

ZUR DIMERISIERUNG UND CYCLO-TRIMERISIERUNG
VON JUGLON UND 7-METHYLJUGLON

Hans Brockmann und Hartmut Laatsch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

D-3400 Göttingen, Tammannstr. 2

(Received in Germany 24 November 1977; received in UK for publication 8 December 1977)

Bei Versuchen, Juglon (1a) - ähnlich wie 1,4-Naphthochinon oder Naphthazarin ¹⁾ - durch Phenol/Chinon-Addition zu dimerisieren und cyclo-trimerisieren, erhielten wir vor einiger Zeit aus 1a und seinem Hydrochinon 2a [1a/2a (5 : 1)-Gemisch in Pyridin 1 h anaerob bei 20°C gehalten] in geringer Ausbeute ein kristallisiertes Bijuglon ($\sim 8\%$) ²⁾ und zu $\sim 3\%$ cyclo-Trijuglon (7a oder 8a) ³⁾.

Zu erheblich besseren Bijuglon-Ausbeuten kamen wir inzwischen, als man äquimolare 1a/2a-Gemische in 4-8 proz. Lösung in Methanol/Pyridin (3 : 2) 1 h anaerob bei 20°C hielt, die Reaktionsprodukte in Dimethylsulfoxid mit Chloranil behandelte, um Hydrochinone wie z.B. 3a, 4a, 6 zu 5a bzw. 7a zu dehydrieren, und anschließend aus Chloroform an Kieselgel chromatographierte. Das dabei zu 22-30% angefallene Bijuglon ist in unpolaren Solventen schwerlöslich; desgleichen der Dimethyläther, nicht dagegen das Diacetat.

Daß die Ringsysteme unseres Bijuglons symmetrisch (2, 2' - oder 3, 3') verknüpft sind, zeigte der ¹H-NMR-spektrometrische Vergleich seines Dimethyläthers mit 2, 2' -, 3, 3' - und 2, 3' - Bijuglon-dimethyläther ⁴⁾. IR-spektrometrischer Vergleich mit 2, 2' -, 3, 3' - Bijuglon und deren Diacetaten und Dimethyläthern zeigte, daß unser Dimeres 3, 3' - Bijuglon (5a) ist. Es kristallisiert in zwei im IR-Spektrum (KBr) verschiedenen Modifikationen: aus Dioxan in gelbroten Nadeln, aus Toluol in gelben, rechtwinkligen Plättchen.

Bei diesen Ansätzen fiel cyclo-Trijuglon in nennenswerter Menge nicht an. Dagegen erhielten wir es zu 14-19 % durch anaerobes Erhitzen von 1a/2a (10 : 1)-Gemischen in Eisessig (5 h, 120°C) und Chromatographie der zuvor mit Chloranil behandelten Reaktionsprodukte aus Chloroform an Kieselgel. Als Nebenprodukt wurde zu 3-4% 3, 3' - Bijuglon (5a) isoliert.

Läuft die cyclo-Trimerisierung über 5a oder dessen Vorprodukt 3a bzw. 4a, so kann von den beiden formal möglichen cyclo-Trimeren 7a und 8a nur das unsymmetrisch substituierte 7a entstehen. Daß für unser cyclo-Trijuglon in der Tat Formel 7a gilt, zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CDCl_3) seines kristallisierten Triacetates durch zwei scharfe Singulets bei δ 2.48 (2) und 2.51 (1) ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des cyclo-Trijuglon-trimethyläthers dagegen gab sich die unsymmetrische Stellung der Methoxyle nicht durch zwei Methoxyl-Signale zu erkennen. Da das kürzlich aus der Wurzelrinde von Juglans regia isolierte "Trisjuglon" ⁵⁾ im IR-Spektrum mit unserem cyclo-Trijuglon übereinstimmt, ist es wie dieses nach 7a zu formulieren.

Unter gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von 5a gaben äquimolare Gemische von 7-Methyljuglon (1b) und seinem Hydrochinon 2b zu 30-40% ein kristallisiertes Dimeres, dessen NMR-Spektrum ebenso wie das seines kristallisierten Diacetates eine 2,2'- bzw. 3,3'-Verknüpfung der beiden 7-Methyljuglon-Reste anzeigte. IR-spektrometrischer Vergleich mit authentischem 2,2'- und 3,3'-Dimeren ⁴⁾ identifizierte unsere Verbindung als 7,7'-Dimethyl-3,3'-bijuglon (5b) (Mamegakinon ^{6, 7}).

cyclo-Trimeres war bei diesen Versuchen nur in geringer Menge entstanden; ein Befund, der nicht in Einklang zu bringen war mit unseren früheren Angaben, denen zufolge bei anaerober Umsetzung von 1b/2b (5 : 1)-Gemischen in Äthanol/Pyridin (3 : 2) als Hauptprodukt das mit Xylopyrin ⁸⁾ identische cyclo-Trimere von 1b entsteht. Überprüfung zeigte, daß unter den damaligen Bedingungen eine chromatographische Trennung von 5b und cyclo-Trimerem nicht zu erreichen war, und das für reines Xylopyrin gehaltene Reaktionsprodukt ein 5b / Xylopyrin-Gemisch gewesen ist, aus dem reines Xylopyrin erst beim Umkristallisieren aus Tetrachloräthan (angewandt, für die zur IR- und NMR-Spektrometrie bestimmten Präparate) abgetrennt wurde.

Bei diesen ersten Dimerisierungsversuchen wurde zu $\sim 14\%$ eine kristallisierte Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6$ isoliert, die wir auf Grund ihres $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zunächst für ein 2,3'-Dimeres von 1b hielten ³⁾, und die in geringerer Ausbeute auch bei der vorstehend beschriebenen 5b-Darstellung anfiel. NMR-spektrometrischer Vergleich ihres Dimethyl-

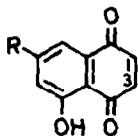
äthers mit 7, 7'-Dimethyl-2, 3'-bijuglon-dimethyläther ⁴⁾ zeigte jedoch, daß die beiden Dimethyläther nicht identisch sind.

Bei der früher beschriebenen cyclo-Trimerisierung von 7-Methyljuglon (1b) in saurem Medium (anaerobes Erhitzen von 1b/2b (10 : 1)-Gemischen in Essigsäure, 120°C, 5 h) ließ sich aus dem Reaktionsgemisch das mit Xylospyrin identische cyclo-Tri-(7-methyljuglon) in Ausbeuten bis zu 30% isolieren ³⁾. Da das ¹H-NMR-Spektrum seines Trimethyläthers nur ein Methoxyl-Singulett zeigte, fiel die Entscheidung zwischen 7b und 8b zunächst zugunsten von 8b ³⁾.

Erneute Cyclisierungsversuche mit 1b - analog aufgearbeitet wie bei 7a - lieferten neben dem cyclo-Trimeren (Xylospyrin) (22%) zu 6% auch das Dimere 5b; ein Befund, der schließen ließ, daß Xylospyrin ebenso wie unser cyclo-Trijuglon (7a) unsymmetrisch substituiert ist und somit die Konstitution 7b hat. Die Bestätigung brachte das ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃) des Xylospyrin-triacetes, das neben zwei verbreiterten Aromat-Singulett (δ 7.88, 7.31) und einem scharfen Singulett (δ 2.59) der Methylgruppen zwei Acetyl-Singulett [δ 2.49 (1) und 2.46 (2) ppm] zeigte.

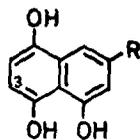
References and Notes

1. H. Brockmann, H. Greve und W. Waldmüller, Chem. Ber. **104**, 1436 (1971).
2. Alle Ausbeute-Proz. dieser Mitteilung bezogen auf eingesetztes Chinon/Hydrochinon-Gemisch.
3. H. Brockmann und H. Laatsch, Tetrahedron Lett. **1973**, 3695. Die dort angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes 1a bzw. 1b unter der Voraussetzung, daß die Dimerisierung stöchiometrisch nach 3 mol 1a (b) → 1 mol 5a (b) + 1 mol 2a (b) verläuft und die cyclo-Trimerisierung nach 6 mol 1a (b) → 1 mol 7a (b) + 3 mol 2a (b).
4. H. Laatsch, Tetrahedron Lett. **1976**, 3287.
5. G. S. Sidhu, M. Pardhasaradhi und M. Hari Babu, Indian Journ. Chem. **13**, 749 (1975).
6. K. Yoshihira, M. Tezuka und S. Natori, Tetrahedron Lett. **1970**, 7.
7. Herrn Prof. Dr. R. H. Thomson, Aberdeen, danken wir für eine Probe von authentischem Mamegakinon.
8. G. Sidhu und K. K. Prasad, Tetrahedron Lett. **1970**, 1739.



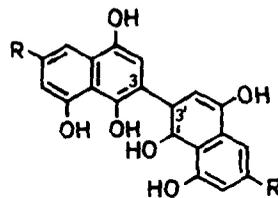
1a: R = H

b: R = CH₃



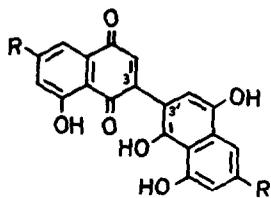
2a: R = H

b: R = CH₃



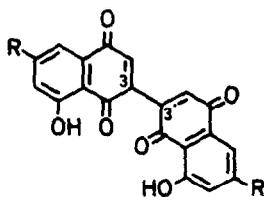
3a: R = H

b: R = CH₃



4a: R = H

b: R = CH₃

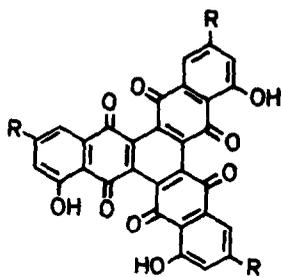


5a: R = H

b: R = CH₃

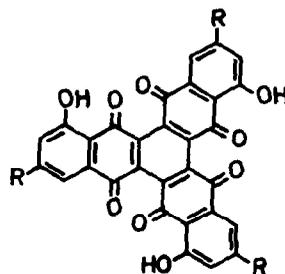


6



7a: R = H

b: R = CH₃



8a: R = H

b: R = CH₃