

54. Der sterische Verlauf der nucleophilen Cyclopropanöffnung an den vier im Spiro(methylcyclopropan)-Ring diastereoisomeren Lanugonen J (Spirocoleonen)

von Peter Buss¹⁾, Roland Prewé²⁾, Jost. H. Bieri²⁾ und Peter Rüedi*

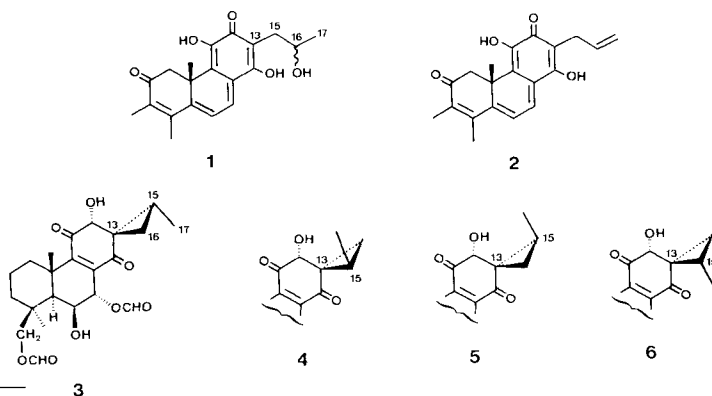
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(24.XII.85)

The Stereochemistry of the Nucleophilic Opening of the Cyclopropane Ring in the four Diastereoisomeric Lanugons J (Spirocoleons)

Methanolysis of the spiro(methylcyclopropane) moiety in the four diastereoisomeric lanugons J **3** (13*S*,15*R*), **4** (13*R*,15*R*), **5** (13*S*,15*S*), and **6** (13*R*,15*S*) is shown to proceed stereospecifically with inversion of the configuration at the attacked C-atom (C(15)). The resulting epimeric 2-methoxypropyl-substituted hydroxy-1,4-benzoquinones (royleanones) **7a/8a** (monomethoxy derivatives) and **7b/8b** (dimethoxy derivatives) could be separated by HPLC using the recently described 'Non-Aqueous Cation Exchange System'. Respective pairs of ¹H-NMR spectra exhibit minute but significant differences in the *ABMX*₃ part of the 2-methoxypropyl group. The final structure assignment is based on a single-crystal X-ray analysis of the dimethoxyroyleanone **7b**, whose absolute configuration was established by chiroptical correlation with known abietanoids. Thus, methanolysis of **3** and **4** ((*R*)-configuration at the reaction centre) yielded the royleanones **7a** and **7b** with (*S*)-configuration, whereas analogous treatment of **5** and **6** ((*S*)-configuration at the reaction centre) led to the corresponding derivatives **8a** and **8b** both having the (*R*)-configuration in the 2-methoxypropyl side chain.

1. Einleitung. – Mit den Coleonen E (**1**) [2] und F (**2**) [3] hatten wir die ersten tricyclischen Diterpene mit einer 2-Hydroxypropyl- bzw. Allyl-Seitenkette isoliert. Zur plausiblen Herleitung dieser neuartigen Strukturelemente, welche formal als einfache Produkte einer 1,2-Methylverschiebung der Isopropylgruppe eines abietanoiden Vorläu-



¹⁾ Aus der Diplomarbeit [1].

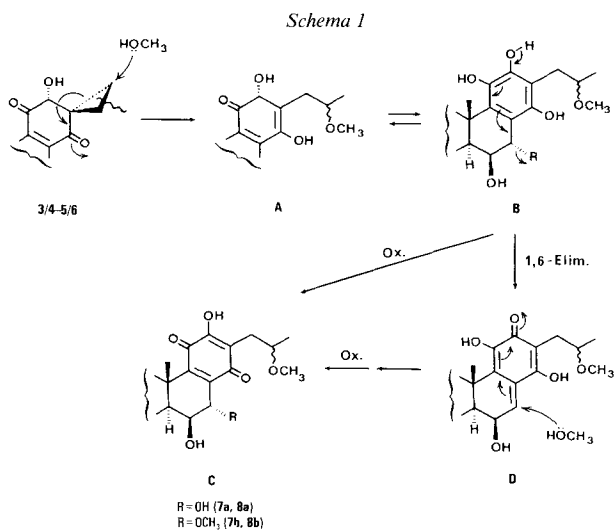
²⁾ Durchführung der Röntgenstrukturanalyse; Abteilung für Röntgenstrukturanalytik am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich.

fers gedeutet werden können, wurden Spiro(methylcyclopropane) als reaktive Zwischenprodukte postuliert [2]. Seither sind solche Spiroverbindungen (Spirocoleone³⁾) und ihre Vorläufer in beträchtlicher Zahl bekannt geworden [4] [5], die stereochemischen Konsequenzen der biogenetischen Cyclopropanbildung eingehend dargelegt [6], und einige Cyclopropanöffnungen *in vitro* gezielt durchgeführt worden [7–9]. Obwohl für den sterischen Verlauf der Ringöffnung zu Hydroxy-1,4-benzochinonen (Royleanonen) mit einer 2-Hydroxy- bzw. 2-Methoxypropyl-Seitenkette ein S_N2 -artiger Mechanismus unter Umkehr der Konfiguration am angegriffenen C-Atom nahegelegt wurde [8] [9], ist ein strenger Beweis bisher nicht erbracht worden.

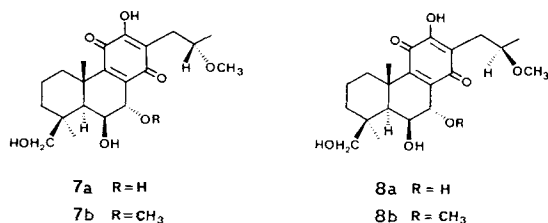
Mit dem Naturprodukt Lanugon J (**3**) (13*S*,15*R*) [10] und seinen kürzlich beschriebenen Photoisomerisierungsprodukten, den (13*R*,15*R*)-, (13*S*,15*S*)- und (13*R*,15*S*)-Lanugonen J (**4**, **5** und **6**) [11], sind nun alle 4 im Spirocyclopropanring diastereoisomeren Verbindungen hergestellt und für detaillierte Studien zugänglich gemacht worden.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über Untersuchungen des sterischen Verlaufes der nucleophilen Ringöffnung an den Spirocoleonen **3–6**. Die Resultate sollen Rückschlüsse auf die *in vivo* ablaufende Cyclopropanöffnung zulassen sowie Kriterien zur Konfigurationsaufklärung der 2-Hydroxypropyl-Seitenkette in Naturstoffen wie Coleon E (**1**) [2], der in [7] und [9] beschriebenen Royleanone oder des Acylhydrochinons Lanugon S [10] liefern.

2. Der sterische Verlauf der Ringöffnung zu den epimeren Royleanonen. – Der für die Cyclopropanöffnung postulierte Reaktionsverlauf kann, wie in *Schema 1* angegeben, allgemein formuliert werden: Angriff des Lösungsmittels in Richtung der zu lösenden Bindung unter Ringöffnung zum Hydroxyketon **A**, gefolgt von der Enolisierung zum tautomeren Hydrochinon **B**, welches einerseits durch Oxidation direkt das Hydroxy-1,4-benzochinon (Royleanon) **C** liefert, andererseits als Derivat eines 4-Hydroxybenzylalko-



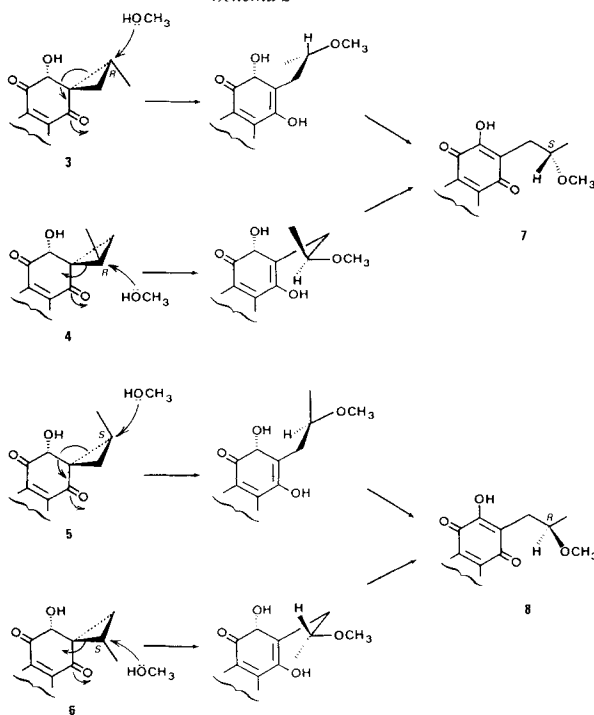
³⁾ Spirocoleone sind Spiro(methylcyclopropan)-cyclohexendione mit der Partialstruktur des 8-Hydroxy-1-methyl-spiro[2.5]oct-5-en-4,7-dions.



hols eine 1,6-Eliminierung zum reaktiven Chinonmethid **D** eingehen kann⁴). Nucleophiler Angriff des Lösungsmittels von der sterisch weniger gehinderten α -Seite her, und Oxidation des so gebildeten Hydrochinons führt zum Royleanon **C** mit einer α -Methoxygruppe an C(7).

Lässt man die 4 diastereoisomeren Spiro(methylcyclopropane) **3–6** unter gleichen Bedingungen mit Nucleophilen reagieren, sind unter der Annahme einer Ringöffnung mit Umkehr der Konfiguration des Reaktionszentrums die in *Schema 2* aufgeführten, in der Seitenkette epimeren Hydroxy-1,4-benzochinone **7** und **8** zu erwarten.

Schema 2



⁴) Ein Chinonmethid des Typus **D** konnte bei Ringöffnungsversuchen an Coleon Y gefasst und charakterisiert werden [7]; später sind mit den Lanugonen L, M und N solche Chinonmethide auch als Naturstoffe bekannt geworden [10].

Von den untersuchten Reaktionsbedingungen (vgl. *Exper. Teil*) lieferte der Umsatz mit MeOH, gesättigt mit NaHCO₃, bei 40° die besten Ergebnisse: die nach Aufarbeitung erhaltenen Chromatogramme der 4 je parallel durchgeführten Ansätze waren nahezu identisch und wiesen je 2 gelbe Hauptprodukte auf (*R_f* 0,3 und 0,5; SiO₂, CH₂Cl₂/Aceton 3:1), welche die für Royleanone charakteristische augenblickliche Violett-färbung mit NH₃-Dampf zeigten. HPLC-Untersuchungen mit dem kürzlich beschriebenen 'nicht-wässrigen Kationenaustauschersystem' [12] (s. *Fig. 1*) sowie eingehende Analyse der ¹H-NMR-Spektren ergaben, dass aus **3** (13*S*, 15*R*) und **4** (13*R*, 15*R*) je die Verbindungen **7a** und **7b** sowie aus **5** (13*S*, 15*S*) und **6** (13*R*, 15*S*) ausschliesslich die Benzochinone **8a** und **8b** gebildet worden waren. Dieses Ergebnis steht somit im Einklang mit dem im *Schema 2* angegebenen hypothetischen Reaktionsablauf, und die nach HPLC und Spektren einander sehr ähnlichen Paare **7** und **8** liessen auf Epimerie in der Seitenkette schliessen. Ihre Strukturen werden nachstehend hergeleitet.

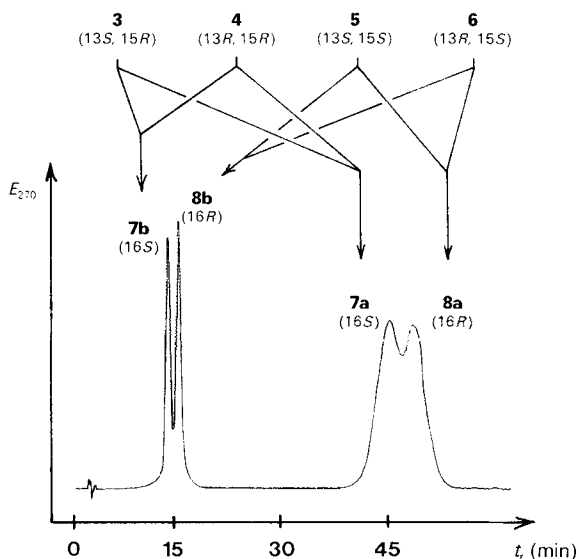


Fig. 1. HPLC der epimeren 16-Methoxyroyleanone **7a/8a** und **7b/8b**. Partisil 10-SCX/H⁺; 250 × 4,6 mm; Hexan/CH₂Cl₂/2-Butanol 30:70:4; 2 ml/min; UV-Detektion bei 270 nm.

Die Verbindungen **7a**, **7b**, **8a** und **8b** weisen die für Royleanone typischen UV/VIS-, CD-, und IR-Spektren auf, vgl. [13] und *Exper. Teil*. Nach Massenspektren (CI, Isobutan) haben die polareren Verbindungen (*R_f* 0,3) die Summenformeln C₂₁H₃₀O₇ (*M*⁺ + H = 395; **7a**, **8a**), während den unpolaren (*R_f* 0,5) je die Summenformeln C₂₂H₃₂O₇ (*M*⁺ + H = 409; **7b**, **8b**) zukommen. Die ¹H-NMR-Spektren bestätigen bei **7a/8a** das Vorliegen von Monomethoxy- (3,35 resp. 3,34 ppm, je *s*) und bei **7b/8b** von Dimethoxyderivaten (zusätzliches *s* bei 3,52 ppm). Ameisensäureester-Protonen fehlen, das AB-System von CH₂(19) ist gegenüber den Edukten diamagnetisch verschoben (ca. 3,36 und 4,29 ppm, ²*J* = 11 Hz), und die α-OH-Gruppe an C(7) in **7a/8a** (4,68 resp. 4,67 ppm, je *d*, ³*J* = 1,5 Hz, H_β-C(7)) ist in **7b/8b** durch eine α-Methoxygruppe ersetzt (4,27 resp. 4,26 ppm, je *d*, ³*J* = 2,2 Hz, H_β-C(7)). Anstelle der Cyclopropanprotonen findet sich das für die erwartete 2-Methoxypropyl-Seitenkette charakteristische ABMX₃-System. Dabei treten je paarweise geringe, jedoch signifikante Unterschiede auf, welche die Epimerie an C(16) deutlich machen (s. *Fig. 2* und *Tab. 1*). Es ist gut sichtbar, dass bei den Monomethoxyroyleanonen **7a/8a** der Abstand der äussersten Linien des AB-Teiles im Falle von **7a** (Δ*ν* = 82 Hz, 400 MHz) grösser ist als bei **8a** (Δ*ν* = 58 Hz). Bei den Dimethoxyverbindungen **7b/8b** ist es umgekehrt: hier ist der grosse Abstand bei **8b** (Δ*ν* = 72 Hz) und nicht bei **7b** (Δ*ν* = 53 Hz) festzustellen.

Tab. 1. Die ABMX₃-Systeme der epimeren 2-Methoxypropyl-Seitenketten in den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) von **7** und **8**

	7a (16 <i>S</i>)	8a (16 <i>R</i>)	7b (16 <i>S</i>)	8b (16 <i>R</i>)
CH ₂ (15) (<i>AB</i>)	2,57 (<i>dd</i> , ² <i>J</i> = 13,8, ³ <i>J</i> = 5,4) 2,72 (<i>dd</i> , ² <i>J</i> = 13,8, ³ <i>J</i> = 6,5)	2,59 (<i>dd</i> , ² <i>J</i> = 13,8, ³ <i>J</i> = 4,9) 2,67 (<i>dd</i> , ² <i>J</i> = 13,8, ³ <i>J</i> = 6,9)	2,63 (<i>dd</i> , ² <i>J</i> = 13,7, ³ <i>J</i> = 5,3) 2,69 (<i>dd</i> , ² <i>J</i> = 13,7, ³ <i>J</i> = 6,7)	2,59 (<i>dd</i> , ² <i>J</i> = 13,7, ³ <i>J</i> = 5,1) 2,71 (<i>dd</i> , ² <i>J</i> = 13,7, ³ <i>J</i> = 6,9)
H–C(16) (<i>M</i>)	3,59 (<i>'sext.'</i> , LA ^a) ≈ 6)	3,58 (<i>'sext. d'</i> , LA ^a) = 5, 1,5)	3,60 (<i>'sext.'</i> , LA ^a) = 6,2)	3,58 (<i>'sext.'</i> , LA ^a) ≈ 6)
CH ₃ (17) (<i>X</i> ₃)	1,14 (<i>d</i> , ³ <i>J</i> = 6,1)	1,16 (<i>d</i> , ³ <i>J</i> = 6,0)	1,14 (<i>d</i> , ³ <i>J</i> = 6,2)	1,15 (<i>d</i> , ³ <i>J</i> = 6,0)

^a) Linienabstände.

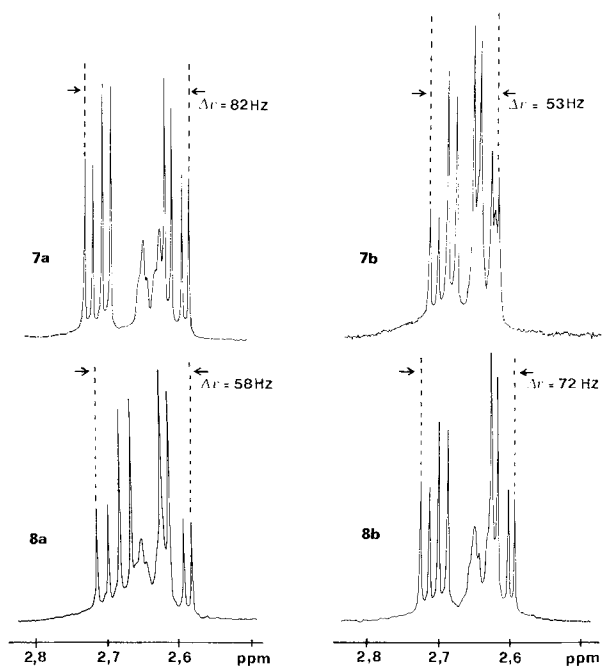


Fig. 2. Vergleich der AB-Teile der epimeren 2-Methoxypropyl-Seitenketten von **7a/8a** und **7b/8b** in den ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃). Das zusätzliche, in der Lage unveränderte *d't'* stammt von H_β–C(1).

Die eindeutige Strukturzuordnung ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse des Dimethoxyroyleanons **7b**, welches aus dem Naturprodukt Lanugon J (**3**) sowie aus dessen (13*R*,15*R*)-Diastereoisomerem **4** erhalten wurde (s. Fig. 3).

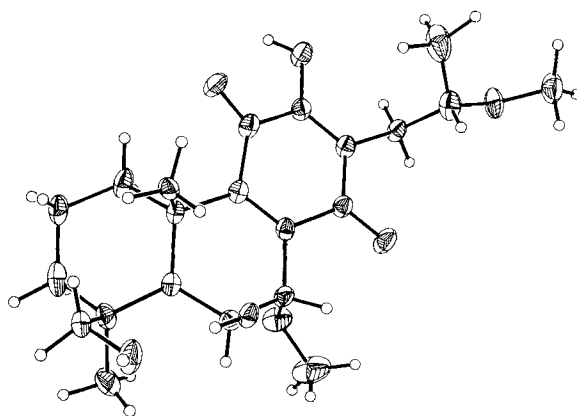


Fig. 3. Molekülstruktur von **7b**. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **7b**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>
C(1)	3788(5)	6624(4)	7796(4)	31(1) ^a
H(011)	4212(47)	7541(43)	8146(39)	34(9)
H(012)	3577(61)	7223(57)	6871(51)	64(12)
C(2)	1920(4)	5980(4)	8830(4)	33(1) ^a
H(021)	927(42)	6851(37)	8869(33)	24(8)
H(022)	2072(37)	5482(34)	9821(30)	11(7)
C(3)	1223(4)	4667(5)	8210(4)	38(1) ^a
H(031)	-5(51)	4098(47)	8914(40)	46(10)
H(032)	853(49)	5179(44)	7242(41)	39(9)
C(4)	2686(4)	3176(4)	7779(4)	29(1) ^a
C(5)	4587(4)	3890(4)	6778(3)	21(1) ^a
H(05)	4235(41)	4624(38)	5972(32)	21(7)
C(6)	6151(4)	2648(4)	5990(3)	22(1) ^a
H(06)	5621(39)	1926(35)	5606(31)	14(7)
O(6)	7241(3)	1713(3)	6896(2)	23(1) ^a
H(060)	6412(52)	1305(50)	7590(42)	52(11)
C(7)	7539(4)	3569(4)	4650(3)	22(1) ^a
H(07)	8803(52)	2869(48)	4292(43)	49(10)
O(7)	6679(4)	4031(3)	3476(2)	36(1) ^a
C(8)	8069(4)	5142(4)	4968(3)	22(1) ^a
C(9)	7116(4)	5880(4)	6184(3)	21(1) ^a
C(10)	5387(4)	5199(4)	7415(3)	20(1) ^a
C(11)	7872(4)	7447(4)	6335(3)	25(1) ^a
O(11)	7398(3)	8052(3)	7485(2)	31(1) ^a
C(12)	9281(4)	8296(4)	5011(4)	24(1) ^a
O(12)	9656(3)	9817(3)	5128(3)	33(1) ^a
H(12)	8815(50)	10145(45)	5854(40)	40(10)
C(13)	10215(4)	7544(4)	3805(3)	23(1) ^a
C(14)	9753(4)	5855(4)	3793(3)	24(1) ^a
O(14)	10703(4)	5022(3)	2810(3)	37(1) ^a
C(15)	11724(4)	8336(4)	2493(3)	25(1) ^a
H(151)	11733(47)	7962(42)	1610(38)	32(8)
H(152)	11403(48)	9502(42)	2378(37)	31(8)
C(16)	13740(5)	7972(4)	2634(4)	32(1) ^a

Tab. 2 (Forts.)

O(16)	14972(3)	8556(3)	1207(2)	35(1) ^{a)}
H(16)	14009(58)	6868(54)	2937(48)	60(11)
C(17)	14032(6)	8837(7)	3812(4)	57(2) ^{a)}
H(171)	13066(57)	8377(54)	4796(47)	57(11)
H(172)	15425(61)	8771(54)	3968(48)	64(12)
H(173)	13673(84)	10218(79)	3418(66)	119(17)
C(18)	1940(5)	2183(5)	6868(4)	42(1) ^{a)}
H(181)	630(59)	2033(54)	7487(46)	62(12)
H(182)	2165(55)	2839(52)	5873(43)	48(10)
H(183)	2614(46)	1148(41)	6772(36)	30(9)
C(19)	2737(4)	2032(4)	9220(4)	30(1) ^{a)}
H(191)	3027(39)	2634(35)	9860(32)	16(7)
H(192)	1453(49)	1534(44)	9590(37)	33(9)
O(19)	4175(3)	693(3)	8910(3)	37(1) ^{a)}
H(190)	4398(50)	54(45)	9660(38)	39(9)
C(20)	6032(4)	4538(4)	8815(3)	22(1) ^{a)}
H(201)	5093(47)	4104(43)	9671(37)	32(9)
H(202)	6904(44)	3581(39)	8644(35)	24(8)
H(203)	6772(47)	5351(44)	9051(38)	34(9)
C(21)	7225(8)	2894(6)	2410(4)	58(2) ^{a)}
H(211)	7176(67)	1913(58)	2762(50)	62(11)
H(212)	6124(83)	3118(78)	1787(64)	116(16)
H(213)	8617(72)	2781(65)	1882(56)	83(13)
C(22)	16953(5)	8111(6)	1038(4)	44(1) ^{a)}
H(221)	17536(47)	8763(42)	1588(38)	31(8)
H(222)	17597(55)	8390(50)	38(43)	49(10)
H(223)	16908(94)	6716(89)	1271(76)	144(19)

^{a)} Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*-Tensors.

3. Kristallstrukturbestimmung von 7b. -- Goldgelbe prismatische Kristalle aus Aceton (*i*-Pr)₂O; Formel in der asymmetrischen Einheit C₂₂H₃₂O₇; Formelgewicht 408,47; triklin Raumgruppe *P*1; Gitterkonstanten⁵⁾ (in Å und Grad): *a* = 7,406(5), *b* = 8,158(3), *c* = 9,545(6), α = 80,40(4), β = 71,90(4), γ = 82,62(5), *V* = 538,67 Å³, *Z* = 1; ber. Dichte 1,26 g/cm³.

Die Intensitäten von 2465 symmetrieunabhängigen Reflexen bis $\lambda^{-1} \sin \theta = 0,65 \text{ Å}^{-1}$ wurden mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit Tieftemperaturzusatz LT-1 bei ca. -140° im ' ω -scan'-Modus gemessen und den üblichen Korrekturen unterworfen (ohne Absorptionskorrektur). Ein Reflex wurde wegen ungleichem Untergrund verworfen. Jene Reflexe, deren Intensität *I* < 0,5 $\sigma(I)$ war, wurden auf *I* = 0,25 $\sigma(I)$ gesetzt. Die Strukturaufklärung durch direkte Methoden und die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [14]. Alle H-Atome wurden durch Differenzelektronendichtebe-rechnungen lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In der letzten geblockten Kaskadenverfeinerung (mit ca. 100 Variablen/Block) wurden die 390 Variablen unter Einschluss aller 2464 symmetrieunabhängigen Reflexe bei *R* = 0,059 (*R*_w = 0,051, 1/*w* = $\sigma^2(F) + 0,0004 F^2$) zur vollständigen Konvergenz gebracht. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die absolute Konfiguration von 7b an C(10) im Sinne eines Abietanderivates (10*S*) folgt aus dem nahezu identischen Kurvenverlauf der CD-Spektren von 7a, 7b, 8a und 8b verglichen mit 6 β , 7 α -Dioxyroyleanonen [15], welche ihrerseits chemisch und chiroptisch [13] mit der Stammverbindung Royleanon [16] verknüpft sind⁶⁾. In Kenntnis der Rönt-

⁵⁾ Zur Berechnung wurden 56 automatisch zentrierte Reflexe einer Hemisphäre mit $33 < |2 \theta| < 40^\circ$ verwendet.

⁶⁾ Damit ist auch die absolute Konfiguration der Spirocoleone streng bewiesen. Sie wurde bisher aus biogenetischen Gründen vorweggenommen [4], und in [7–9] ist die chemische Korrelation durch Überführung in Royleanone nicht explizit mit chiroptischen Daten belegt.

genstrukturanalyse von **7b** sind somit auch die Strukturen der übrigen 3 Verbindungen **7a**, **8a** und **8b** völlig gesichert: **7a** besitzt wie **7b** die (16*S*)-Konfiguration, während **8a** und **8b** die (16*R*)-Konfiguration in der Seitenkette zukommt⁷⁾.

4. Bemerkungen. – Die vorgelegten experimentellen Befunde bestätigen den in *Schema 2* vorweggenommenen Reaktionsverlauf. Unter den beschriebenen Bedingungen verlaufen die Cyclopropanöffnungen im Rahmen der Messgenauigkeit (HPLC, ¹H-NMR) stereospezifisch unter Inversion der Konfiguration. Da keine Derivate mit einer 2-Hydroxypropyl-Seitenkette isoliert werden konnten, lässt sich die nucleophile Cyclopropanöffnung der untersuchten Systeme mechanistisch als Solvolyse mit Konfigurationsumkehr bezeichnen.

Von den 4 untersuchten Diastereoisomeren erwies sich Lanugon J (**3**) als die reaktivste Verbindung. Zwar konnte die in [8] beschriebene Methanolyse ohne Zusatz von Base in neuen Versuchen mit frischem, absolut reinem MeOH nicht nachvollzogen werden (s. *Exper. Teil*), doch war der vollständige Umsatz deutlich rascher erreicht als bei den übrigen Verbindungen. Eine ähnlich erhöhte Reaktivität von **3** gegenüber den Diastereoisomeren hatten wir bereits bei der photochemischen Isomerisierung festgestellt [11].

Die Analyse der ¹H-NMR-Spektren (vgl. *Fig. 2* und *Tab. 1*) zeigt, dass keine allgemeinen gültigen Kriterien zur Konfigurationszuordnung in der Seitenkette angegeben werden können, da sich die Epimerenpaare **7a/8a** und **7b/8b** in der diagnostisch relevanten *AB*-Region des *ABMX*₃-Systems komplementär verhalten. Die Ursache dazu dürfte in verschiedenartigen H-Brücken und, als deren Folge, in unterschiedlichen Konformationen liegen. In Unkenntnis der genauen Natur und des Ausmasses solcher Effekte ist eine verlässliche Zuordnung vorderhand noch nicht möglich, insbesondere da bei den natürlich vorkommenden 2-Hydroxypropyl-Seitenketten in Royleanonon [7] [9], Chinonmethiden (Coleon E (**1**) [2]) und Acylhydrochinonen (Lanugon S [10]) wieder andere, elektronisch und sterisch nicht vergleichbare Verhältnisse vorliegen.

Wir danken Herrn Prof. C. H. Eugster für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit, den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Allgemeine Arbeitstechniken, verwendete Materialien und Geräte sowie Angabe der Spektraldaten wie in [17]. Für die Solvolyseversuche wurde frisches MeOH (*p.a.* Merck, Art. 6009) und NaHCO₃ der Qualität *puriss. p.a.* Fluka Nr. 71628) ohne weitere Reinigung verwendet; wasserfreies NaOAc (*puriss. p.a.* Fluka Nr. 71180) wurde vor den Ansätzen durch Schmelzen zusätzlich entwässert. Säulenchromatographie an Kieselgel *HR* für Dünnschichtchromatographie (reinst nach Stahl; 10–40 µ; Merck, Art. 7744) unter N₂-Überdruck. Präp. DC kleiner Mengen an SiO₂-Alufohlen (Merck, Art. 5554). Anal. HPLC im Modus der 'nicht-wässrigen Kationenaustauscherchromatographie' [12] an Partisil 10-SCX (10 µ) mit Hexan-, CH₂Cl₂-, 2-Butanol-Gemischen; Säule 250 × 4,6 mm, UV-Detektion bei 270 nm. In Ergänzung zu [17] wurden ¹H-NMR-Spektren bei 400 MHz an einem

⁷⁾ Systematische Namen: (2'*S*,4b*S*,8*S*,8a*R*,9*S*,10*S*)-4b,5,6,7,8,8a,9,10-Octahydro-3,9,10-trihydroxy-8-hydroxymethyl-2-(2'-methoxypropyl)-4b,8-dimethylphenanthren-1,4-dion (**7a**), (2'*S*,4b*S*,8*S*,8a*R*,9*S*,10*S*)-4b,5,6,7,8,8a,9,10-Octahydro-3,9-dihydroxy-8-hydroxymethyl-10-methoxy-2-(2'-methoxypropyl)-4b,8-dimethylphenanthren-1,4-dion (**7b**), (2'*R*,4b*S*,8*S*,8a*R*,9*S*,10*S*)-4b,5,6,7,8,8a,9,10-Octahydro-3,9,10-trihydroxy-8-hydroxymethyl-2-(2'-methoxypropyl)-4b,8-dimethylphenanthren-1,4-dion (**8a**), (2'*R*,4b*S*,8*S*,8a*R*,9*S*,10*S*)-4b,5,6,7,8,8a,9,10-Octahydro-3,9-dihydroxy-8-hydroxymethyl-10-methoxy-2-(2'-methoxypropyl)-4b,8-dimethylphenanthren-1,4-dion (**8b**).

Bruker-AM-400-Spektrographen mit einem *Aspect-3000*-Computersystem (chemische Verschiebungen relativ zu CHCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7,24$ ppm) resp. (D_6)Aceton ($\delta_{\text{H}} = 2,04$ ppm) oder TMS ($= 0$ ppm) als internem Referenzsignal), CD-Spektren an einem *JASCO-J-500A*-Dichrographen, ausgerüstet mit einem *Epson-QX-10*-personal-computer'-System und CI-Massenspektren am *Varian MAT 112* (Trärgas Isobutan) aufgenommen.

1. *Diastereoisomere Spirocoleone 3-6*. Nach der Vorschrift in [11] wurde insgesamt 1 g Lanugon J (**3**) in 8 Ansätzen photoisomerisiert und mit präp. HPLC aufgetrennt. Ausbeuten: 178 mg (13*R*,15*R*)-Lanugon J (**4**), 57 mg (13*S*,15*S*)-Lanugon J (**5**) und 230 mg (13*R*,15*S*)-Lanugon J (**6**), entsprechend einer Totalausbeute von 47% bezogen auf eingesetztes natürliches **3**.

2. (16*S*)-*Royleanone 7a* und **7b**. Parallel wurden 46 mg **3** und 50 mg **4** bei RT. in je 40 ml mit NaHCO_3 ges. MeOH gelöst und ca. 15 h unter Ar gehalten. Die anfangs farblosen Lsg. verfärbten sich violett. Ansäuern mit 2*N* H_2SO_4 (Farbänderung nach gelb), Extraktion mit Et_2O , Neutralwaschen mit ges. NaCl -Lsg. und Trocknen i. HV. Nach DC (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 3:1) war die Produktverteilung bei beiden Ansätzen qualitativ gleich: einige Nebenprodukte, 2 gelbe Hauptkomponenten mit R_f 0,5 und 0,3. Diese färbten sich bereits beim Stehenlassen an der Luft langsam violett, und bei Bedampfen mit NH_3 trat augenblicklich die für Royleanone typische intensive Violettfröbung auf. Trennung der beiden Hauptprodukte je durch Säulenchromatographie an SiO_2 mit Hexan/Aceton 10:1, dann mit Hexan/Aceton 1:1, gab ausgehend von **3** aus der rascher laufenden gelben Zone 4,5 mg rohes **7b** und aus der polareren Zone 12 mg rohes **7a**. Der Ansatz ausgehend von **4** lieferte 3 mg **7b** und 17 mg **7a**. Die Rohprodukte wurden je separat durch DC mit a) Hexan/Aceton 1:1 und b) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 7:3 nachgereinigt: aus **3** 10 mg (23%) reines **7a** und 3 mg (7%) reines **7b**, aus **4** 14,3 mg (30%) reines **7a** und 2,4 mg (5%) reines **7b**. Die beiden Proben **7a** bzw. **7b** erwiesen sich nach HPLC (s. Fig. 1) sowie nach sämtlichen Spektraldaten als identisch.

Daten von 7a: Goldgelber Lack, UV/VIS (Et_2O): 271 (3,96), 400 (br., 2,78). CD (MeOH, $c = 0,042$ mg/ml, $d = 10$ mm): 229 (−0,9), 237 (−0,6), 247 (−0,9), 257 (+5,7), 370 (0), 440 (−0,4), 500 (0). IR (KBr): 3320, 2960, 2920, 2860, 1650, 1630, 1605, 1540, 1370, 1280, 1250, 1150, 1140, 1070, 1018, 988, 967, 882. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,11 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,14 (d, $^3J = 6,1$, $\text{CH}_3(17)$); 1,59 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 1,61 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,75 (qt, $^2J = ^3J(2\beta,1\alpha) = ^3J(2\beta,3\alpha) = 13,8$, $^3J(2\beta,1\beta) \approx ^3J(2\beta,3\beta) \approx 3,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$); 2,57 (A von ABMX_3 , $^2J = 13,8$, $^3J = 5,4$, $\text{H-C}(15)$); 2,61 (d br. t, $^2J = 12,8$, $^3J \approx 3$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,72 (B von ABMX_3 , $^2J = 13,8$, $^3J = 6,5$, $\text{H-C}(15)$); 3,35 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,36, 4,29 (AB, $^2J = 11$, $\text{CH}_2(19)$); 3,59 (M von ABMX_3 , sext.-ähnlich, Linienabstand ≈ 6 , $\text{H-C}(16)$); 4,30 (m, $w_{1/2} \approx 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 4,68 (d, $^3J = 1,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 8,22 (s, $\text{OH-C}(12)$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, (D_6)Aceton): 1,06 (d, $^3J = 6,3$, $\text{CH}_3(17)$); 1,08 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,62 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,74 (br. s, $w_{1/2} = 5$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 2,47 (A von ABMX_3 , $^2J = 13,1$, $^3J = 7,4$, $\text{H-C}(15)$); 2,64 (br., d, $^2J = 13$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,72 (B von ABMX_3 , $^2J = 13,1$, $^3J = 5,5$, $\text{H-C}(15)$); 3,29 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,29, 4,19 (AB, $^2J = 11,8$, $\text{CH}_2(19)$); 3,55 (M von ABMX_3 , q-ähnlich, Linienabstand ≈ 6 , $\text{H-C}(16)$); 4,23 (m, $w_{1/2} = 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 4,66 (d, $^3J = 2,2$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$). MS: 395 (39, $M^+ + \text{H}$), 379 (12, $M^+ - \text{CH}_3$), 378 (11), 377 (12, $M^+ + \text{H} - \text{H}_2\text{O}$), 361 (96, $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 359 (100, $M^+ + \text{H} - 2 \text{H}_2\text{O}$), 345 (5, $M^+ + \text{H} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$), 343 (8, $M^+ - \text{CH}_3 - 2 \text{H}_2\text{O}$), 329 (4, $M^+ - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 327 (8, 345 $- \text{H}_2\text{O}$), 311 (4, 329 $- \text{H}_2\text{O}$).

Daten von 7b: Goldgelbe, prismatische Spiesse aus Aceton/(i-Pr) $_2\text{O}$, Schmp. 187–189° (Zers.)⁸⁾. UV/VIS (Et_2O): 270 (3,98), 400 (br., 2,82). CD (MeOH, $c = 0,060$ mg/ml, $d = 10$ mm): 229 (−1,2), 251 (−5,1), 266 (0), 286 (+9,6), 360 (0), 430 (−0,8), 500 (0). IR (KBr): 3340, 3200, 2930, 1670, 1640, 1616, 1450, 1382, 1361, 1328, 1252, 1233, 1161, 1129, 1082, 1022, 959, 907. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,10 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,14 (d, $^3J = 6,2$, $\text{CH}_3(17)$); 1,59 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,64 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 1,74 (qt, $^2J = ^3J(2\beta,1\alpha) = ^3J(3\beta,3\alpha) = 13,8$, $^3J(2\beta,1\beta) \approx 3,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$); 2,62 (br. d, $^2J = 13$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,63 (A von ABMX_3 , $^2J = 13,7$, $^3J = 5,3$, $\text{H-C}(15)$); 2,69 (B von ABMX_3 , $^2J = 13,7$, $^3J = 6,7$, $\text{H-C}(15)$); 3,35 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,38, 4,30 (AB, $^2J = 10,9$, $\text{CH}_2(19)$); 3,52 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(7)$); 3,60 (M von ABMX_3 , sext.-ähnlich, Linienabstand = 6,2, $\text{H-C}(16)$); 4,27 (d, $^3J = 2,2$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 4,32 (m, $w_{1/2} = 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 8,22 (s, $\text{OH-C}(12)$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, (D_6)Aceton): 1,08 (d, $^3J = 6$, $\text{CH}_3(17)$); 1,09 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,61 (s, $\text{CH}_3(20)$); 2,47 (A von ABMX_3 , $^2J = 12,5$, $^3J = 7,4$, $\text{H-C}(15)$); 2,64 (br. d, $^2J = 13$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,73 (B von ABMX_3 , $^2J = 12,5$, $^3J = 5,5$, $\text{H-C}(15)$); 3,30 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,34, 4,23 (AB, $^2J = 12$, $\text{CH}_2(19)$); 3,46 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(7)$); 3,59 (M von ABMX_3 , m, $\text{H-C}(16)$); 4,20 (d, $^3J = 1,8$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 4,31 (m, $w_{1/2} = 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$). MS: 409 (30, $M^+ + \text{H}$), 391 (2, $M^+ + \text{H} - \text{H}_2\text{O}$), 379 (4, $M^+ + \text{H} - 2 \text{H}_2\text{O}$), 377 (5, $M^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 359 (100, $M^+ + \text{H} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$), 343 (3, $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CH}_3$), 327 (9, 359 $- \text{CH}_3\text{OH}$), 325 (9, 343 $- \text{H}_2\text{O}$), 323 (6, 359 $- 2 \text{H}_2\text{O}$), 311 (5, 329 $- \text{H}_2\text{O}$).

3. (16*R*)-*Royleanone 8a* und **8b**. Analog zu Exper. 2 wurden parallel 20 mg **5** (gelöst in 15 ml) und 76 mg **6** (gelöst in 60 ml mit NaHCO_3 ges. MeOH) umgesetzt, aufgearbeitet und chromatographisch gereinigt. Reinausbeuten: 4,2 mg (22%) **8a** und 4,8 mg (25%) **8b** aus **5**; 16,1 mg (23%) **8a** und 14,9 mg (20%) **8b** aus **6**. Die beiden Proben

⁸⁾ Vgl. den tieferen Wert in [8].

8a bzw. **8b** erwiesen sich nach HPLC (s. Fig. 1) und nach sämtlichen Spektraldaten als identisch; sie unterschieden sich jedoch von den Verbindungen **7a** und **7b**.

Daten von 8a: Goldgelber Lack. UV/VIS (Et_2O): 271 (3,94), 400 (br., 2,76). CD (MeOH , $c = 0,039$ mg/ml, $d = 10$ mm): 228 (−1,4), 234 (−1,1), 246 (−2,0), 260 (0), 282 (+6,3), 360 (0), 440 (−0,7), 500 (0). IR (KBr): 3320, 2960, 2915, 2860, 1650, 1630, 1605, 1450, 1370, 1335, 1280, 1250, 1220, 1195, 1160, 1140, 1082, 1015, 984, 975. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,11 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,16 (d, $^3J = 6,0$, $\text{CH}_3(17)$); 1,59 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 1,61 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,75 (qt, $^2J = ^3J(2\beta, 1\alpha) = ^3J(2\beta, 3\alpha) = 13,7$, $^3J(2\beta, 1\beta) \approx ^3J(2\beta, 3\beta) \approx 3,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$); 2,59 (A von ABMX_3 , $^2J = 13,8$, $^3J = 4,9$, $\text{H-C}(15)$); 2,61 (d br. t, $^2J = 13$, $^3J \approx 3,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,67 (B von ABMX_3 , $^2J = 13,8$, $^3J = 6,9$, $\text{H-C}(15)$); 3,34 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,36, 4,29 (AB, $^2J = 11$, $\text{CH}_2(19)$); 3,58 (M von ABMX_3 , sext.-d-ähnlich, Linienabstände = 1,5 und 5, $\text{H-C}(16)$); 4,30 (m $w_{1/2} = 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 4,67 (d, $^3J = 1,5$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 8,22 (br. s, $\text{OH-C}(12)$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, (D_6)Aceton): 1,06 (d, $^3J = 6,2$, $\text{CH}_3(17)$); 1,08 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,62 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,73 (br. s, $w_{1/2} = 5$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 2,43 (A von ABMX_3 , $^2J = 12,7$, $^3J = 7,5$, $\text{H-C}(15)$); 2,64 (br. d, $^2J = 13,4$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,77 (B von ABMX_3 , $^2J = 12,7$, $^3J = 5,4$, $\text{H-C}(15)$); 3,29 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,32, 4,23 (AB, $^2J = 11,8$, $\text{CH}_2(19)$); 3,56 (M von ABMX_3 , m, $\text{H-C}(16)$); 4,22 (t-artiges m, $w_{1/2} = 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 4,67 (d, $^3J = 2,2$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$). MS: 395 (100, $\text{M}^+ + \text{H}$), 377 (63, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{H}_2\text{O}$), 363 (52, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{CH}_3\text{OH}$), 361 (44, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 359 (37, $\text{M}^+ + \text{H} - 2 \text{H}_2\text{O}$), 345 (48, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$), 329 (27, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CH}_3$), 327 (33, $345 - \text{H}_2\text{O}$), 319 (90), 301 (90, $319 - \text{H}_2\text{O}$).

Daten von 8b: Goldgelbe Prismen aus Aceton/(i-Pr) $_2\text{O}$ /Hexan, Schmp. 191–193°. UV/VIS (Et_2O): 270 (3,98), 400 (br., 2,79). CD (MeOH , $c = 0,053$ mg/ml, $d = 10$ mm): 224 (−1,5), 251 (−2,6), 265 (0), 286 (+7,0), 360 (0), 430 (−0,3), 500 (0). IR (KBr): 3320, 2920, 2860, 1655, 1635, 1608, 1445, 1375, 1360, 1320, 1245, 1223, 1190, 1145, 1082, 1015, 952, 895. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,09 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,15 (d, $^3J = 6,0$, $\text{CH}_3(17)$); 1,59 (s, $\text{CH}_3(20)$); 1,64 (br. s, $w_{1/2} = 4$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(5)$); 1,74 (qt, $^2J = ^3J(2\beta, 1\alpha) = ^3J(2\beta, 3\alpha) = 13,8$, $^3J(2\beta, 1\beta) \approx ^3J(2\beta, 3\beta) \approx 3,6$, $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$); 2,59 (A von ABMX_3 , $^2J = 13,7$, $^3J = 5,1$, $\text{H-C}(15)$); 2,62 (br. d, $^2J = 13$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,71 (B von ABMX_3 , $^2J = 13,7$, $^3J = 6,9$, $\text{H-C}(15)$); 3,34 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,37, 4,29 (AB, $^2J = 10,9$, $\text{CH}_2(19)$); 3,52 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(7)$); 3,58 (M von ABMX_3 , sext.-ähnlich, Linienabstand ≈ 6 , $\text{H-C}(16)$); 4,26 (d, $^3J = 2,2$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 4,32 (m, $w_{1/2} \approx 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$); 8,09 (br. s, $\text{OH-C}(12)$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, (D_6)Aceton): 1,07 (d, $^3J = 6,1$, $\text{CH}_3(17)$); 1,09 (s, $\text{CH}_3(18)$); 1,61 (s, $\text{CH}_3(20)$); 2,44 (A von ABMX_3 , $^2J = 12,9$, $^3J = 7,5$, $\text{H-C}(15)$); 2,63 (br. d, $^2J = 13$, $\text{H}_\beta\text{-C}(1)$); 2,79 (B von ABMX_3 , $^2J = 12,9$, $^3J = 5,5$, $\text{H-C}(15)$); 3,29 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(16)$); 3,34, 4,23 (AB, $^2J = 12$, $\text{CH}_2(19)$); 3,46 (s, $\text{CH}_3\text{O-C}(7)$); 3,59 (M von ABMX_3 , m, $\text{H-C}(16)$); 4,20 (d, $^3J = 1,8$, $\text{H}_\beta\text{-C}(7)$); 4,31 (m, $w_{1/2} = 6$, $\text{H}_\alpha\text{-C}(6)$). MS: 409 (35, $\text{M}^+ + \text{H}$), 391 (8, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{H}_2\text{O}$), 379 (6, $\text{M}^+ + \text{H} - 2 \text{CH}_3$), 378 (9, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$), 377 (7, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 359 (100, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$), 343 (5, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CH}_3$), 327 (11, $359 - \text{CH}_3\text{OH}$), 325 (12, $343 - \text{H}_2\text{O}$), 323 (9, $359 - 2 \text{H}_2\text{O}$), 311 (8, $329 - \text{H}_2\text{O}$).

4. Weitere Solvolysversuche. 4.1. Mit MeOH ohne Zusatz von Base. Umsatz von 10 mg **3** analog zu [8] in 8 ml MeOH . Aufarbeitung nach 48 h und Auftrennung mit DC wie in Exper. 2 gab im Unterschied zu [8] nur 1,2 mg (12%) **7b** und 7,9 mg (79%) unverändertes **3**. Die Diastereoisomeren **4** **6** reagierten unter diesen Bedingungen nicht.

4.2. Mit $\text{MeOH}/\text{Na-Acetat}$. Es wurden je 20 mg **3**, **4** und **6**⁹⁾ in je 15 ml mit H_2O -freiem NaOAc gesättigtem MeOH gelöst und analog zu Exper. 2 reagieren gelassen. Von den 3 Ansätzen konnten nur aus demjenigen mit Edukt **3** die beiden Royleanone **7b** (13 mg, 69%) und **7b** (1,7 mg, 9%) isoliert werden. Aus **4** wurden 2,1 mg (11%) **7a** und aus **6** 2,1 mg (11%) **8a** erhalten. Hauptprodukte der beiden letzteren Ansätze waren die entsprechenden (13*R*,15*R*)- bzw. (13*R*,15*S*)-7,19-Bis-*O*-desformylspirocoleone (35%)¹⁰⁾. Die so erhaltenen **7a**, **7b** und **8a** erwiesen sich nach HPLC (s. Fig. 1) und $^1\text{H-NMR}$ als mit den in den Exper. 2 und 3 beschriebenen Verbindungen identisch.

4.3. Mit $\text{N,N-Dimethylformamid}/\text{Na-Acetat}$ und $\text{THF}/\text{Na-Acetat}$. Je 5 mg **3**, gelöst in 5 ml mit H_2O -freiem NaOAc gesättigtem $\text{N,N-Dimethylformamid}$ resp. THF , wurden wie in Exper. 2 umgesetzt. Nach Aufarbeitung der bräunlichen Lsg. zeigte das DC mindestens 8 Produkte, wobei keines mit NH_3 -Dampf eine Farbreaktion ergab. Royleanone sind somit nicht entstanden.

⁹⁾ Da das Diastereoisomer **5** bei den Photoisomerisierungen (s. Exper. 1) nur in relativ geringer Menge entsteht, wurde **5** nur unter optimalen Bedingungen umgesetzt (s. Exper. 3).

¹⁰⁾ Auf diese Verbindungen wird später in einem anderen Zusammenhang eingegangen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Buss, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1984.
- [2] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1994.
- [3] P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1129.
- [4] A. H.-J. Wang, I. C. Paul, R. Zelnik, K. Mizuta, D. Lavie, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 598; M. Moir, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2539.
- [5] C. H. Eugster, *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* **1975**, *88*, 141; in 'Pigments in Plants', Ed. F.-C. Czygan, G. Fischer Verlag, Stuttgart, 1980, S. 149ff.
- [6] C. H. Eugster, *Rad. Jugosl. Akad. Znan. Umjet.* **1983**, *398*, 29; P. Rüedi, J. M. Schmid, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2181.
- [7] K. Grob, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 871.
- [8] J. M. Schmid, M. Uchida, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2164.
- [9] F. Matloubi-Moghadam, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 209.
- [10] J. M. Schmid, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2136.
- [11] P. Rüedi, J. M. Schmid, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 429.
- [12] P. Rüedi, *HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1985**, *8*, 256.
- [13] T. Miyase, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2770 und dort zit. Lit.
- [14] G. M. Sheldrick, 'SHELXTL, an Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data', Universität Göttingen, BRD, Version 4.1 (1983).
- [15] H. Meier, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 630.
- [16] O. E. Edwards, G. Feniak, M. Los, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1540.
- [17] P. Rüedi, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1116.