37), 154 (3,4-Dihydroxy-benzoessäure, 11), 137 (3,4-(HO)₂-C₆H₃-C≡O[⊕], 24), 110 (15).

3. Isolierung von 3,4-Dihydroxy-benzoessäure durch Esterhydrolyse. 40 mg des Gemisches von **2e/3c** wurden in 12 ml 10proz. wässriger H₂SO₄/Dioxan 1:1 gelöst und 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von NaCl wurde mit Äther extrahiert, die Säurefraktion mit ges. NaHCO₃-Lösung abgetrennt, nach Ansäuern mit Essigester extrahiert, die organische Phase eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (125-135°/10⁻³ Torr). Die erhaltenen, noch leicht gelblich gefärbten Kristalle wurden aus Benzol umkristallisiert und erneut bei 135°/10⁻³ Torr sublimiert: 3,4 mg farblose Prismen, Smp. 202,1-203,1°, in jeder Hinsicht identisch mit authentischer 3,4-Dihydroxy-benzoessäure.

4. Acetylierung von 2e/3c und Isomerentrennung. 250 mg **2e/3c** wurden mit 10 ml Acetanhydrid und 100 mg Natriumacetat während 24 Std. bei RT. stehengelassen und dann auf Wasser gegossen. Nach Extraktion mit Äther und Eindampfen (50°/10⁻³ Torr) wurde der Rückstand rasch an Kieselgel mit Hexan/Aceton 1:1 chromatographiert, wonach durch Kristallisation aus Äther 86 mg Di-*O*-acetat **3d** abgetrennt wurde, während das Isomer **2f** (126 mg) in der Mutterlauge blieb.

2f: tiefroter Lack. - UV./VIS.: 232 (4,28), 281 Sch. (3,23), 415-420 (4,10). - IR.: 3280, 2955, 2935, 2845, 1774, 1720, 1594, 1518, 1420, 1367, 1280, 1197, 1161, 1110, 1087, 1009, 990, 896, 837, 806, 758. - ¹H-NMR.: 1,18 (*d.*, $J=7$, 6 H, (CH₃)₂CH); 1,32 (*s*, 3 H, H₃C(18)); 1,53 (*s*, 3 H, H₃C(20)); 2,26 (*s*, 6 H, 2 OAc); 3,18 (*qi*, $J=7$, 1 H, H-C(15)); 3,33 (*br. d.*, $^2J=12$, 1 H, H_β-C(1)); 4,40 und 4,46 (*je d.*, *AB*-System, $J=11$, 2 H, 2 H-C(19)); 6,46 (*d.*, $J=7$, 1 H, H-C(6)); 6,75 (*d.*, $J=7$, 1 H, H-C(7)); 6,94 (*s*, 1 H, H-C(14)); 7,29 (*d.*, $J=8,5$, 1 H, H-C(5')); 7,80 (*br. s.*, 1 H, HO-C(11)); 7,88 (*br. s.*, 1 H, H-C(2')); 7,90 (*d* × *d.*, $J=8,5$ und 2, 1 H, H-C(6')). - MS.: 534 (M^+ , C₃₁H₃₄O₈, 15), 492 (M^+ - Keten, 0,2), 314 (**2a**: 0,5), 296 (**2a** - H₂O, 90), 281 (**2a** - H₂O - CH₃, 13), 229 (19), 228 (48), 227 (73) (Benzotropyliumtriade), 179 (83), 137 (*p*-HO-C₆H₄-C≡O[⊕], 69).

3d: rotbraune prismatische Nadeln aus CCl₄/Methylcyclohexan, Smp. 160,5-161,2°. - UV./VIS.: 232 (4,32), 281 Sch. (3,14), 410-420 (4,10). - IR.: 3265, 3000, 2955, 2865, 1776, 1714, 1593, 1521, 1498, 1368, 1288, 1198, 1159, 1108, 1087, 1006, 982, 960, 901, 845, 808, 765, 713, 657. - CD. ($c=0,18$ mg/ml,

$d=0,5$ cm): 238 (0), 258 (+6,5), 278 (0), 284 Sch. (-0,35), 369 (-4,3), 408 (0), 444 (+2,8), 540 (0). - $^1\text{H-NMR.}$: 1,18 ($d, J=7, 6$ H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1,30 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,28 ($s, 6$ H, OAc); 3,17 ($qi, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(15)$); 3,79 ($br. d, ^2J=14, 1$ H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 5,60 ($br. m, w_{1/2}=20, 1$ H, $\text{H-C}(2)$); 6,40 ($d, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(6)$); 6,72 ($d, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(7)$); 6,94 ($s, 1$ H, $\text{H-C}(14)$); 7,28 ($d, J=8,5, 1$ H, $\text{H-C}(5')$); 7,80 ($br. s, 1$ H, $\text{HO-C}(11)$); 7,87 ($d, J=2, 1$ H, $\text{H-C}(2')$); 7,95 ($d \times d, J=8,5$ und 2, 1 H, $\text{H-C}(6')$). - MS.: 534 (M^+ , $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_8, 0,5$), 492 ($M^+ - \text{Keten}, 0,7$), 450 ($M^+ - 2$ Keten, 0,4), 348 (450 - $\text{HOAc-Keten}, 1$), 296 (**3a** - $\text{H}_2\text{O}, 51$), 282 (6), 253 (6), 240 (21), 229 (7), 228 (20), 227 (100) (Benzotropyliumtriade), 211 (11), 165 (11), 154 (3,4-Dihydroxy-benzoesäure, 32), 137 (3,4-(HO) $_2$ - C_6H_3 - $\text{C}\equiv\text{O}^\oplus$, 50), 43 (69).

5. Reduktion mit LiAlH_4 : Diole **2a** und **3a**. Die Lösung von 100 mg **2f** in 20 ml Äther wurde mit 25 mg LiAlH_4 3 Std. unter Rückfluss gekocht (Entfärbung), mit Wasser versetzt, angesäuert und mit Äther extrahiert. Bei Luftzutritt erfolgt vollständige Rückoxydation. Säulenchromatographie an Kieselgel und Benzol/Äther 5:1, präp. DC. an SiO_2 mit Benzol/Äther/Methanol 4:1:1% und Nachreinigung an wenig Kieselgel mit Hexan/Äther 1:2 ergaben aus den DC.-reinen Fraktionen 20 mg Reduktionsprodukt **2a**, tieferer Lack; Rf 0,53 (SiO_2 , Chloroform/Methanol 97:3). - UV./VIS.: 250 Sch. (3,76), 263 Sch. (3,63), 420-430 (4,12). - IR.: 3400, 2950, 2920, 2860, 1593, 1517, 1460, 1357, 1336, 1268, 1028, 990, 888, 835, 805. - CD. ($c=0,14$ mg/ml, $d=0,5$ und 0,1 cm): 262 (+6,5), 288 (0), 371 (-7,8), 530 (0). - $^1\text{H-NMR.}$: 1,21 ($d, J=7, 6$ H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1,28 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,56 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 3,20 ($qi, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(15)$); 3,35 ($br. d, ^2J=12, 1$ H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,52 und 3,92 (je d, AB -System, $J=10,5, 2$ H, 2 $\text{H-C}(19)$); 6,39 ($d, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(6)$); 6,73 ($d, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(7)$); 6,94 ($s, 1$ H, $\text{H-C}(14)$); 7,75 ($br. s, 1$ H, $\text{HO-C}(11)$). - $^1\text{H-NMR.}$ (Pyridin- d_5): 1,21 und 1,23 (je $d, J=7, je 3$ H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1,40 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,77 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 3,36 ($qi, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(15)$); $ca. 3,6$ ($br. m, 1$ H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 3,86 und 3,96 (je d, AB -System, $J=11, 2$ H, 2 $\text{H-C}(19)$); 6,49 ($d, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(6)$); 6,83 ($d, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(7)$); 7,08 ($s, 1$ H, $\text{H-C}(14)$). - MS.: 314 (M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3, 47$), 296 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}, 27$), 281 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3, 9$), 264 (16), 253 (20), 240 (22), 229 (100), 228 (71), 227 (87) (Benzotropyliumtriade).

Analog erhielt man aus 90 mg **3d** nach Aufarbeitung 15 mg **3a**, tieferer Lack; Rf 0,40 (SiO_2 , Chloroform/Methanol 97:3). - UV./VIS.: 250 Sch. (3,74), 263 Sch. (3,53), 415-425 (4,16). - IR.: 3360, 2955, 2920, 2860, 1595, 1517, 1460, 1365, 1350, 1267, 1210, 1154, 1046, 987, 900, 888, 844, 805, 714. - CD. ($c=0,896$ mg/ml, $d=0,5$ cm): 256 (+4,14), 286 (0), 303 Sch. (-0,77), 369 (-4,63), 450 (0). - $^1\text{H-NMR.}$: 1,19 ($d, J=7, 6$ H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); $ca. 1,25$ ($m, \text{verdeckt}, \text{H}_\alpha\text{-C}(3)$); 1,27 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,34 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(19)$); $ca. 1,5$ ($m, \text{verdeckt}, \text{H}_\alpha\text{-C}(1)$); 1,56 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,00 ($d \times d \times d, ^2J=13, ^3J_{1\text{äq},2}=4, ^4J_{3\text{äq},1\text{äq}}=1,5, 1$ H, $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$); 3,16 ($qi, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(15)$); 3,70 ($d \times d \times d, ^2J=13, ^3J_{1\text{äq},2}=4, ^4J_{1\text{äq},3\text{äq}}=1,5, 1$ H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 4,30 ($t \times t$ -artig, $^3J \approx 11,5$ und 4, $w_{1/2}=20, 1$ H, $\text{H-C}(2)$); 6,35 ($d, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(6)$); 6,70 ($d, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(7)$); 6,91 ($s, 1$ H, $\text{H-C}(14)$); 7,78 ($br. s, 1$ H, $\text{HO-C}(11)$). - $^1\text{H-NMR.}$ (Pyridin- d_5): 1,19 ($d, J=7, 6$ H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1,22 und 1,28 (je $s, je 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(18)$ und $\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,70 ($s, 3$ H, $\text{H}_3\text{C}(20)$); 2,18 ($d \times d \times d, ^2J=12, ^3J=4, ^4J=1,5, 1$ H, $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$); 3,32 ($qi, J=7, 1$ H, $\text{H-C}(15)$); 4,28 ($br. d, ^2J=12, 1$ H, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 4,56 ($t \times t$ -artiges $m, w_{1/2} \approx 20, 1$ H, $\text{H-C}(2)$); 6,32 ($d, J=6,5, 1$ H, $\text{H-C}(6)$); 6,78 ($d, J=6,5, 1$ H, $\text{H-C}(7)$); 7,06 ($s, 1$ H, $\text{H-C}(14)$). - MS.: 314 (M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3, 7$), 296 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}, 18$), 281 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3, 9$), 253 (8), 243 (9), 240 (15), 229 (74), 228 (25), 227 (100) (Benzotropyliumtriade), 215 (17).

Die Produkte **2a** und **3a** lassen sich auch durch analoge Behandlung des Gemisches **2e/3c** erhalten. Allerdings sind die Ausbeuten wesentlich geringer.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Karanatsios, J. S. Scarpa & C. H. Eugster, *Helv.* 49, 1151 (1960).
- [2] S. M. Kupchan, A. Karim & C. Marcks, *J. org. Chemistry* 34, 3912 (1969).
- [3] P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv.* 55, 1994 (1972); *ibidem*, *ibid.* 56, 1129 (1973).
- [4] J. D. Martin, *Tetrahedron* 29, 2553 (1973).
- [5] F. Marletti, F. Delle Monache & G. B. Marini-Bettolo, *Gazz. chim. Ital.* 106, 119 (1976).
- [6] T. Miyase, P. Ruedi & C. H. Eugster, *Helv.* 60, 2789 (1977).
- [7] J. H. Gough & M. D. Sutherland, *Austral. J. Chemistry* 19, 329 (1966).
- [8] P. M. Brown, M. Moir, R. H. Thomson, T. J. King, V. Krishnamoorthy & T. R. Seshadri, *J. chem. Soc. Perkin I* 1973, 2721; F. Delle Moitache, G. B. Marini-Bettolo, O. G. de Lima, I. L. d'Albuquerque & J. S. de Barros Coelho, *ibid.* 1973, 2725.
- [9] M. Ribl, A. Chang Sin-Ren, H. P. Küng & C. H. Eugster, *Helv.* 52, 1685 (1969).