

DIMERISIERUNG UND CYCLO-TRIMERISIERUNG VON 7-METHYL-JUGLON ;
SYNTHESE DES XYLOSPYRINS

Hans Brockmann und Hartmut Laatsch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 29 July 1973; received in UK for publication 6 August 1973)

Wie erwartet ¹⁾, entsteht in Pyridin/Äthanol bei Luftabschluß und Raumtemperatur aus 7-Methyl-juglon (1a) ²⁾ in Gegenwart von 2a neben 4a ein cyclo-Tri-7-methyl-juglon (5a oder 6a) ³⁾. Es stimmt in seinen Eigenschaften und spektroskopischen Daten praktisch mit dem aus Diospyros chloroxylon isolierten, nach 5a formulierten Xylopyrin ⁴⁾ überein.

Zur Darstellung wurde die anaerob angesetzte Lösung eines 1a/2a (5 : 1)-Gemisches in Äthanol/Pyridin (3 : 2) nach 20 min bei 20°C, 2 min an der Luft geschüttelt und der in Chloroform lösliche Anteil des Verdampfungsrückstandes durch Schichtchromatographie (Chloroform/Kieselgel) in eine Hauptfraktion und eine langsamer wandernde Nebenfraktion getrennt.

Das cyclo-Tri-7-methyl-juglon der Hauptfraktion, aus Tetrachloräthan gelbe, bis 360°C nicht schmelzende Prismen (Ausb. 76%, nach 3 1a + 3 1a → 1 5a + 3 2a ¹⁾) löste sich in konz. Schwefelsäure kirschrot und in wäßr. Natriumhydroxid violett.

C₃₃H₁₈O₉ (558.5) Ber. C 70.97, H 3.25; Gef. C 70.95, H 3.21. Mol.-Masse, Ber. 558.09509, Gef. 558.0950.

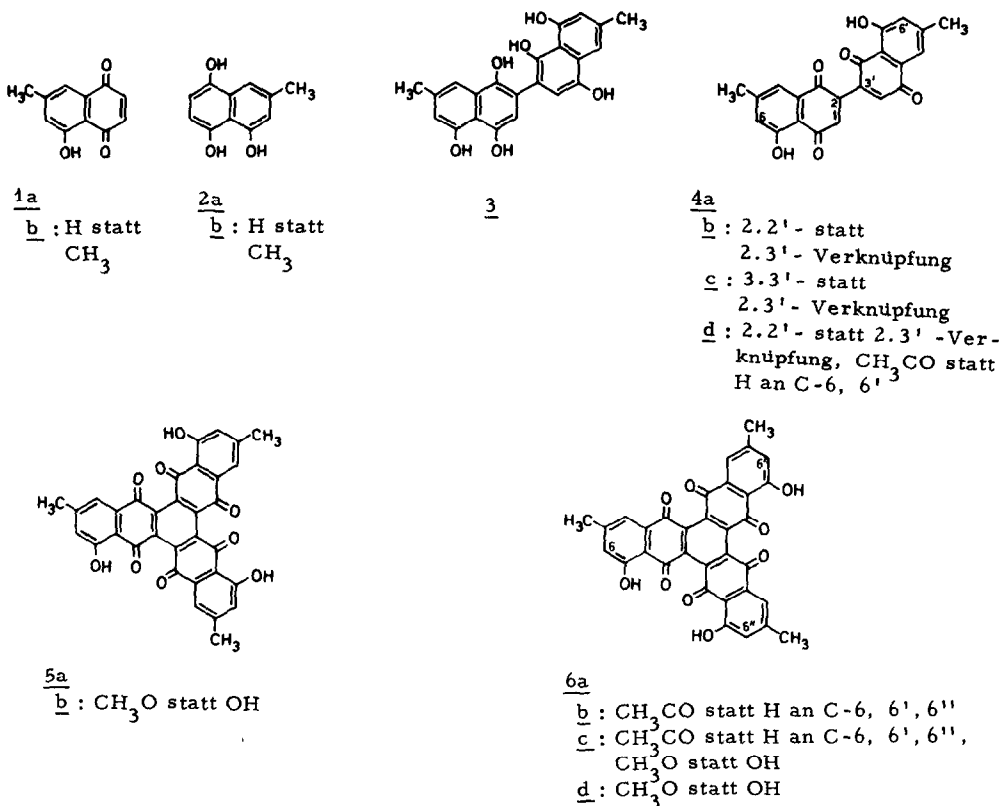
UV (Dioxan) : λ_{max} 423 (ε = 14 500), 299 (33 000), 273 (31 000). Lit. ⁴⁾ 421 (12 300), 299 (34 200), 276 (34 700), 228 (63 000).

IR (KBr) : 1675 s, 1637 s, 1250 s, 1126 m, 1100 m cm⁻¹. Lit. ⁴⁾ : 1665, 1630 cm⁻¹.

NMR (100 MHz, CF₃CO₂H) : s δ 7.73 ppm (1), s 7.82 (1) beide etwas verbreitert durch meta-Kopplung ; s 2.55 (3).

Der Trimethyläther wurde dargestellt durch Erhitzen von cyclo-Tri-7-methyl-juglon mit Natriumcarbonat/p-Toluol-sulfonsäure-methylester in 1.2.3-Trichlorbenzol (3 min Sieden) und Dünnschichtchromatographie (Chloroform/Kieselgel) des Reaktionsproduktes.

IR (KBr) : 2898 w, 2825 w, 1689 sh, 1672 s, 1600 s, 1319 s, 1057 s, 966 m cm⁻¹. Lit. ⁴⁾ : 1660 cm⁻¹. NMR (100 MHz, CDCl₃) : s δ 7.52 ppm (1), s 7.05 (1), s 3.99 (3), s 2.44 (3). Lit. ⁴⁾ : s 7.61 (1), s 7.14 (1), s 4.06 (3), s 2.51 (3).



Die Nebenfraktion der cyclo-Trimerisierung, aus Dioxan gelbe, bis 360°C nicht schmelzende Nadelchen, in konz. Schwefelsäure rostrot, in wässr. Natriumhydroxid violett, schwerlöslich in Chloroform, hat laut hochaufgelöstem Massenspektrum (Mol.-Masse Ber. 374.07902, Gef. 374.0790) die Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6$ eines Bi-7-methyl-juglons (Ausb. 29%). Daß 4a vorliegt, beweist das NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3) durch Doppelsatz der Signale : s δ 14.67(1), 14.29(1) ppm (2 OH, cheliert) ; s 7.60(1), s 7.49(1) verbreitert, s 7.09(1) verbreitert, s 7.02(1) (4 Aromat-H) s 6.76(2) (2 Olefin-H) ; s 2.45(3), s 2.34(3) (2 H_3C -Ar.).

Auch in Eisessig tritt cyclo-Trimerisierung ein. Aus der unter Stickstoff siedenden Eisessiglösung eines 1a/2a(5 : 1)-Gemisches war nach 5 h kristallines cyclo-Tri-7-methyl-juglon ausgefallen. Ausb. nach Chromatographie (Kieselgel/Chloroform/Methanol, 98 : 2) 80%, bezogen auf umgesetztes 2a.

Bei der Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 1a/2a-Gemischen unter unseren Versuchsbedingungen werden die Ringsysteme durch Phenol/Chinon- oder Radikal-Anion/Chinon-Addition verknüpft ¹⁾ ; und in Einklang damit erhält man über 3 das unsymmetrisch ⁵⁾

substituierte Dimere 4a. Übergang des Dimeren in das Trimere und cyclo-Trimere kann bei beiden Mechanismen zu 5a und 6a führen ; wobei aus Gründen, die hier nicht zu erörtern sind, die Entstehung von 5a plausibler ist.

Im Gegensatz zum 2.3'-verknüpften und daher unsymmetrisch ⁵⁾ substituierten 1a-Dimeren 4a könnte aus einem in 2.2'- oder 3.3'-Stellung verbundenen symmetrisch ⁵⁾ substituierten 1a-Dimeren wie Biramentaceon (4b) ⁶⁾ oder Mamegakanon (4c) ⁷⁾ nur das unsymmetrisch ⁸⁾ substituierte cyclo-Trimere (6a) entstehen ; einerlei nach welchem Mechanismus oder Substitutionsschema sich das Monomere mit dem Dimeren zum Trimeren und cyclo-Trimeren verbindet.

Im Triannellinon (6b) ⁹⁾ ist die unsymmetrische ⁸⁾ Stellung der Substituenten durch das NMR-Spektrum (CDCl₃) bewiesen : s δ 11.74 ppm (1), s 11.64(2) für die OH-Gruppen ; s 4.24 (1), s 4.22 (2) für die CH₃O-Gruppen des Trimethyläthers 6c. Diese Stellung war zu erwarten, wenn das in Diospyros *revoluta* neben 6b vorkommende Diannellinon 4d ¹⁰⁾ oder eine Vorstufe davon Zwischenprodukt der 6b-Biogenese ist.

Wegen der geringen Chloroformlöslichkeit unseres cyclo-Tri-7-methyl-juglons konnten die NMR-Signale der Hydroxyle nicht vermessen werden. Da anzunehmen ist, daß sich die δ -Werte der CH₃O-Singulets von 6d um den gleichen Betrag (0.02 ppm) unterscheiden wie bei 6c, unser Trimethyläther dagegen ein scharfes Singulett (δ 3.99) zeigt, kommt ihm Formel 5b zu ; d.h. unser cyclo-Trimeres ist - in Übereinstimmung mit unseren Überlegungen zum Reaktionsverlauf der Trimerisierung - symmetrisch substituiert und damit synthetisches Xylopyrin (5a).

Da Xylopyrin symmetrisch substituiert ist, kann bei seiner Biogenese ein symmetrisch substituiertes Dimeres wie 4b oder 4c nicht Zwischenprodukt sein.

Aus der anaerob gehaltenen Pyridinlösung eines Juglon (1b)/1.4.5-Trihydroxy-naphthalin (2b) (5 : 1)-Gemisches wurde nach 1 h/20°C in 8 proz. Ausb. cyclo-Trijuglon und zu 14% Bi-juglon isoliert. cyclo-Tri-juglon, aus Dioxan, gelbe, bis 360°C nicht schmelzende Prismen löst sich in konz. Schwefelsäure rot und in wäßr. Natriumhydroxid rotviolett. C₃₀H₁₂O₉ (516.4) Ber. C 69.77 H 2.34 ; Gef. C 69.93 H 2.46. Mol.-Masse Ber. 516.04811 ; Gef. 516.0481. Mit Acetanhydrid/Perchlorsäure (2 h/50°C) gab das cyclo-Trimere ein kristallisiertes Triacetat C₃₆H₁₈O₁₂ (642.5) Ber. C 67.29 H 2.82 3 CH₃CO 20.1 ; Gef. C 67.30 H 2.85 CH₃CO 19.6. Bi-juglon, gelbe Nadeln aus Dioxan, bis 360°C nicht schmelzend, löst sich in Schwefelsäure mit violetter, später blau werdender Farbe und in wäßr. Natriumhydroxid rotviolett. C₂₀H₁₀O₆ (346.3) Ber. C 69.37 H 2.91 ; Gef. C 69.25 H 2.87. Mol.-Masse, Ber. 346.04772 ; Gef. 346.0477. An Kieselgel gelb adsorbiertes

Bi-juglon wird beim Erhitzen violett, beim Erkalten wieder gelb. In Lösung tritt keine Thermochromie auf.

Die Massenspektren verdanken wir Herrn Prof. Dr. G. Spittler, die NMR-Spektren Herrn Doz. Dr. H. Lackner.

REFERENCES

1. H. Brockmann, H. Greve und W. Waldmüller⁺, Chem. Ber. 104, 1436 (1971).
2. R.G. Cooke und H. Dowd, Aust. J. Chem. 6, 53 (1953).
3. H. Laatsch, Dissertat. Univ. Göttingen 1973.
4. G.S. Sidhu und K.K. Prasad, Tetrahedron Lett. 1970, 1739.
5. Bezogen auf eine senkrecht durch die Ringverknüpfungsbindung gelegte Ebene.
6. V. Krishnamoorthy und R.H. Thomson, Phytochemistry 8, 1951 (1969).
7. K. Yoshihira, M. Tezuka und S. Natori, Tetrahedron Lett. 1970, 7.
8. Bezogen auf eine senkrecht zur Ringebene durch die Molekülmitte gehende dreizählige Symmetrieachse.
9. R.G. Cooke und J.G. Down, Tetrahedron Lett. 1970, 583.
10. R.G. Cooke und L.G. Sparrow, Aust. J. Chem. 18, 218 (1957).