

PHOTODIMERISATIONSPRODUKTE VON STYRYL- α -PYRONEN DES YANGONIN-TYPS

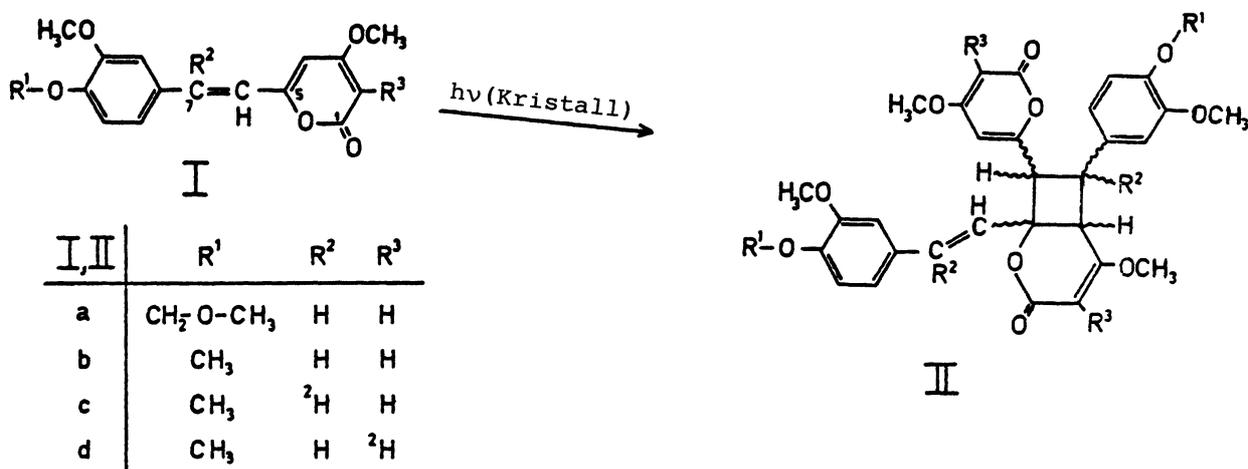
Hans ACHENBACH*, Egmont SCHALLER und Walter REGEL

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, 7800 Freiburg, Fed.Rep.Germany

The photoinduced dimerization of the crystalline yangonin-type pyrones Ia and Ib was studied using ^2H -labelled compounds. ^1H -nmr of the dimerization products revealed their structures to be IIa and IIb respectively.

Im Zuge der Synthese neuer Kawa-Lactone¹⁾ hatten wir gefunden, daß kristallines 5-Hydroxy-3-methoxy-7-(3-methoxy-4-methoxymethoxy-phenyl)-2.4.6-heptatriensäure- δ -lacton (Ia)²⁾ durch Bestrahlung dimerisiert wird³⁾.

Weitere Untersuchungen am Dimeren unter Einsatz deuterierter Vorstufen veranlassen uns zu einer Revision der bisher angenommenen Struktur und legen Formel II fest^{3a)}:

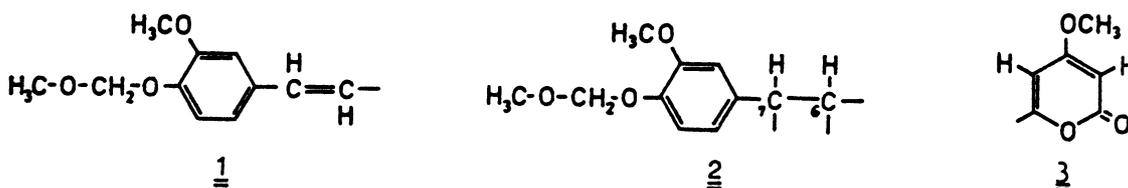


Die leichte und quantitative thermische Rückreaktion IIa \rightarrow Ia (135 $^{\circ}$ /6h in Xylol) ist nur verständlich, wenn die Lacton-Gruppierungen im Zuge der Dimerisierung intakt bleiben. Eine Beteiligung von Carbonyl-Bindungen an der Dimerisierung wird durch das IR-Spektrum ($\nu_{\text{C=O}}$ 1725 und 1685 cm^{-1}) und auch durch das ^{13}C -NMR-Spek-

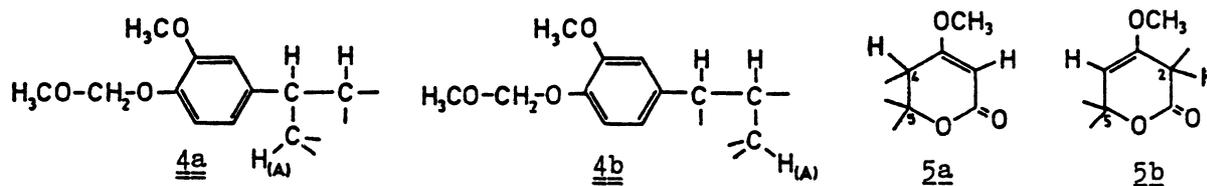
trum von IIa ausgeschlossen, das bei tiefstem Feld die Signale von zwei Carbonyl-Kohlenstoffatomen aufweist.

Wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IIa zeigt, sind die substituierten Benzolringe aus beiden Monomeren unverändert vorhanden. Man erkennt noch zwei weitere Methoxygruppen (aus den Lactonringen) und die Signale von insgesamt 5 olefinischen Protonen mit folgenden Aufspaltungsmustern: Ein AB-System bei δ 6.99 (1H, $J_{\text{AB}} = 16\text{Hz}$) und δ 6.53 (1H, $J_{\text{AB}} = 16\text{Hz}$), ein weiteres AB-System bei δ 5.96 (1H, $J_{\text{AB}} = 2\text{Hz}$) und δ 5.32 (1H, $J_{\text{AB}} = 2\text{Hz}$) sowie ein Signal bei δ 5.33 (1H, s).

Diese Daten legen die Strukturelemente 1 bis 3 in IIa fest:



Aus drei in Ia olefinischen Protonen (unter Beteiligung von H-6 und H-7) muß im Dimeren ein System von drei vicinalen Methin-Protonen entstanden sein (Abb.1: IIa), so daß 2 zur Teilstruktur 4a (oder 4b) erweitert werden kann:



Aufgrund einer Analyse des Elektronenspektrums (λ_{max} 261nm) ist in IIa eine weitere C-C-Doppelbindung in Konjugation zu 1 auszuschließen. Das Strukturelement 1 muß daher mit dem zweiten Lactonring 5 kombiniert werden, dessen 4.5-Doppelbindung aufgehoben ist. Mit dieser Forderung stimmt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von IIa überein, das für beide Lactonringe nur 3 Signale zeigt, die der Gruppierung $-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ zugeordnet werden können, woraus sich für den zweiten Lactonring das Strukturelement 5a (oder 5b) ergibt.

In IIa müssen somit aus einer der monomeren Komponenten die Strukturelemente 1 + 5a (oder 5b) hervorgegangen und über die Kohlenstoffatome C-5 und C-4 (oder C-2) an der Dimerisierung beteiligt sein, während die andere monomere Komponente die Strukturelemente 2 + 3 liefert, die über die Kohlenstoffatome C-6 und C-7 an der Dimerisierung teilnehmen. H_(A) in Teilstruktur 4a (bzw. 4b) ist mit dem nichtolefinischen Proton in 5a (bzw. 5b) identisch.

Bei der katalytischen Hydrierung von IIa in MeOH (Spuren Eisessig; Pd/C 10%; 3h; 25°C) kommt es partiell zur Hydrogenolyse der Methoxymethoxy-Schutzgruppen und es fällt bei der chromatographischen Trennung in 25%iger Ausbeute auch die Dihydroxy-dihydro-Verbindung (MG 550) an, deren Dimethylether mit Dihydro-IIb (MG 578; FP 220/2°C) identisch ist.

IIb erhält man durch strahleninduzierte Dimerisierung von kristallinem 11-Methoxy-yangonin (Ib)⁴.

Die angegebene Formel wird bestätigt durch die Dimerisierung der spezifisch deuterierten 11-Methoxy-yangonine Ic und Id zu den entsprechenden Dimeren IIc und IIId, deren ¹H-NMR-Spektren studiert wurden:

Die im Zuge der Dimerisierung (in IIa bis IIId) entstandenen Systeme der drei vicinalen Methin-Protonen sind in Abb.1 dargestellt.

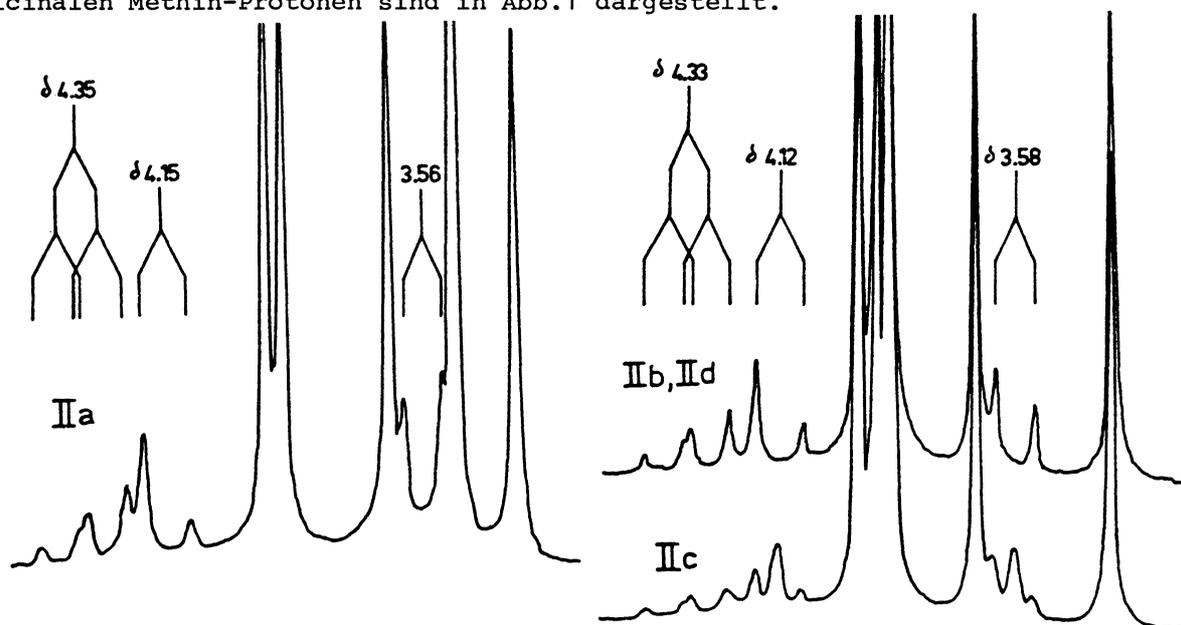


Abb.1: ¹H-NMR-Spektren der Dimeren IIa, IIb, IIc und IIId im Bereich von δ 3.3 bis 4.5 (100 MHz; CDCl₃-Lösung)

Wie Abb.1, IIc, zeigt, muß das mittelständige Proton dieses Systems aus Position 7 in einer monomeren Komponente stammen und daher dem benzyllischen Proton in Strukturelement 2 zugeordnet werden, was nur mit der erweiterten Teilstruktur 4a in Übereinstimmung ist. Eine Deuterierung am C-2 führt demgegenüber zu keiner Veränderung im dargestellten Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (Abb.1, IIId), so daß eine Beteiligung von C-2 an der Dimerisierungsreaktion und damit das Strukturelement 5b ausgeschlossen wird.

Ic (Deuteriumgehalt: 65% spez. an C-7) erhielten wir durch Kondensation von Veratrumaldehyd- $[\alpha\text{-}^2\text{H}]$ (nach ⁵⁾) mit Methyltriacetsäurelacton⁶⁾.

Zur Synthese von Id wurde Triacetsäurelacton mehrmals aus $^2\text{H}_2\text{O}$ umkristallisiert und mit Dimethylsulfat (abs. Dioxan/ K_2CO_3) zu Methyltriacetsäurelacton- $[\text{2-}^2\text{H}]$ (Deuteriumgehalt: 95% spez. an C-2) verethert. Wegen der Gefahr des Deuteriumrücktauses unter basischen Bedingungen wurde die Kondensation mit Veratrumaldehyd im Bombenrohr durchgeführt in Anlehnung an ⁷⁾. Die Bedingungen wurden in Hinblick auf Ausbeute, Deuteriumgehalt und Spezifität der Markierung optimiert. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgte über Sephadex LH20 ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$) und Al_2O_3 (Woelm neutral II - Ether/ CH_2Cl_2 :90/10). Man erhielt aus 825 mg Methyltriacetsäurelacton- $[\text{2-}^2\text{H}]$, 1.03 g Veratrumaldehyd und 850 mg Natriumacetat im Quarzrohr (5h/ 190°C) 60 mg Id (FP 163°C ; Deuteriumgehalt: 40% spez. an C-2 Anteil an höher-deuterierten Spezies < 3%).

Zur Dimerisierung wurden die zerkleinerten Kristalle mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Hanau NN 30/89) aus 30 cm Entfernung bestrahlt (15h). Das weitgehend entfärbte Produkt wurde mehrmals mit der 20fachen Menge Methanol extrahiert. Aus den Methanolextrakten erhielt man die Dimeren (IIb - IID) in farblosen Kristallen (FP 196°C).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1) H.Achenbach, W.Karl und W.Regel, Chem.Ber. 105, 2182 (1972);
H.Achenbach und W.Theobald, Chem.Ber. 107, 735 (1974).
- 2) R.Hänsel, H.Sauer und H.Rimpler, Arch.Pharmaz. 299, 507 (1966).
- 3) H.Achenbach, W.Karl und E.Schaller, Angew.Chem. 84, 479 (1972); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 11, 434 (1972); 3a) Houben-Weyl Bd. IV/5 S.333 (1975).
- 4) K.D.Bartle, R.L.Edwards, D.W.Jones und I.Mir, J.Chem.Soc. C 1967, 413.
- 5) T.Hase, Acta Chem.Scand. 24, 2263 (1970).
- 6) J.D.Bu'Lock und H.G.Smith, J.Chem.Soc. 1960, 502.
- 7) A.M.Bittencourt, O.R.Gottlieb, W.B.Mors, M.Taveira Magalhães, S.Mageswaran, W.D.Ollis und I.O.Sutherland, Tetrahedron 27, 1043 (1971).

(Eingegangen am 29. März, 1982)