

SYNTHESE DIMERER JUGLONE UND METHYLJUGLONE

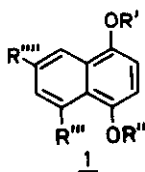
Hartmut Laatsch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

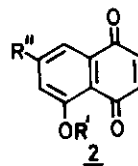
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

(Received in Germany 7 July 1976; received in UK for publication 30 July 1976)

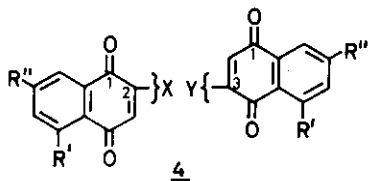
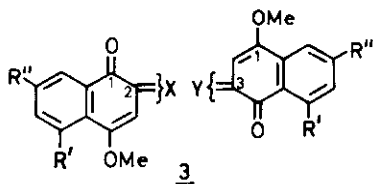
Um zu entscheiden, ob das aus 1,4,5-Trihydroxi-naphthalin (1a) und Juglon (2a) durch Phenol/Chinon-Addition entstandene Bijuglon <sup>1)</sup> in 2,2'-, 3,3' - oder 2,3' - Stellung verknüpft ist, wurden analog zur Darstellung von 2,2'-Binaphthyl-1,4,1',4'-dichinon (4a) aus Naphthohydrochinon-mono-methyläther (1b) [1b → 3a → 4a ] <sup>2)</sup> 2,2'-Bijuglon (4b), 3,3'-Bijuglon (4c), ihre Dimethyläther 4d und 4e, sowie der 2,3'-Bijuglon-dimethyläther (4f) synthetisiert.



<u>1</u>	R'	R''	R'''	R''''
a	H	H	OH	H
b	H	Me	H	H
c	H	Me	OH	H
d	Me	H	OH	H
e	Ac	Me	OH	H
f	Me	Ac	OAc	H
g	H	H	OBz	H
h	Bz	H	OBz	H
i	Bz	Me	OBz	H
k	H	H	OMe	H
l	Me	H	OMe	H
m	H	Me	OMe	H
n	Bz	H	OMe	H
o	Bz	Me	OMe	H
p	H	H	OH	Me
q	H	Me	OH	Me
r	Me	H	OH	Me



<u>2</u>	R'	R''
a	H	H
b	Bz	H
c	H	Me



<u>3/4</u>	dimer	R'	R''
a	XX	H	H
b	XX	OH	H
c	YY	OH	H
d	XX	OMe	H
e	YY	OMe	H
f	XY	OMe	H
g	XY	OH	H
h	XX	OH	Me
i	YY	OH	Me
j	XX	OMe	Me
k	YY	OMe	Me
l	XY	OMe	Me
m	XY	OH	Me

Die Verätherung von 1a mit Methanol/Chlorwasserstoff analog zur Synthese von 1b<sup>3)</sup> gab ein Gemisch aus 1c (13%) und 1d (74%), aus dessen konzentrierter benzolischer Lösung ein Teil von 1c rein auskristallisierte. Zur Isolierung des Hauptproduktes 1d wurde das 1c/1d-Gemisch acetyliert und das aus der Methanollösung der Acetate 1e/1f auskristallisierende 1f alkalisch zu 1d verseift.

Eine gezielte 1d-Synthese gelang auf folgendem Wege: 1. Benzylierung von 2a zu 2b (Benzyljodid/Silberoxid), 2. Reduktion von 2b zu 1g in Äther mit wässrigem Dithionit, 3. Benzylierung von 1g zu 1h (Benzylchlorid/Kaliumcarbonat/Isobutyl-methylketon), 4. Methylierung von 1h zu 1i (Dimethylsulfat/Natronlauge/Dioxan) und 5. Hydrogenolyse von 1i zu 1d.

Methanol/Salzsäure-Verätherung von 1j gab nur 1k (94%); zur Synthese des hier nicht gefundenen 1l wurde 1j über 1m zu 1n umgesetzt, das sich hydrogenolytisch zu 1l debenzylisieren ließ.

1c und 1d ließen sich durch Bleidioxid in Methanol/Chloroform (1:1), 1k und 1l besser durch Silberoxid in Triäthylamin/Chloroform zu 80-95% zu den aus Pyridin oder Methanol/Chloroform in braunvioletten, metallisch glänzenden Nadeln kristallisierenden 2,2'-Dinaphthyliden-1,1'-chinonen 3b [IR (KBr): 1610, 1592 cm<sup>-1</sup>], 3c [1582], 3e [1616, 1587] und 3d [1597] dimerisieren, die durch 65 proz. Salpetersäure zu 80-95% zu den Bijuglonen 4b, 4c, 4e und 4d oxidiert wurden.

Erwartungsgemäß gab die gemeinsame Oxidation von 1k und 1l neben 3d und 3e auch 3f, das sich zusammen mit 3e chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) vom schneller laufenden 3d abtrennte. Oxidation von 3e/3f mit Salpetersäure lieferte eine chromatographisch trennbare 4e/4f-Mischung. Die gemeinsame Oxidation von 1c und 1d gab dagegen kein 2,3'-Bijuglon (4g); vermutlich, weil - chromatographisch nachweisbar - 1d erheblich schneller oxidiert wird als 1c.

Tabelle 1: IR-Banden (KBr, cm<sup>-1</sup>) dimerer Juglone

<u>4b</u>	1645, 1626, 1332, 1008, 761	<u>4c</u>	1672, 1637, 1295, 1081, 833
<u>4d</u>	1653, 1229, 1131, 1028, 906	<u>4e</u>	1661, 1212, 1050, 891, 828
<u>4f</u>	1661, 1470, 1443, 1025, 828		

Auffällig ist die, verglichen mit 4c und 4e, erheblich geringere Löslichkeit von 4b und 4d in Chloroform und Trifluoressigsäure. Die R<sub>F</sub>-Werte (DC, Kieselgel/Chloroform) nehmen in der Reihenfolge 4b>4c>4e>4f>4d ab; ebenso die Lichtempfindlichkeit von 4e>4f>4d.

Tabelle 2: 100 MHz-NMR-Spektren von Bijuglonen und Bi-7-methyljuglonen  
( $\delta$ -Werte in ppm, bezogen auf TMS als internem Standard)

Sub- stanz	Lösungs- mittel	2-H und 2'-H	3-H und 3'-H	5-OH (OMe) und 5'-OH (OMe)	6-H und 6'-H	7-H (Me) und 7'-H (Me)	8-H und 8'-H
<u>4b</u>	TFE	-	7.33s	(-) <sup>†)</sup>	7.50m	7.82m	
<u>4c</u>	TFE	7.28s	-	(-)	7.44m	7.78m	
<u>4d</u>	TFE	-	7.27s	4.11s	7.61m	7.93m	
<u>4e</u>	TFE	7.31s	-	4.04s	7.53m	7.90m	
<u>4f</u>	TFE	7.31s	7.23s	4.04s 4.07s	7.54m	7.90m	
<u>4h</u>	TFE	-	7.17s	(-)	7.30s breit	2.50s	7.68s breit
	CDCl <sub>3</sub> <sup>4)</sup>	-	6.97		7.08	2.42	7.45
<u>4i</u>	TFE	7.28s	-	(-)	7.29d J=1.5Hz	2.50s	7.71d J=1.5Hz
	TFE/ CDCl <sub>3</sub> <sup>5)</sup>	7.18	-	(-)	7.22	2.51	7.63
	TFE/ CDCl <sub>3</sub> <sup>8)</sup>	7.05	-	(-)	7.18	2.48	7.54
<u>4j</u>	TFE	-	7.20s	4.05s	7.34s breit	2.54s	7.73s breit
<u>4k</u>	TFE	7.24s	-	4.03s	7.34s breit	2.55s	7.76s breit
	CDCl <sub>3</sub> <sup>8)</sup>	6.87	-	3.94	7.05	2.49	7.56
<u>4l</u>	TFE	7.24s	7.18s	4.01s 4.04s	7.34s breit	2.54s	7.72s 7.76s breit

<sup>†)</sup> in TFE nicht beobachtbar

3,3'-Bijuglon (4c) und sein Dimethyläther 4e stimmten in NMR- und IR-Spektren,  $R_F$ -Werten und Analysenzahlen mit dem durch Phenol/Chinon-Addition von 1a und 2a entstandenen Bijuglon <sup>4)</sup> und seinem Dimethyläther überein; womit bewiesen ist, daß bei der Phenol/Chinon-Addition die beiden Ringsysteme in 3,3'-Stellung verknüpft werden.

Um in gleicher Weise zu entscheiden, ob in einem durch Phenol/Chinon-Addition von 1a an 7-Methyljuglon (2c) entstandenen Bi-7-methyljuglon die Ringsysteme 2,2'-, 3,3'- oder 2,3'-verknüpft sind, wurden, analog zur Synthese der Bijuglone, die Bi-7-methyljuglone 4h (Biramentaceon <sup>4)</sup>), 4i (Mamegakinon <sup>5)</sup>), 4j, 4k und 4l [Dimethyläther des Rotundichinons (4m) <sup>6)</sup>] dargestellt <sup>7)</sup>.

Für den NMR-spektrometrischen Vergleich (Tabelle 2) eignete sich als Lösungsmittel Trifluoressigsäure, die alle Verbindungen ausreichend löste.

Wie erst nach Abschluß dieser Versuche bekannt wurde, haben B.C.Maiti, O.C. Musgrave und D.Skoyles <sup>9)</sup> auf gleichem Wege (nur die Ausgangsverbindungen 1p und 1q wurden anders dargestellt) Diosindigo B (3h), Biramentaceon (4h), Mamegakinon (4i) und Rotundichinon (4m) synthetisiert.

---

Die NMR-Spektren verdanke ich Herrn Prof. Dr. H. Lackner.

#### Literatur

1. H. Brockmann und H. Laatsch, Tetrahedron Lett. 1973, 3695.
2. St. Goldschmidt und H. Wessbecher, Ber. Deut. Chem. Ges. 61, 372 (1928).
3. D.R.P. 173 730; C. 1906, II, 934.
4. V. Krishnamoorthy und R. H. Thomson, Phytochemistry 8, 1951 (1969).
5. K. Yoshihira, M. Tezuka und S. Natori, Tetrahedron Lett. 1970, 7.
6. L. M. van der Vijver und K. W. Gerritsma, Phytochemistry, im Druck.
7. Die Synthese der natürlich vorkommenden 4i-Vorstufe Diosindigo A war bereits bekannt; O. C. Musgrave und D. Skoyles, J. C. S. Perkin I, 1974, 1128.
8. K. Yoshihira, S. Natori und P. Kanchanapee, Tetrahedron Lett. 1967, 4857.
9. B. C. Maiti, O. C. Musgrave und D. Skoyles, J. C. S. Chem. Comm. 1976, 244.