

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  
Literatur<sup>1</sup> 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.

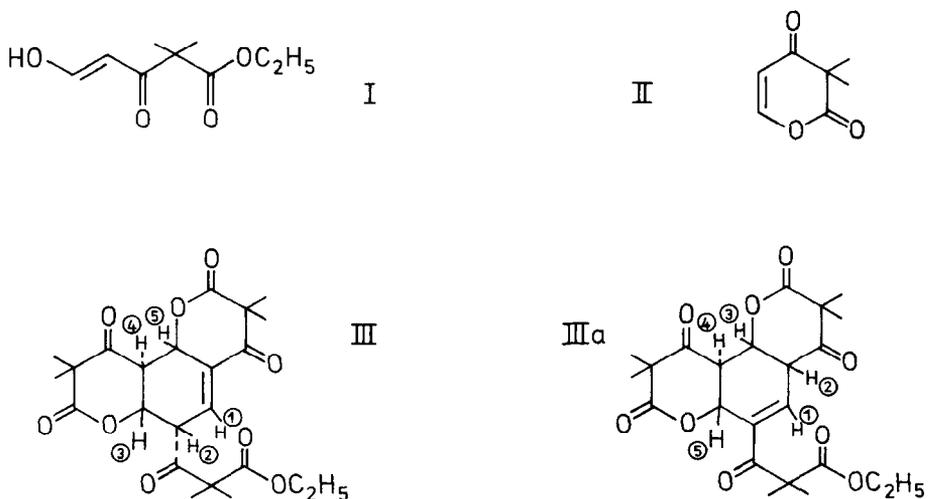


Tabelle 1 ( physikalische Daten von III )

Schmelzpunkt: 179° Molgewicht: berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub> 448,5  
 gefunden (osmometr.in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) 452

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

UV-Spektrum: λ<sub>max</sub> [nm] (ε) 290 (650), 242 (7200) (Dioxan)

IR-Spektrum: [cm<sup>-1</sup>] ν'<sub>C=O</sub> 1765, 1745, 1730, 1710. ν'<sub>C=C</sub> 1640 (KBr)

NMR-Spektrum: δ in ppm (Aufspaltung)

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

zusätzlich noch 6 verschiedene tertiäre CH<sub>3</sub> - und eine -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> - Gruppe

Massenspektrum: III zersetzt sich unter den Meßbedingungen zu IV; ganz schwach beobachtbar: m/e 403 ( M - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )

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.

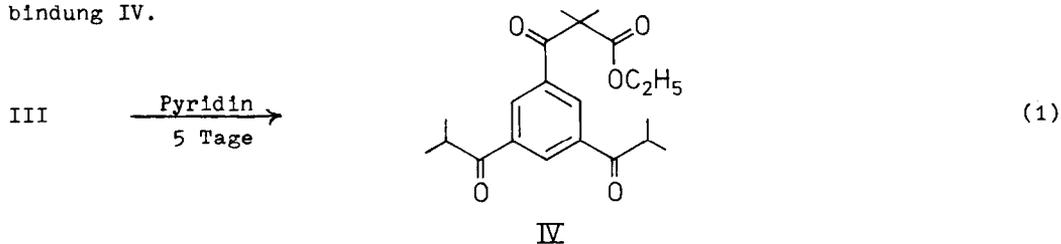


Tabelle 2 ( spektroskopische Daten von IV )

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

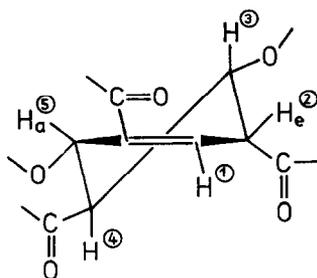
IR-Spektrum: [cm<sup>-1</sup>] ν'<sub>C=O</sub> 1735, 1690 ; ν'<sub>C=C</sub> 1590 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

NMR-Spektrum: ( C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N ) 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<sub>max</sub> [nm] (ε) 293 (435), 226 (38700) (EtOH)  
 1,3,5 Triacetylbenzol<sup>2</sup> 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  $\omega$ - $\beta$ -dialkylsubstituierten konjugierten Enonen in s - cis - Konfiguration (vgl.<sup>3,4,5</sup>). Im IR-Spektrum spricht das Fehlen einer Bande bei etwa  $1680\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls gegen Struktur IIIa; die bei III beobachtete Bande liegt etwa um den für s - cis - $\alpha$ - $\beta$ - ungesättigte Ketone erwarteten Betrag ( $20\text{ cm}^{-1}$ , vgl.<sup>6</sup>) höher.

Die relative Konfiguration von  $\text{H}_2$  -  $\text{H}_5$  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  $J_{\text{axial,axial}}$  angegebenen Bereich ( $8 - 13\text{ Hz}$ )<sup>7</sup>,  $J_{23}$  im Bereich  $J_{\text{ax,äquat}}$ . ( $2 - 6\text{ Hz}$ )<sup>7</sup>.  $J_{12}$  und  $J_{15}$  stimmen mit den von GARBISCH<sup>8</sup> angegebenen Daten für Vinyl-allyl-Kopplungen gut überein.

Bemerkenswert ist die quasi-äquatoriale Position des "aktiven"  $\text{H}_2$  im Gegensatz zu  $\text{H}_3$  -  $\text{H}_5$ , die axial stehen. Eine ähnliche Konformation des Cyclohexenringes konnte auch bei der Shikimisäure<sup>9</sup> 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. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 CCl<sub>4</sub> 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)