

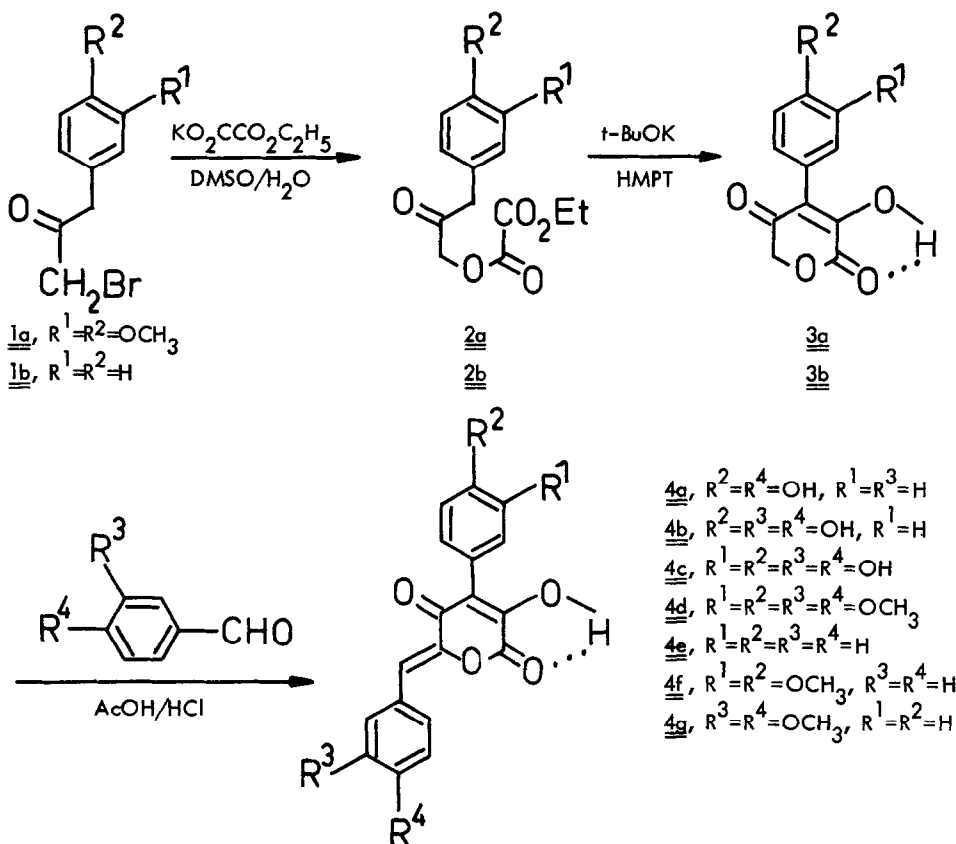
SYNTHESE VON GREVILLIN C UND VERWANDTEN 2H-PYRAN-2,5(6H)-DIONEN ¹⁾

Hans-Joachim Lohrlich und Wolfgang Steglich *

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 18 June 1975; received in UK for publication 7 July 1975)

Für die Grevilline A, B und C, charakteristische gelbe Farbstoffe der Röhrlingsgattung SUILLUS, leiteten wir die Formeln 4a, 4b und 4c ab ²⁾. Im Folgenden beschreiben wir die Synthese von 4c und einigen verwandten 2H-Pyran-2,5(6H)-dionen.



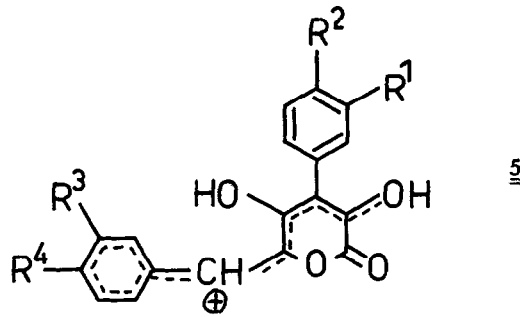
Ausgangsmaterial für die Darstellung von 4c war das α -Bromketon 1a ³⁾, das mit Kalium-äthyl-hydrogenoxalat in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ (8/2), 60 h bei 20° , zum Ester 2a [gelbes Öl, IR (CCl_4) 2940, 1755, 1520 cm^{-1} ; Ausbeute

50%] ⁴⁾ umgesetzt wurde. Nach verschiedenen erfolglosen Versuchen gelang die Cyclisierung zum 2H-Pyran-2,5(6H)-dion 3a mit *t*-BuOK in HMPT (2 h/40–50°, Ausbeute 24%). 3a [Schmp. 177–178°, IR (KBr): 3430, 1735, 1720, 1675, 1640, 1515 cm⁻¹; NMR (Pyridin-d₅) δ_{CH₂} 5.12 (s) [2]] lieferte bei der Kondensation mit 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in Eisessig/konz. Salzsäure (92/8) hellgelben Grevillin-C-tetramethyläther 4d [Schmp. 220–222°, IR (KBr): 3300, 1730, 1660, 1585, 1510 cm⁻¹, UV (MeOH): λ_{max}(nm)/lg ε 386/4.29, 299/4.27; Ausbeute 48%]. Die Abspaltung der O-Methylgruppen gelang mit BBr₃ in Methylenchlorid (1 h/20°). Nach Zerlegung des Borkomplexes mit wässriger Salzsäure unter Zugabe von etwas Ascorbinsäure und anschließender Säulenchromatographie an acetyliertem Polyamid mit Aceton/Methanol (9:1) wurde in über 50% Ausbeute 4c isoliert, nach UV, IR, NMR, MS und chromatographischem Verhalten identisch mit natürlichem Grevillin C. Methylierung von 4d mit (CH₃)₂SO₄/K₂CO₃ in Aceton ergab Grevillin-C-pentamethyläther [Schmp. 194–195°, IR (KBr) 2940, 1740, 1660, 1590, 1515 cm⁻¹].

Die beschriebene Synthese ist sehr variationsfähig und gestattet auch die Darstellung von Derivaten, deren Benzolringe unsymmetrisch substituiert sind. So ergibt die Kondensation von 3a mit Benzaldehyd das Dimethoxyderivat 4f [Schmp. 220°/Zers.; Ausbeute 21%]. Der Grundkörper 4e wurde über 2b [Schmp. 43°, IR (KBr) 2970, 1735, 1730, 1720 cm⁻¹, Ausbeute 72%] und 3b [Schmp. 173–175°, IR (KBr): 3280, 1725, 1670, 1642 cm⁻¹, Ausbeute 33%] erhalten. Je nachdem, ob im Kondensationsschritt Benzaldehyd oder 3,4-Dimethoxybenzaldehyd eingesetzt wurden, resultierten 4e [Schmp. 237–238°, IR (KBr): 3300, 1710, 1580 cm⁻¹; UV(CH₃CN) λ_{max}(nm)/lg ε 248,251/4.17, 332/4.18, NMR (DMSO-d₆): δ 7.02 (s) [1], 7.42 (m) [8], 7.90 (m) [2], Ausbeute 43%] oder das Dimethoxyderivat 4g [Schmp. 223°, IR (KBr): 3280, 1720, 1655, 1584, 1510 cm⁻¹; Ausbeute 36%].

Wie die natürlichen Grevilline 4b und 4c verfärben sich auch 4d, 4g und Grevillin-C-pentamethyläther mit konz. Schwefelsäure intensiv lila (λ_{max} ≈ 560 nm), während bei den 6-Benzyliden-Derivaten 4e und 4f eine Orangefärbung (λ_{max} ≈ 500 nm) auftritt.

Dies ist mit einer Protonierung der 5-Carbonylgruppe unter Ausbildung des delokalisierten Kations 5 zu erklären.



Da das massenspektrometrische Zerfallsverhalten der Grevilline in erster Linie vom Heterocyclus bestimmt wird, sind die Fragmentationen bei allen untersuchten Verbindungen 4 vergleichbar. Besonders charakteristisch ist die Ionenfolge $M^+ \rightarrow M^+ - CO_2H \rightarrow M^+ - CO_2H - CO \rightarrow M^+ - CO_2H - 2 CO$ (Tabelle 1), für die der folgende Mechanismus vorgeschlagen wird ⁵⁾

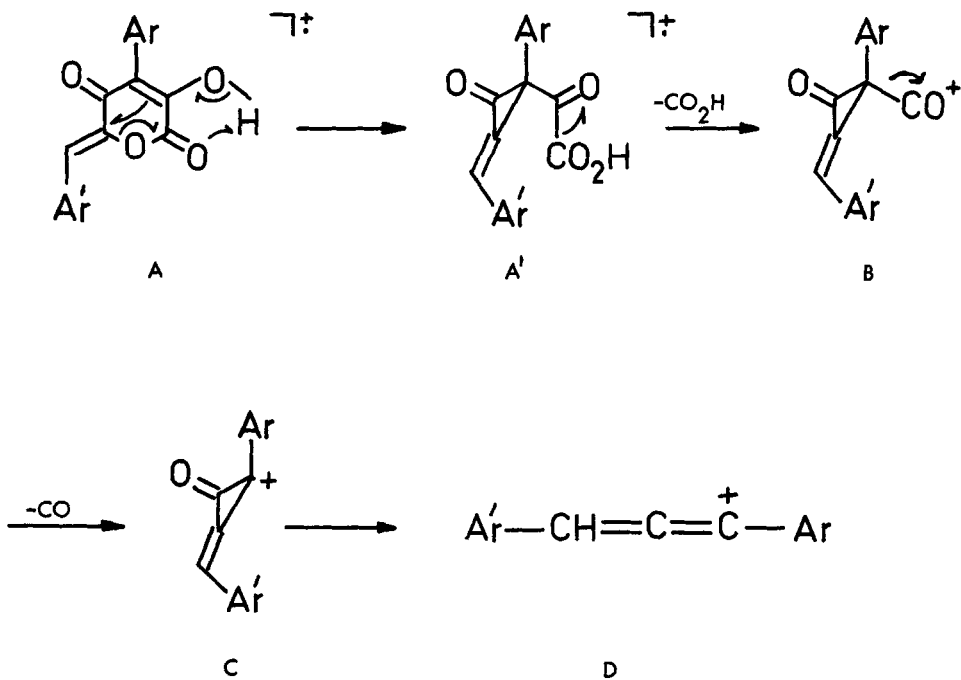


Tabelle 1. Typische Fragmentationen der Grevilline 4 ⁶⁾

| Verbindung | Fragmentation m/e (rel. Intensität) | | | |
|------------|-------------------------------------|------------|------------|------------|
| | A(A') | B | C | D |
| <u>4c</u> | 356 (100 %) | 311 (19 %) | 283 (5 %) | 255 (23 %) |
| <u>4d</u> | 412 (100 %) | 367 (8 %) | 339 (3 %) | 311 (14 %) |
| <u>4e</u> | 292 (100 %) | 247 (37 %) | 219 (11 %) | 191 (57 %) |
| <u>4f</u> | 352 (100 %) | 307 (8 %) | 279 (2 %) | 251 (18 %) |
| <u>4g</u> | 352 (100 %) | 307 (14 %) | 279 (5 %) | 251 (21 %) |

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

L I T E R A T U R

- 1) 24. Mitteilung über Pilzpigmente, 23. Mitteil. H. Besl, H.-J. Hecht, P. Luger, V. Pasupathy und W. Steglich, Chem. Ber., im Druck
- 2) W. Steglich, H. Besl und A. Prox, Tetrahedron Letters 1972, 4895, vgl. auch H. Besl, I. Michler, R. Preuß und W. Steglich, Z. Naturforsch. 29c, 784 (1974).
- 3) F.G. Bordwell, R.G. Scamehorn und W.R. Springer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2087 (1969).
Die Umsetzung des Diazoketons zum α -Bromketon bei 20° lieferte als Hauptprodukt stets das 1-Brom-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propanon, vgl. dagegen K. Brewster und R. M. Pinder, Synthesis 1971, 307-8.
- 4) Die Ausbeuten beziehen sich auf die reinen isolierten Produkte. Alle Verbindungen lieferten richtige Elementaranalysen.
- 5) Zur Diskussion der Massenspektren vgl. H. Besl, Dissertation, Technische Universität München 1971.
- 6) Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 711 mit Direkteinlaß bei 70 eV aufgenommen.