

STRUKTUR UND DARSTELLUNG VON 3.4.6.6a.9.10.10a.10b - OCTAHYDRO -
α.α.3.3.9.9 - HEXAMETHYL - β.2.4.8.10 - PENTAOXO - 2H.8H - BENZO [1.2-b ;
3.4-b']DIPYRAN - 6 - PROPIONSÄUREÄTHYLESTER

P.Margaretha , J.Leitich und O.A.Neumüller

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung/Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr

(Received in Germany 20 July 1970; received in UK for publication 10 August 1970)

Die Erwärmung einer Mischung aus 5-Hydroxy - 2.2-dimethyl - 3-oxo -
4-pentensäureäthylester I und konzentrierter H_2SO_4 lieferte statt des in der
Literatur¹ beschriebenen ungesättigten Lactons II ein anderes Produkt, das
aus dem Zusammentritt von 3 Molekülen I resultiert, und dem auf Grund seiner
analytischen Daten die Struktur III zuzuordnen ist.

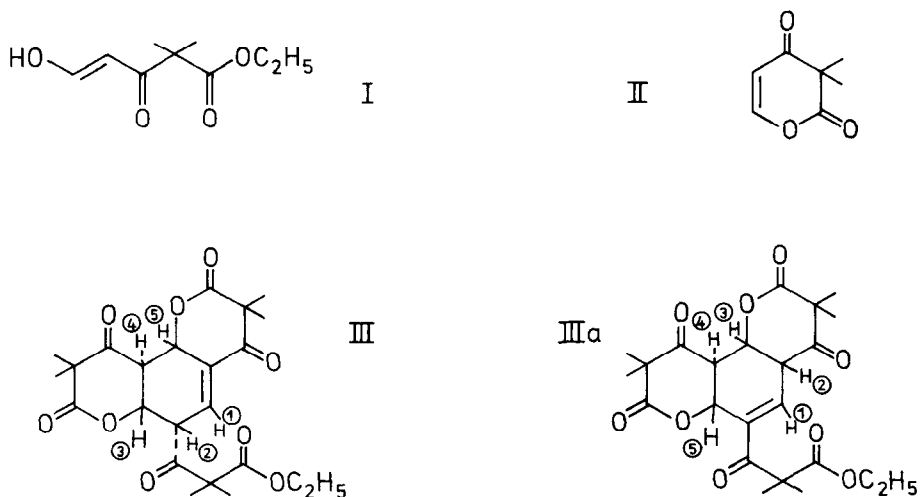


Tabelle 1 (physikalische Daten von III)

Schmelzpunkt: 179° Molgewicht: berechnet für C₂₃H₂₈O₉ 448,5
 gefunden (osmometr.in C₆H₆) 452

Elementaranalyse: gef.: C 60,6 H 6,24
 ber.: C 61,6 H 6,29

UV-Spektrum: λ_{max} [nm] (ε) 290 (650), 242 (7200) (Dioxan)

IR-Spektrum: [cm⁻¹] ν'_{C=O} 1765, 1745, 1730, 1710. ν'_{C=C} 1640 (KBr)

NMR-Spektrum: δ in ppm (Aufspaltung)

Lösungsmittel	H ^①	H ^②	H ^③	H ^④	H ^⑤
CDCl ₃	6,85 (4)	4,20	- 4,50		5,58(6)
CD ₃ CN	6,78 (4)	4,55 (8)	4,79 (4)	4,02 (4)	5,63(6)
C ₆ D ₆	6,79 (4)	3,96	3,30 (4)	4,27 (4)	5,32(6)

zusätzlich noch 6 verschiedene tertiäre CH₃ - und eine -OC₂H₅ - Gruppe

Massenspektrum: III zersetzt sich unter den Meßbedingungen zu IV; ganz schwach beobachtbar: m/e 403 (M - OC₂H₅)

Eine weitere Bestätigung für die angenommene Struktur III liefert die unter unerwartet schonenden Bedingungen ablaufende Decarboxylierungsreaktion (1) von III in Pyridin (5 Tage stehenlassen bei Zimmertemperatur) zu Verbindung IV.

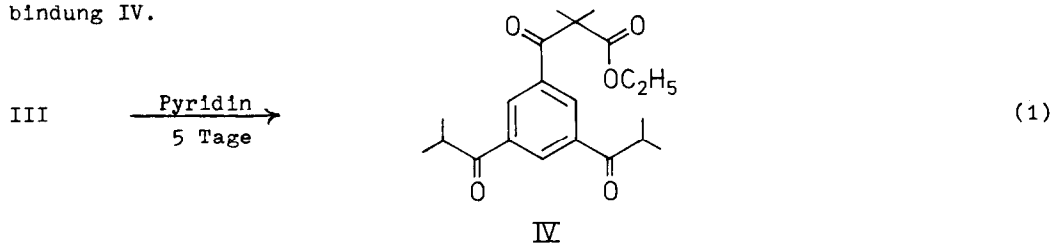


Tabelle 2 (spektroskopische Daten von IV)

Massenspektrum: M = 360; intensive Bruchstücke 317, 245, 143, 115

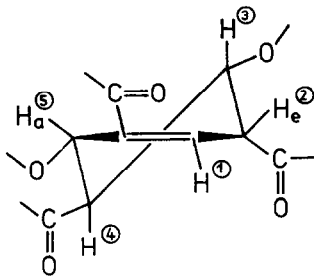
IR-Spektrum: [cm⁻¹] ν'_{C=O} 1735, 1690 ; ν'_{C=C} 1590 (CH₂Cl₂)

NMR-Spektrum: (C₅D₅N) δ in ppm (Intensität) (Aufspaltung)
 8,81(3)(1); 4,20(2)(4); 3,62(2)(7); 1,67(6)(1);
 1,18(12)(2); 1,06(3)(3).

UV-Spektrum: λ_{max} [nm] (ε) 293 (435), 226 (38700) (EtOH)
 1,3,5 Triacetylbenzol² 294 (500), 226 (40000) (EtOH)

Während nach den NMR-Spektren für unser Produkt III auch die Struktur IIIa denkbar wäre, so ist diese auf Grund der IR- und UV-Spektren mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschliessen. Im UV-Spektrum entspricht die Lage des Absorptionsmaximums von III derjenigen von ω - β -dialkylsubstituierten konjugierten Enonen in s - cis - Konfiguration (vgl.^{3,4,5}). Im IR-Spektrum spricht das Fehlen einer Bande bei etwa 1680 cm^{-1} ebenfalls gegen Struktur IIIa; die bei III beobachtete Bande liegt etwa um den für s - cis - α - β - ungesättigte Ketone erwarteten Betrag (20 cm^{-1} , vgl.⁶) höher.

Die relative Konfiguration von H_2 - H_5 und zugleich die Konformation des Cyclohexenringes in III konnte aus den HH-Kopplungskonstanten ermittelt werden.



HH - Kopplungskonstanten (Hz)

J_{12}	5,2
$ J_{15} $	2,0
J_{23}	6,0
$ J_{25} $	2,0
J_{34}	13,0
J_{45}	8,4

Die Kopplungen J_{34} und J_{45} liegen in dem für $J_{axial,axial}$ angegebenen Bereich ($8 - 13\text{ Hz}$)⁷, J_{23} im Bereich $J_{ax,äquat}$. ($2 - 6\text{ Hz}$)⁷. J_{12} und J_{15} stimmen mit den von GARBISCH⁸ angegebenen Daten für Vinyl-allyl-Kopplungen gut überein.

Bemerkenswert ist die quasi-äquatoriale Position des "aktiven" H_2 im Gegensatz zu H_3 - H_5 , die axial stehen. Eine ähnliche Konformation des Cyclohexenringes konnte auch bei der Shikimisäure⁹ beobachtet werden; wir führen die dort beobachtete Verringerung der Kopplungen um den Faktor 1,5 auf die Verschiedenheit der Substituenten in den beiden vertretenen Fällen zurück.

Experimenteller Teil: 2 ml I wurden innerhalb von 3 Minuten zu 0,6 ml, auf 40°C erwärmte konz. H₂SO₄ getropft. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, die organische Phase getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Zufolge der NMR-Spektren ist im Rückstand kein II enthalten. Der Rückstand wurde mit wenig CCl₄ zum Kristallisieren gebracht und aus Diisopropyläther/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 0,25 g (17% d.Th.).

Literatur

- 1) E.A.Chandross und P. Yates, Chem.Ind.(London) 1960 , 149
- 2) P.R.Hills und F.J.McQuillin, J.Chem.Soc. 1953, 4060
- 3) H.Jaffé und M.Orchin, "Theory and Applications of UV-Spectroscopy" J.Wiley and Sons, Inc. 1962, Seite 204 - 212
- 4) A.I.Scott, "Interpretation of the UV-Spectra of Natural Products" Pergamon Press, 1964, Seite 393
- 5) L.Fieser und M.Fieser, "Steroide" Verlag Chemie, 1961, Seite 25
- 6) R.Erskine und E.Waight, J.Chem.Soc. 1960, 3425
- 7) L.Jackmann und S.Sternhell, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry" 2nd edition, Pergamon Press 1969, Seite 288.
- 8) E.Garbisch Jr., J.Am.Chem.Soc. 86, 5561 (1964)
- 9) L.D.Hall, J.Org.Chem. 29, 297 (1964)