

17. Autumnariol und Autumnariniol, zwei neue Dibenzo- α -pyrone aus *Eucomis autumnalis* Graeb. Nachweis einer Fernkopplung über sechs Bindungen in den magnetischen Protonenresonanz-Spektren

von W. T. L. Sidwell¹⁾, H. Fritz²⁾ und Ch. Tamm¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Basel
und

Forschungslaboratorien der CIBA-GEIGY AG, Basel

(27. XI. 70)

Summary. From bulbs of *Eucomis autumnalis* Graeb (*Liliaceae*) autumnariol (**1**) and autumnariniol (**4**), two new substituted dibenzo- α -pyrones have been isolated. Their structures have been determined mainly using spectroscopic techniques. In the NMR. spectra of **1** and **4** and related model compounds an unusual long-range coupling over six bonds has been demonstrated.

Kürzlich berichteten wir über die Isolierung und Strukturaufklärung von mehreren krist. Substanzen aus den Zwiebeln von *Eucomis autumnalis* Graeb (*Liliaceae*), die der neuen Klasse der Homoisoflavone angehören [1]. Nach chromatographischer Auftrennung der nach Alkoholextraktion gewonnenen Rohextrakte konnten wir in relativ geringer Menge zwei zusätzliche, bisher unbekannt Verbindungen, die wir Autumnariol und Autumnariniol nennen, isolieren; das Hauptprodukt war das schwächer polare Autumnariniol und das Nebenprodukt das polare Autumnariol. Auf Grund der folgenden Befunde erteilen wir Autumnariol die Strukturformel **1** und Autumnariniol die Konstitution **4**. Es liegen somit substituierte Dibenzo- α -pyrone vor.

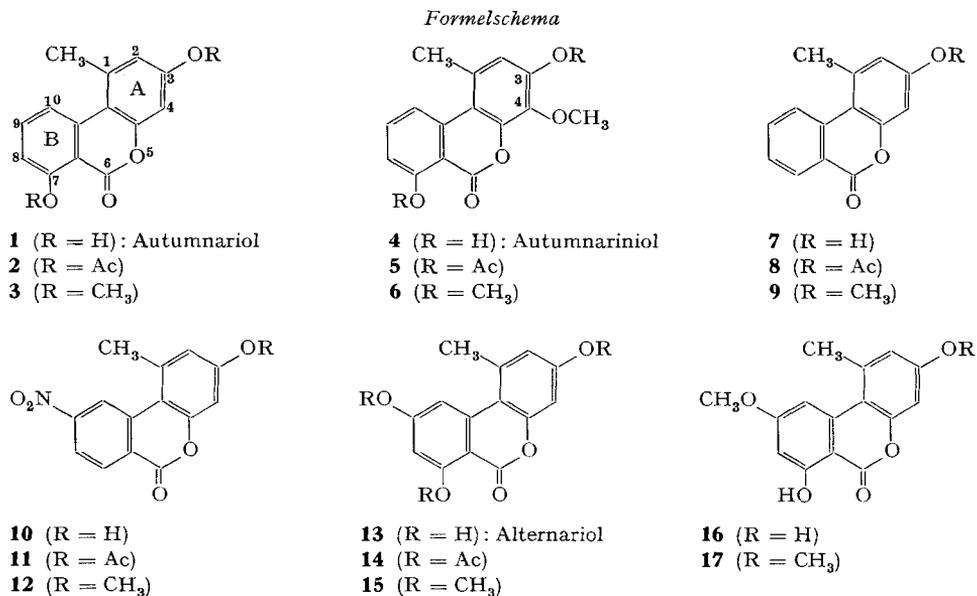
Autumnariol (**1**) kristallisiert aus Aceton in Nadeln, welche ohne zu schmelzen bei 240–258° sublimieren. Die optisch inaktive Verbindung besitzt nach den Elementaranalysen und dem hochaufgelösten Massenspektrum (Molekel-Ion bei m/e 242,0597) die Formel $C_{14}H_{10}O_4$. Ihr IR.-Spektrum (KBr, Fig. 1) zeigt u. a. Banden bei 1652 und 3320 cm^{-1} für Carbonyl- bzw. OH-Streckschwingungen. Im NMR.-Spektrum in $(CD_3)_2SO$ werden zwei Singulette bei $\delta = 10,19$ und 11,56 ppm für je eine phenolische Hydroxylgruppe beobachtet. Methylierung von **1** mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat ergab den Dimethyläther **3**, Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin das Di-O-acetyl-autumnariol (**2**). In den IR.-Spektren dieser Derivate ist die C=O Bande nach 1725 bzw. 1735 cm^{-1} verschoben. Diese Verschiebung sowie die Lage eines der NMR.-Signale bei tiefem Feld zeigen, dass eine der OH-Gruppen mit der Carbonylgruppe chelatisiert ist. Weiterhin gab Autumnariol eine positive *Gibb's* Reaktion, die nur auftritt, wenn in *para*-Stellung zu einer phenolischen Hydroxylgruppe kein Substituent vorhanden ist [2].

Im NMR.-Spektrum von **1** treten neben einem breiten Singulett für eine aromatisch gebundene Methylgruppe bei $\delta = 2,70$ ein *AB*-Spektrum für 2 *meta*-ständige und ein *ABX*-Spektrum für 3 vicinale aromatische Protonen auf (δ -Werte siehe experimenteller Teil). Nach diesen Befunden muss es sich bei **1** um eine Verbindung handeln,

¹⁾ Institut für Organische Chemie der Universität Basel.

²⁾ Forschungslaboratorien der CIBA-GEIGY AG, Basel.

in der ein 1,2,3-trisubstituierter und ein 1,2,3,5-tetrasubstituierter Benzolring zu einem tricyclischen System verbunden sind, wofür nur noch ein Ringsystem vom Xanthontyp oder ein Dibenzo- α -pyron in Frage kommen. Das Vorliegen eines Xanths ist hauptsächlich nach der Lage der C=O-Absorptionen in den IR.-Spektren



Ac = CH₃CO

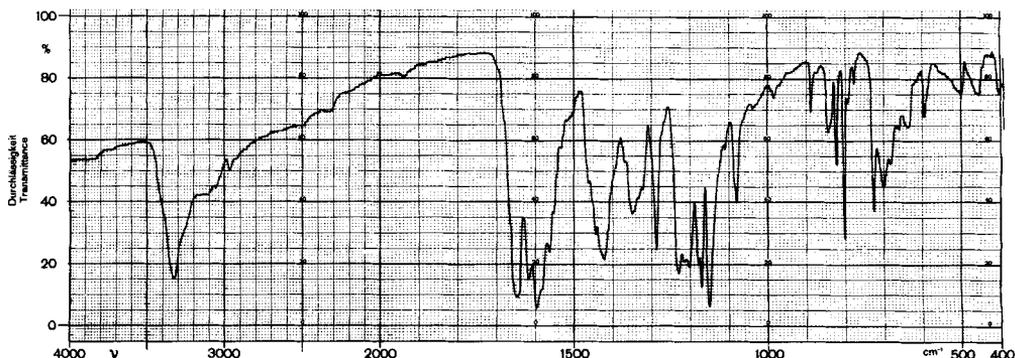


Fig. 1. IR.-Spektrum von Autumnariol (1) (KBr-Tablette)

von **1**, **2** und **3** auszuschliessen [3]. Dagegen spricht für das Vorliegen eines Dibenzo- α -pyrons neben der für α -Pyrone typischen C=O Absorption in **2** und **3** (vgl. [4]) auch noch das UV.-Spektrum des Di-O-acetyl-autumnariols (**2**), das weitgehend demjenigen von 3-Acetoxy-1-methyl-6-dibenzopyron (**8**) entspricht.

Die Stellung der drei Substituenten im Ringgerüst folgt aus den magnetischen Protonenresonanz-Untersuchungen am Diacetylderivat **2**. Die Signale der aromati-

schen Protonen von **2** sind in Fig. 2a dargestellt; daneben treten im Spektrum noch 3 Signale für je 3 Protonen auf: zwei Singulette bei $\delta = 2,26$ und $2,37$ für die Acetylgruppen, und bei $\delta = 2,76$ ein breites Singulett (Halbwertsbreite $W_{1/2} = 1,8$ Hz) für die Aryl-Methylgruppe.

Die aromatischen Protonen (Fig. 2a) zeigen ein *AMX*-Spektrum ($\delta_A = 7,15$; $\delta_M = 7,73$; $\delta_X = 8,12$; $J_{AM} \simeq J_{MX} \simeq 8$ Hz; $J_{AX} \simeq 1$ Hz) für drei vicinale Protonen. Auf Grund der chemischen Verschiebungen müssen diese Signale den Protonen in Ring B zugeordnet werden; das Signal bei $8,12$ ppm entspricht dabei dem Proton an

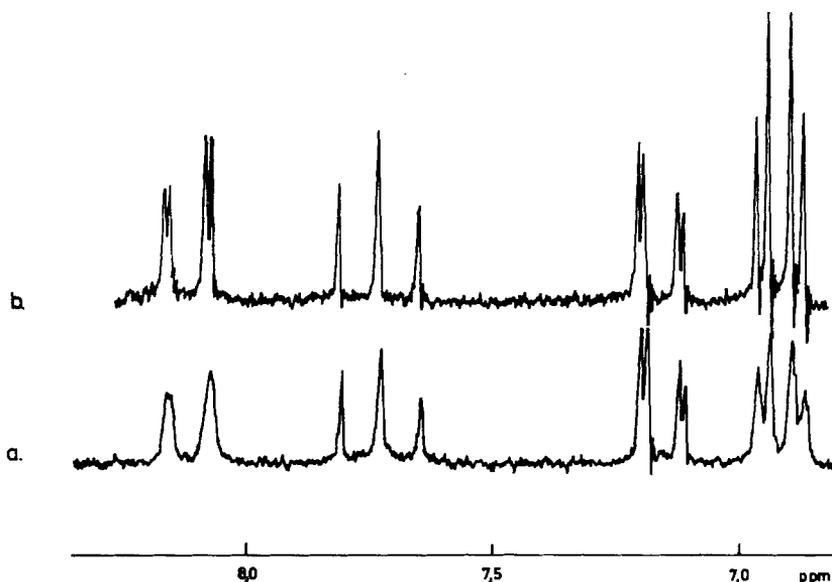


Fig. 2. 100-MHz-NMR-Spektrum der aromatischen Protonen von Di-O-acetyl-autumnariol (**2**) (Lösung in CDCl_3)

- a) Einfachresonanz-Spektrum
b) Doppelresonanz-Spektrum bei Einstrahlung auf das Signal der Aryl-Methylgruppe

C-10, das durch den zweiten aromatischen Ring entschirmt wird. Das weiterhin auftretende *AB*-Spektrum ($\delta_A = 6,87$; $\delta_B = 6,95$; $J_{AB} = 2,5$ Hz) entspricht demnach zwei *meta*-ständigen Protonen im Ring A, die sich an C-2 und C-4 befinden müssen (Stellung an C-1 für eines der Protonen schliessen wir aus, da ein solches Proton analog dem an C-10 stärker entschirmt sein müsste). Die aus diesen Befunden folgende Stellung der Methylgruppe in Ring A wird durch ein Doppelresonanz-Experiment bestätigt: Einstrahlung auf das Signal bei $\delta = 2,76$ führt zu einer Verschärfung der Signale des *AB*-Spektrums (Fig. 2b) durch Aufhebung der wohlbekannten benzyli-schen Kopplung (vgl. [5]). Die Kopplungskonstanten können aus der Breite der beteiligten Signale zu ca. $0,5$ – $0,7$ Hz geschätzt werden. Daneben verschärft sich auch das im Einfachresonanz-Spektrum (Fig. 2a) verbreiterte Signal für das Proton an C-10 ($\delta = 8,12$ ppm), was ebenfalls auf Kopplung mit der Methylgruppe ($J \simeq 0,5$ Hz) hindeutet.

Dieser an sich ungewöhnliche Befund kann am ehesten verstanden werden, wenn man annimmt, dass sich die Methylgruppe an C-1 befindet und über 6 Bindungen mit dem Proton an C-10 koppelt.

Einen eindeutigen Beweis für die 1-Stellung der Methylgruppe, für die auch biogenetische Gründe sprechen, erbrachte die Messung des nuclearen *Overhauser*-Effektes (NOE.) [6]. Bei Einstrahlung auf das Signal der aromatischen Methylgruppe ($\delta = 2,76$ ppm) in **2** wurde für das Proton an C-10 ($\delta = 8,12$ ppm) eine Intensitätserhöhung von 40% gemessen, was nur bei 1-Stellung der Methylgruppe möglich ist (vgl. [7]). Die gleichzeitig beobachtete Intensitätserhöhung von 33% für das Signal bei 6,87 ppm erlaubt, dieses dem Proton an C-2 zuzuordnen (Ergebnisse für **2** und weitere Verbindungen siehe Tabelle).

Das für *Autumnariol* und seine Derivate beschriebene NMR.-spektroskopische Verhalten konnte auch bei einigen relativ leicht zugänglichen Modellverbindungen beobachtet werden.

Dazu dienten 3-Hydroxy-1-methyl-6-dibenzopyron (**7**) und dessen Acetyl-derivat **8**, welche wir nach *Adams et al.* [8] durch Umsetzung von Orcin mit 2-Brombenzoesäure herstellten, sowie die entsprechenden 9-Nitro-Derivate **10** und **11**. Die letzteren Verbindungen bereiteten wir durch analoge Reaktion von Orcin mit 2-Brom-4-nitrobenzoesäure. Methylierung von **7** und **10** mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat ergab die entsprechenden Methyläther **9** und **12**. Für den spektroskopischen Vergleich diente ferner *Alternariol* (**13**), ein Metabolit von *Alternaria tenuis* Auct. [9], und dessen Derivate **14–17**³⁾.

Relative Intensitätserhöhung der Protonenresonanz-Signale in Prozent nach Einstrahlung bei der Frequenz der 1-Methylgruppe^{a)}

Substanz	Proton an					
	C-2	C-4	C-7	C-8	C-9	C-10
2	33	0		0	0	40
5	20			0	0	26
8	25	0	0	0	0	35
10	33	8	0	0		34
11		46 ^{b)}	0	0		36
13		42 ^{b)}		0		26
16		23 ^{b)}		0		23

^{a)} Bezogen auf Intensität der beobachtbaren Signale an C-7, C-8 und C-9. Die Standardabweichung der angegebenen Werte beträgt ca. 5 (meist aus 10 Messungen ermittelt).

^{b)} Wegen der geringen chemischen Verschiebung zwischen den Protonen an C-2 und C-4 wurden die Signale für diese Protonen gemeinsam integriert; die angegebene Erhöhung ist auf ein Proton bezogen.

Die Spektren aller Modellverbindungen stimmten in Bezug auf die Resonanzen der Protonen im Ring A sehr gut mit denen von *Autumnariol* bzw. seiner Derivate überein. Ebenso wurde das Signal für das Proton an C-10 jeweils bei tiefem Feld beobachtet. In allen Verbindungen trat neben benzylicher Kopplung zwischen den Protonen an C-2 und C-4 und der 1-Methylgruppe auch die Fernkopplung über

³⁾ Wir danken Herrn Dr. G. G. *Freeman*, National Vegetable Research Station, Wellesbourne, Warwick/England, bestens für die Überlassung dieser Vergleichssubstanzen.

6 Bindungen zwischen dieser Gruppe und dem Proton an C-10 auf, wie durch Doppelresonanzversuche erwiesen wurde. Ebenso ergab die Messung des NOE. an geeigneten Derivaten die erwartete Intensitätserhöhung für das Proton an C-10 (Resultate siehe Tabelle).

Auf Grund der geschilderten chemischen und spektroskopischen Befunde erachten wir Struktur **1** für Autumnariol als gesichert.

Autumnariniol (**4**) kristallisiert aus Dichlormethan in Nadeln vom Smp. 176–179°. Diese wie Autumnariol (**1**) optisch inaktive Verbindung besitzt nach den Elementaranalysen und dem hochaufgelösten Massenspektrum (Molekel-Ion bei m/e 272,0686) die Formel $C_{15}H_{12}O_5$. Autumnariniol lieferte mit Acetanhydrid-Pyridin das Di-O-acetylderivat **5** und nach Methylierung mit Dimethylsulfat-Kaliumcarbonat das Di-O-methylderivat **6**.

Das IR.-Spektrum von **4** (KBr, Fig. 3) zeigt eine Carbonylbande bei 1667 cm^{-1} , die in den Spektren von **5** und **6** nach 1737 cm^{-1} verschoben ist. Im NMR.-Spektrum (CDCl_3) von **4** tritt u. a. ein Singulett bei $\delta = 11,61$ für ein phenolisches Proton auf. Diese Befunde deuten auch hier auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen einer phenolischen Hydroxylgruppe und der Carbonylgruppe eines Dibenzo- α -pyron-Systems. Das NMR.-Spektrum des Diacetats **5** (in CDCl_3) zeigt neben Singulett für zwei Acetylgruppen ($\delta = 2,30$ und $2,38$) und eine Aryl-Methylgruppe ($\delta = 2,71$, Halbwertsbreite 1,5 Hz) ein weiteres 3-Protonen-Singulett bei $\delta = 3,88$ für eine Methoxygruppe. Signale für aromatische Protonen treten auf als *AMX*-System mit sehr ähnlichen Parametern wie in **2** ($\delta_A = 7,15$; $\delta_M = 7,72$; $\delta_X = 8,10$; $J_{AM} \simeq J_{MX} \simeq 8\text{ Hz}$; $J_{AX} \simeq 1\text{ Hz}$) und als Singulett für ein Proton bei $\delta = 6,79$. Die Signale bei 8,10 und 6,79 ppm sind wegen Kopplung mit der Aryl-Methylgruppe verbreitert und verschärfen sich demzufolge nach Einstrahlung auf das Signal dieser Gruppe bei $\delta = 2,71$. Wie in **2** können die Kopplungskonstanten zu ca. 0,5 Hz abgeschätzt werden. Messung des NOE. bei Einstrahlung auf das Signal der Aryl-Methylgruppe ergibt eine Intensitätserhöhung für die Signale bei $\delta = 8,10$ und $\delta = 6,79$ (Tabelle). Letzteres Signal entspricht daher einem zur Methylgruppe *ortho*-ständigen Proton.

Auf Grund dieser Befunde handelt es sich bei Autumnariniol (**4**) um ein 1-Methyl-dibenzo- α -pyron mit Sauerstofffunktionen an C-3, C-4 und C-7. Da **4** nach IR.- und NMR.-Spektren eine chelatisierte Hydroxylgruppe besitzt, muss sich eine der beiden OH-Gruppen an C-7 befinden. Ob sich die zweite Hydroxygruppe an C-3 und die Methoxygruppe an C-4 befindet, oder ob die Stellungen der beiden funktionellen Gruppen zu vertauschen sind, lässt sich aus den Spektren nicht eindeutig entscheiden. In Analogie zu Autumnariol (**1**) und Alternariol (**13**) halten wir jedoch die erste Variante für wahrscheinlicher.

Diese Annahme wird auch durch NMR.-spektroskopische Befunde gestützt: Messung des NOE. bei Einstrahlung auf das Signal der OCH_3 -Gruppe ergab keine Intensitätserhöhung des Signals für das Proton an C-2. Ebenso konnte keine Kopplung zwischen diesem Proton und der OCH_3 -Gruppe beobachtet werden. Auftreten beider Phänomene wäre bei 3-Stellung der OCH_3 -Gruppe sehr wahrscheinlich [10] [11]. Damit dürfte die für Autumnariniol vorgeschlagene Strukturformel **4** richtig sein.

Synthesen von Autumnariol (1) und den beiden möglichen Strukturisomeren von Autumnariniol (4) sind in Bearbeitung.

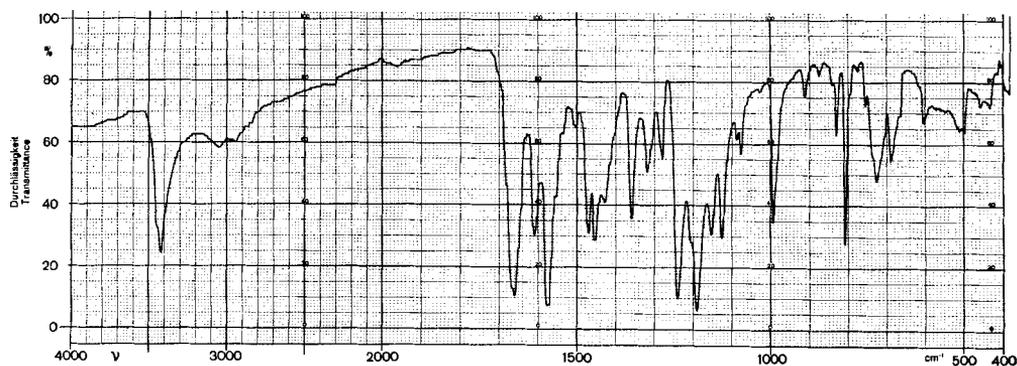


Fig. 3. IR-Spektrum des Autumnariniols (4) (KBr-Tablette)

Die in den untersuchten Verbindungen nachgewiesene *Fernkopplung zwischen der 1-Methylgruppe und dem Proton an C-10* ist unseres Wissens für diese und ähnliche Systeme vom Typ substituierter Biphenyle noch nicht beschrieben worden. Zwar sind Kopplungen über 6 Bindungen zwischen CH_3 -Gruppen und olefinischen Protonen sowohl theoretisch vorhergesagt [12] als auch experimentell gefunden worden [5]. Diese waren jedoch vom Typ der *para*-benzylichen Kopplung [5] an aromatischen oder heteroaromatischen Ringen, oder vom «bis-allylischen» Typ [13] an cyclischen oder acyclischen Dienen. Kopplung zwischen aromatischen Protonen über 5 Bindungen («bay proton couplings»), die nach demselben Mechanismus verlaufen sollten, wurden von *Bartle et al.* [14] an Phenanthren und einigen anderen polynuclearen Aromaten nachgewiesen. Ob im vorliegenden Fall nur die Planarität des Ringsystems und die dadurch bessere Delokalisierung der π -Elektronen für das Auftreten der Kopplung verantwortlich sind, oder ob eventuell auch wegen der grossen räumlichen Nähe der koppelnden Protonen ein «through space» Mechanismus [15] einen Beitrag liefert, soll an geeigneten Modellsystemen untersucht werden.

Mit der Isolierung von Autumnariol (1) und Autumnariniol (4) sind zum ersten Male Derivate des 1-Methyl-dibenzo- α -pyrons auch in höheren Pflanzen – Alternariol (13) ist ein Pilzmetabolit – gefunden worden. Obwohl das gleiche C-Skelett in einer höheren Oxydationsstufe in der Elaginsäure vorkommt, dürfte die Biogenese von Autumnariol und Autumnariniol über einen anderen Weg als diejenige der Elaginsäure erfolgen (vgl. [16]).

Wir danken Herrn Dr. *T. G. Payne* für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts. Ferner sprechen wir dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit unseren Dank aus (Projekte Nr. 3945 und 2.48.68).

Experimenteller Teil

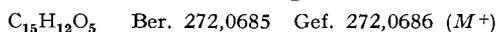
1. *Allgemeines.* Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Substanzproben zur Messung der Spektren und zur Elementaranalyse wurden ca. 2 Std. bei 0,01 Torr getrocknet. Die Elementaranalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (*E. Thommen*). Die IR-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer*-IR.-Gitterspektrophotometer, Modell 125, die UV-Spektren mit einem *Beckman*-DK-2-Spektrometer im Spektrallaboratorium des Instituts (*K. Aegerter*) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden, wenn nichts anderes vermerkt, mit einem *Varian*-HA-100-Spektrometer im physikalisch-chemischen Labora-

torium der *J. R. Geigy A.G.* gemessen. Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) ($\delta = 0$) angegeben. Es bedeuten: *s* = Singulett; *d* = Dublett; *t* = Triplett; *q* = Quadruplett; *m* = Multipllett; *b* = breit; Kopplungskonstanten *J* in Hz. Für die Messungen des nuklearen *Overhauser*-Effekts wurden die Proben entgast und in Ampullen eingeschmolzen. Die Massenspektren verdanken wir Herrn Dr. *W. Vetter, F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G.*, Basel. Sie wurden mit einem AEI-MS-9-Massenspektrometer aufgenommen. Die Prozentzahlen in Klammern geben die Intensität der Spitzen an.

Übliches Aufarbeiten bedeutet: Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform oder Dichlormethan, Waschen der Lösungen mit 2*N* HCl, 2*N* Na₂CO₃-Lösung und H₂O, Trocknen mit Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum.

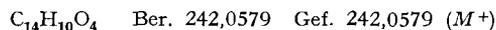
2. *Autumnariol (1) und Autumnariniol (4)*. 9,3 kg Zwiebeln von *Eucomis autumnalis Graeb*, von der Fa. *C. G. Van Tubergen GmbH*, Haarlem (Holland), bezogen, wurden mit Äthanol bei 48° extrahiert, die Äthanol-extrakte im Vakuum bei 40–50° eingedampft und der Rohextrakt (33 g) an 2 kg Silicagel (*Merck*, 0,05–0,2 mm) chromatographiert.

Die mit Dichlormethan eluierten Fraktionen (250 mg) ergaben aus Dichlormethan 70 mg *Autumnariniol (4)* in Nadeln vom Smp. 176–179°; $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$ (*c* = 1,00 in Chloroform).



UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 211 (4,53); 221 (4,46); 229 (4,38/Schulter); 243,5 (4,35); 257 (4,23/Schulter); 265 (4,28); 281 (4,02/Schulter); 290 (3,93/Schulter); 350 (4,05); 363 (4,02/Schulter) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 3420 (OH), 1667 (C=O); 1612, 1580 (Pyran-Ring); 835, 810 (arom. C–H) cm⁻¹. NMR.-Spektrum (CDCl₃): Signale bei 2,69 (3H; *s*/6); 3,93 (3H/*s*); 6,73 (1H/*s*/6); 6,90 (1H/*m*); 7,57 (2H/*m*); 9,0 (1H/*b*); 11,61 (1H/*s*). Massenspektrum: Spitzen bei *m/e* 272 (100%, *M*⁺); 257 (29%, *M*–CH₃); 201 (28%); 173 (29%); 145 (13%); 127 (19%); 115 (17%); 77 (10%); 44 (21%). Farbreaktion mit FeCl₃: grün; mit *Gibb's* Reagens [2]: blau ($\lambda_{max} = 653$ nm; $\epsilon = 16800$).

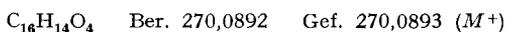
Die mit Dichlormethan-Methanol-(200:1) eluierten Fraktionen (1,2 g) ergaben aus Aceton 45 mg *Autumnariol (1)* in Nadeln, die ohne zu schmelzen bei 240–258° sublimieren; $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$ (*c* = 0,80 in Dioxan).



UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 206 (4,56); 232 (4,38/Schulter); 241,5 (4,46); 255 (4,22); 264 (4,19/Schulter); 284 (3,99); 297,5 (3,78/Schulter); 350 (4,01); 364 (3,29/Schulter) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 3320 (HO), 1652 (C=O); 1625, 1570 (Pyran-ring); 830, 808 (arom. C–H) cm⁻¹. NMR.-Spektrum ((CD₃)₂SO): Signale bei 2,70 (3H/*s*); 6,58 (1H/*d*/2,5); 6,66 (1H/*s*/2,5); 6,90 (1H/*m*); 7,67 (2H/*m*); 10,19 (1H/*s*); 11,56 (1H/*s*) ppm. Massenspektrum: Spitzen bei *m/e* 242 (100%, *M*⁺); 214 (9%); 213 (16%); 128 (11%); 115 (11%); 77 (9%); 69 (9%); 63 (10%); 51 (10%); 39 (10%). Farbreaktion mit FeCl₃: grün; mit *Gibb's* Reagens [2]: blau $\lambda_{max} = 627$ nm; $\epsilon = 20100$).

3. *Di-O-acetyl-autumnariol (2) aus 1*. 19 mg *Autumnariol (1)* wurden mit 1 ml Acetanhydrid und 1 ml Pyridin 36 Std. bei 35° stehengelassen. Das nach üblichem Aufarbeiten erhaltene Rohprodukt ergab aus Aceton 12 mg Nadeln vom Smp. 206–208°. UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 221 (4,53); 232 (4,53); 267 (4,12); 276 (4,08); 324 (3,94) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 1765 (Acetyl), 1735 (C=O); 892, 836 (arom. C–H) cm⁻¹. NMR.-Spektrum (CDCl₃): Signale bei 2,25 (3H/*s*); 2,37 (3H/*s*); 2,76 (3H/*s*); 6,87 (1H/*d*/2,5); 6,95 (1H/*d*/2,5); 7,15 (1H/*q*/1/8); 7,73 (1H/*t*/8/8); 8,12 (1H/*q*/8/1) ppm. Massenspektrum: Spitzen bei *m/e* 326 (1,9%, *M*⁺); 284 (10%, *M*–C₂H₂O); 243 (19%); 242 (100%, 284 – C₂H₂O); 44 (98%); 42 (19%); 41 (11%); 28 (28%). $C_{19}H_{14}O_6$ (326,30) Ber. C 66,25 H 4,32% Gef. C 66,55 H 4,22%

4. *Di-O-methyl-autumnariol (3) aus 1*. Eine Lösung von 10 mg *Autumnariol (1)* in 5 ml Aceton wurde mit 0,06 ml Dimethylsulfat und 150 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Hierauf wurde eingeeengt, mit 15 g Eis versetzt und der Niederschlag (10,3 mg) abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Aceton lieferte er reines **3** in Nadeln vom Smp. 151–151,5°.



UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 210 (4,50); 222 (4,40/Schulter); 231 (4,35); 243 (4,45); 260 (4,14/Schulter); 282 (3,90); 290 (3,66/Schulter); 292 (4,06) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 1725 (C=O); 1615, 1595, 838, 810 cm⁻¹. NMR.-Spektrum (CDCl₃): Signale bei

2,73 (3H/s); 3,78 (3H/s); 3,96 (3H/s); 6,63 (2H/m); 7,63 (2H/m); 6,92 (1H/q/7/1,8) ppm. Massenspektrum: Spitzen bei m/e 270 (100%, M^+); 255 (7%, $M-CH_3$); 242 (13%); 241 (59%, $M-CHO$); 240 (12%); 224 (11%); 199 (10%); 197 (20%); 141 (12%); 139 (14%); 128 (21%); 127 (10%); 121 (16%); 115 (13%); 102 (10%); 76 (10%); 75 (16%); 74 (10%); 69 (18%); 51 (10%); 45 (10%); 44 (35%); 43 (27%); 41 (18%); 39 (18%); 29 (13%); 28 (26%).

5. *Di-O-acetyl-autumnarinol (5) aus 4*. 31 mg Autumnarinol (**4**) wurden mit 1 ml Acetanhydrid und 1 ml Pyridin 24 Std. bei 35° stehengelassen. Das nach üblichem Aufarbeiten erhaltene Rohprodukt lieferte aus Methanol oder Aceton 21 mg Nadeln vom Smp. 174–176,5°. UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 223,5 (4,47); 246 (4,15/Schulter); 266 (4,06); 277 (3,96/Schulter); 323 (3,74) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 1767 (Acetyl); 1737 (C=O); 1610, 1580, 890 cm^{-1} . NMR.-Spektrum ($CDCl_3$): Signale bei 2,30 (3H/s); 2,38 (3H/s); 2,71 (3H/s); 3,88 (3H/s); 6,79 (1H/d/0,5); 7,15 (1H/t/1/8); 7,72 (1H/t/8/8); 8,10 (1H/t/8/1) ppm.

$C_{19}H_{16}O_7$ (356,33) Ber. C 64,04 H 4,53% Gef. C 64,19 H 4,72%

6. *Di-O-methyl-autumnarinol (6) aus 4*. Eine Lösung von 25 mg Autumnarinol (**4**) in 3 ml Aceton wurde mit 0,11 ml Dimethylsulfat und 300 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Hierauf wurde auf 1 ml eingengt, mit 10 g Eis versetzt und der Niederschlag (26 mg) abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Aceton lieferte er reines **6** in Blättchen vom Smp. 207,5–208,5°.

$C_{17}H_{16}O_5$ Ber. 300,0998 Gef. 300,1004 (M^+)

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 225 (4,52); 245 (4,37); 263 (4,26); 283 (4,94/Schulter); 293 (4,84/Schulter); 341 (4,06) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 1737 (C=O); 1600, 1580, 810 cm^{-1} . NMR.-Spektrum ($(CD_3)_2SO$): Signale bei 2,72 (3H/s); 3,76 (3H/s); 3,85 (3H/s); 3,89 (3H/s); 6,86 (1H/s); 7,15 (1H/m); 7,75 (2H/m). Massenspektrum: Spitzen bei m/e 300 (100%, M^+); 285 (12%, $M-CH_3$); 257 (40%); 214 (11%); 186 (14%); 128 (13%); 115 (11%); 93 (13%); 43 (10%).

7. *3-Hydroxy-1-methyl-6-dibenzopyron (7) und 3-Acetoxy-1-methyl-6-dibenzopyron (8)*. – *3-Hydroxy-1-methyl-6-dibenzopyron (7)* wurde, wie von Adams *et al.* [8] beschrieben, aus 2-Brombenzoesäure und Orcinol hergestellt. Es kristallisierte aus Methanol als Nadeln vom Smp. 310° (Lit. [5]: Smp. 313°). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 3260 (OH); 1692 (C=O); 1605, 835, 765, 710 cm^{-1} . NMR.-Spektrum ($(CD_3)_2SO$): Signale bei 2,75 (3H/s); 6,57 (1H/d/2,5); 6,63 (1H/d/2,5); 7,47 (1H/m); 7,79 (1H/m); 8,21 (2H/m); 10,07 (1H/s). Massenspektrum: Spitzen bei m/e 226 (100%, M^+); 198 (15%, $M-CO$); 197 (19%); 181 (9%); 141 (11%); 115 (12%).

Das *Acetylderivat 8*, hergestellt mit Essigsäureanhydrid und Pyridin, kristallisierte aus Methanol als Nadeln vom Smp. 152–153° (Lit. [5]: Smp. 150°). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 1762 (Acetat); 1725 (C=O); 1600, 890, 840, 770, 763 cm^{-1} . NMR.-Spektrum ($CDCl_3$): Signale bei 2,33 (3H/s); 2,85 (3H/s); 6,94 (1H/d/2,5); 7,05 (1H/d/2,5); 7,56 (1H/m); 7,80 (1H/m); 8,31 (1H/d/8); 8,45 (1H/q/8/2). Massenspektrum: Spitzen bei m/e 268 (8%, M^+), 226 (100%, $M-C_2H_2O$), 197 (10%), 141 (6%), 43 (17%).

8. *3-Methoxy-1-methyl-6-dibenzopyron (9)*. Eine Lösung von 50 mg 3-Hydroxy-1-methyl-6-dibenzopyron (**7**) in 6 ml Aceton wurde mit 0,25 ml Dimethylsulfat und 700 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen auf 1 ml wurden 10 g Eis zugegeben und der Niederschlag (46 mg) abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Methanol lieferte er reines **9** in Nadeln vom Smp. 152–153°. IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 1719 (C=O); 1620, 1605, 1580, 820, 765 cm^{-1} . UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 207,5 (4,47); 220 (4,52); 225 (4,50/Schulter); 235 (4,46); 246 (4,33/Schulter); 280 (4,19); 288 (4,14/Schulter); 331,5 (3,92) nm (log ϵ). NMR.-Spektrum ($CDCl_3$): Signale bei 2,82 (3H/s); 3,85 (3H/s); 6,72 (1H/d/2,5); 6,76 (1H/d/2,5); 7,48 (1H/m); 7,77 (1H/m); 8,26 (1H/d/8); 8,43 (1H/q/8/2). Massenspektrum: Spitzen bei m/e 240 (100%, M^+), 197 (22%), 141 (10%), 116 (10%).

$C_{15}H_{12}O_3$ (240,26) Ber. C 74,99 H 5,03% Gef. C 74,99 H 5,08%

9. *3-Hydroxy-1-methyl-9-nitro-6-dibenzopyron (10)*. 1 g Orcin, 1 g 2-Brom-4-nitro-benzoesäure (hergestellt aus 2-Brom-4-nitro-toluol [17]) und 0,4 g NaOH wurden mit 10 ml Wasser zum Sieden erhitzt und mit 0,5 ml einer 10-proz. $CuSO_4$ -Lösung versetzt. Die resultierende Lösung wurde 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml 2N HCl wurde noch 30 Min. erhitzt, wobei sich ein Niederschlag (200 mg) bildete, der heiss abfiltriert und mit 1-proz. $NaHCO_3$ -Lösung und

Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisieren aus Methanol resultierten gelbe Nadeln vom Smp. 307–309°. UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 213,5 (4,36); 231 (4,22/Schulter); 269 (4,33); 293 (4,14/Schulter); 304 (4,13/Schulter); 345 (3,30/Schulter); 389 (3,46) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 3325 (OH); 1707 (C=O); 1620, 1590, 715 cm⁻¹. NMR.-Spektrum ((CD₃)₂SO): Signale bei 2,82 (3H/s); 6,61 (1H/d/2,5); 6,71 (1H/d/2,5); 8,23 (1H/q/8/2); 8,46 (1H/d/8); 9,01 (1H/d/2); 10,30 (1H/b). Massenspektrum: Spitzen bei *m/e* 271 (100%, M⁺); 225 (29%, M–NO₂); 197 (15%); 169 (12%); 139 (12%); 115 (10%); 69 (17%); 60 (12%); 57 (16%); 55 (13%); 45 (24%); 43 (24%).

C₁₄H₉NO₅ (271,23) Ber. C 61,99 H 3,34% Gef. C 61,79 H 3,39%

10. 3-Acetoxy-1-methyl-9-nitro-6-dibenzopyron (**11**) aus **10**. 116 mg 3-Hydroxy-1-methyl-9-nitro-6-dibenzopyron (**10**) wurden mit 2 ml Acetanhydrid und 2 ml Pyridin 22 Std. bei 35° stehengelassen. Das nach üblichem Aufarbeiten erhaltene Rohprodukt lieferte aus Aceton 95 mg schwach gelb gefärbte Nadeln vom Smp. 223–225°. UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 210 (4,22); 260 (4,14); 353 (3,27) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 1777 (Acetyl); 1735 (C=O); 1610, 790, 715 cm⁻¹. NMR.-Spektrum (CDCl₃-(CD₃)₂SO): Signale bei 2,29 (3H/s); 2,91 (3H/s); 6,96 (1H/d/2); 7,02 (1H/d/2); 8,26 (1H/q/8/2); 8,50 (1H/d/8); 9,11 (1H/d/2). Massenspektrum: Spitzen bei *m/e* 313 (5%, M⁺); 272 (30%); 271 (100%, M–C₂H₂O); 225 (36%, 271–NO₂); 197 (14%); 169 (10%); 139 (19%); 43 (45%).

C₁₆H₁₁NO₆ (313,27) Ber. C 61,34 H 3,54 N 4,47% Gef. C 61,27 H 3,76 N 4,20%

11. 3-Methoxy-1-methyl-9-nitro-6-dibenzopyron (**12**) aus **10**. Eine Lösung von 72 mg 3-Hydroxy-1-methyl-9-nitro-6-dibenzopyron (**10**) in 7 ml Aceton wurde mit 0,25 ml Dimethylsulfat und 300 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen auf 0,5 ml wurde mit 10 g Eis versetzt, der Niederschlag (65 mg) abfiltriert und aus Aceton und Dichlormethan umkristallisiert: Schwach gelb gefärbte Blättchen vom Smp. 224–225,5°. UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 268 (4,28); 303 (3,40/Schulter); 381 (3,42) nm (log ϵ). IR.-Spektrum (fest in KBr): Banden bei 1730 (C=O); 1610, 1590, 790, 715 cm⁻¹. NMR.-Spektrum (CDCl₃-(CD₃)₂SO): Signale bei 2,82 (3H/s); 3,80 (3H/s); 6,75 (2H/s); 8,16 (1H/q/8/2); 8,42 (1H/d/8); 8,99 (1H/d/2). Massenspektrum: Spitzen bei *m/e* 285 (100%, M⁺); 239 (23%, M–NO₂); 211 (14%); 139 (16%).

C₁₅H₁₁NO₅ (285,26) Ber. C 63,16 H 3,89 N 4,91% Gef. C 62,89 H 3,95 N 5,00%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. T. L. Sidwell & Ch. Tamm, *Tetrahedron Letters* 1970, 475, 1578.
- [2] E. E. King, T. J. King & L. C. Manning, *J. chem. Soc.* 1957, 563.
- [3] F. Scheinmann, *Tetrahedron* 18, 853 (1962).
- [4] K. Nakanishi, 'Infrared Absorption Spectroscopy', p. 52, Holden-Day Inc., San Francisco and Nankodo Company Ltd., Tokyo 1962.
- [5] M. Barfield & B. Chakrabarti, *Chem. Reviews* 69, 757 (1969).
- [6] F. A. L. Anet & A. J. R. Bourn, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5250 (1965).
- [7] R. H. Martin & J. C. Nouls, *Tetrahedron Letters* 1968, 2727.
- [8] R. Adams, D. C. Pease, J. H. Clark & B. R. Baker, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2197 (1940).
- [9] R. Thomas, *Biochem. J.* 80, 234 (1961); G. G. Freeman, *Phytochemistry* 5, 719 (1965).
- [10] J. Lugtenburg & E. Havinga, *Tetrahedron Letters* 1969, 1505.
- [11] H. Angad Gaur & J. Vriend, *Tetrahedron Letters* 1969, 1999.
- [12] M. Barfield, *J. chem. Physics* 48, 4463 (1968).
- [13] W. Regel & W. von Philipsborn, *Helv.* 51, 867 (1968).
- [14] K. D. Bartle, D. W. Jones & R. S. Matthews, *Tetrahedron* 25, 2701 (1969).
- [15] L. Petrakis & C. H. Sederholm, *J. chem. Physics* 35, 1243 (1961).
- [16] R. Thomas, *Biochem. J.* 78, 748 (1965); D. E. Hathway, *ibid.* 67, 445 (1957).
- [17] J. Frejha & J. Vitha, Spisy přírodovědeckou Fakultou, Masarykovy University 48, 1 (1925) [Chem. Abstr. 19, 2332 (1925)].