

DIE ABSOLUTKONFIGURATION DER KAWA-LACTONE

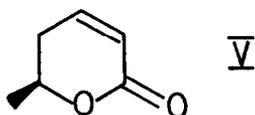
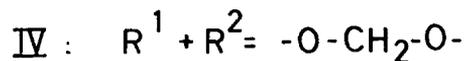
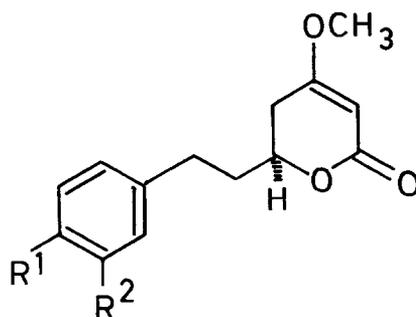
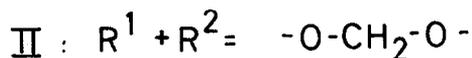
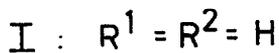
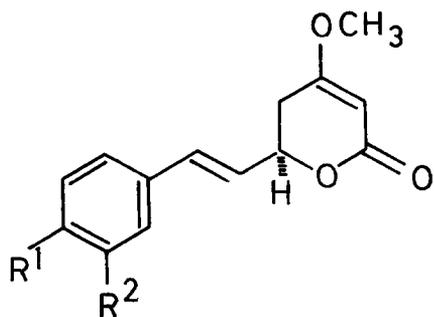
Günther Snatzke \*) und Rudolf Hänsel \*\*)

Organisch-Chemisches Institut, Universität Bonn  
und

Institut für Pharmakognosie, Freie Universität Berlin

(Received in Germany 1 January 1968)

Aus der Kawa-Droge (Rhizom von *Piper methysticum*) wurden verschiedene  $\alpha$ -Pyrone-Derivate isoliert (1), von denen einige optisch aktiv sind. Es handelt sich bei diesen um Kawain (I) und seine im Benzolring substituierten Derivate, wie z.B. Methysticin (II), sowie deren Dihydroprodukte III und IV. Ihre Absolutkonfiguration wurde nun mit Hilfe des Circular dichroismus bestimmt.



Alle vier untersuchten Verbindungen enthalten einen ungesättigten Lactonring als Chromophor, daneben tritt bei I und II noch ein Styrolrest, bei III und IV ein Phenylring als weitere absorbierende Gruppe auf. Da das Chiralitätszentrum im Dihydropyronring liegt, gibt vor allem dieser Anlaß zu einem Cotton-Effekt, während der Styryl- oder Benzolrest kaum optisch aktive Banden liefern wird. Tatsächlich fanden wir für alle vier Verbindungen einen positiven CD um 242-249 nm (in Äthanol), der der R-Bande des konjugierten Enlactons zugehört (2). Für III und IV konnten wir außerdem noch die K-Bande desselben Systems ausmessen, die einen negativen CD zeigt, während dies wegen der stärkeren Absorption bei I und II aus apparativen Gründen in Äthanol nicht möglich war (vgl. Tabelle). In Dioxan fanden wir hingegen bei Kawain (I) auch für die K-Bande einen positiven Cotton-Effekt. Daß der CD des Kawains bei 249 nm tatsächlich vom Enlacton und nicht vom Styrolchromophor kommt, der bei derselben Wellenlänge absorbiert, folgt daraus, daß die entsprechende Bande des Methysticins (II) sogar noch kurzweiliger liegt, dessen Styrolsystem aber bei 267 nm absorbiert (1).

Unter der Annahme, daß der große Substituent am Dihydro- $\alpha$ -pyron äquatoriale Konformation einnimmt, läßt sich aus dem positiven CD der R-Bande nach einer früher für solche Systeme gefundenen Regel (3) oder durch empirischen Vergleich mit dem ebenfalls positiven CD von Parasorbinsäure (V) die Absolutkonfiguration ableiten. Sie muß so sein, wie in den Formeln wiedergegeben, demnach haben also natürliches Kawain(I) und Methysticin (II) nach der Cahn-Ingold-Prelog-Bezeichnung (4) die (6R)-, ihre gleich konfigurierten Dihydroderivate III und IV wegen der entgegengesetzten Sequenz (6S)-Konfiguration.

Tabelle der CD-Werte

Substanz	$\lambda_{\max}$	$\Delta\epsilon$	Lösungsmittel
Kawain (I)	249	+ 8.3	Äthanol
	250	+ 10.5	Dioxan
	219	+ 4.3	Dioxan
Methysticin (II)	242	+ 8.9	Äthanol
Dihydro-kawain (III)	246	+ 11.16	Äthanol
	217	- 5.24	Äthanol
Dihydro-methysticin (IV)	246	+ 10.98	Äthanol
	218	- 3.70	Äthanol

G.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachmittel,  
Herrn E. Kirmeyr und Frä. L. Penzin für gewissenhafte Messungen.

## LITERATUR

- \* ) XXVIII. Mitteilung über Circular dichroismus; XXVII. Mittlg.: G. Snatzke und G. Eckhardt, Tetrahedron, im Druck.
- \*\* ) 18. Mitteilung über Inhaltsstoffe aus Piper-Arten; 17. Mittlg.: R. Hänsel, D. Weiß und B. Schmidt, Arch. Pharmaz., im Druck.
- 1. vgl. z.B. R. Hänsel, L. Langhammer und H. Rimpler, Arch. Pharmaz. 300, 157 (1967).
- 2. U. Weiss und H. Ziffer, J. Org. Chem. 28, 1248 (1963).
- 3. G. Snatzke, H. Schwang und P. Welzel, in "Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry" (R. Bonnet und J. G. Davis, Ed.), United Trade Press, London 1967, S. 159.
- 4. R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Angew. Chemie 78, 413 (1966).