

Isogalpinon und Bidiospyrin, zwei neue oligomere
Hydroxy-methylnaphthochinone

Hartmut Laatsch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

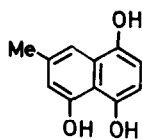
Aus C-2, 3-unsubstituierten Naphthohydrochinonen und entsprechenden Chinonen entstehen in anaerob gehaltenen Pyridin-Ethanol-Gemischen durch Phenol/Chinon-Addition zunächst dimere Naphthohydrochinone, die durch überschüssiges monomeres Chinon zu Chinhydrone oder Binaphthochinonen dehydriert werden können¹⁻³).

So erhält man z. B. aus einem 1:1-Gemisch von 1a und 1b in Pyridin-Ethanol (2:3) nach Oxidation des Leukodimeren 2a über 2b 30-40% Mamegakinon^{3,4} (3). Durch Phenol/Chinon-Addition reagiert ein Teil des Dimeren analog weiter, wobei nach Ringschluß und Dehydrierung cyclotrimeres Xylospyrin entsteht³).

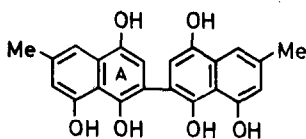
Bei der Suche nach höheren 1b-Oligomeren, die sich über 3 durch lineare Phenol/Chinon-Addition gebildet haben könnten, wurde in der Mutterlauge der 3-Synthese ein neues, zu Galpinon⁵ (7) isomeres 3,6':3',3' -Tri[7-methyljuglon] (11) gefunden und als weiteres Nebenprodukt das bisher unbekannte, dem Bis-isodiospyrin⁶ (8) ähnliche 3,6':3',3'':6'',3''' -Tetra[7-methyljuglon] (13) identifiziert. Trimeres und Tetrameres werden im folgenden als Isogalpinon bzw. Bidiospyrin bezeichnet.

Hauptbestandteil (12%, bezogen auf 1a/1b) von etwa 10 dünnschichtchromatographisch getrennten Nebenprodukten der 3-Synthese war eine aus Chloroform/Heptan in dunkelgelben Prismen kristallisierende Verbindung C₃₃H₂₀O₉ (hochaufgelöstes Massenspektrum, Elementaranalyse) mit einem für Juglonderivate typischen IR- und Elektronenspektrum [IR (KBr): 1669, 1634 cm⁻¹; UV (EtOH): λ_{max} (lgε) = 218 (4.96), 250 (4.59), 435 nm (4.16)]. Das NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃) zeigt durch zwei Singulets bei δ 2.44 (6H) und 2.36 (3H) drei aromatisch gebundene Methylgruppen an, drei chinoide 1H-Singulets liegen bei δ 6.89, 6.99 und 7.04, vier aromatische Protonensignale bei δ 7.30 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 1.5 Hz, 1H) und 7.61 (s, 1H); drei peri-Hydroxylgruppen absorbieren bei 11.68, 11.82 und 12.03 ppm.

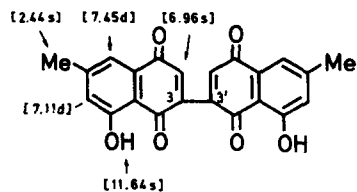
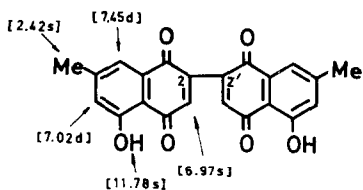
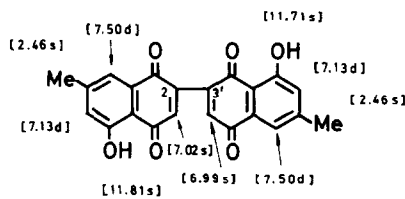
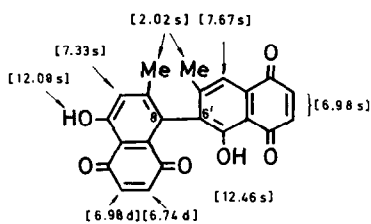
Massenspektrometrisch gibt das Chinon neben dem Molekülion (560, 100%) nur wenige Bruchstücke geringer Intensität [545 (18%, M-CH₃), 532 (5%, M-CO), 517 (5%, M-CO,

1a

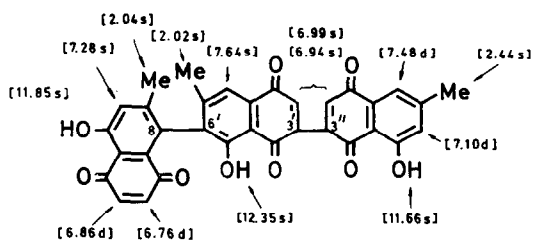
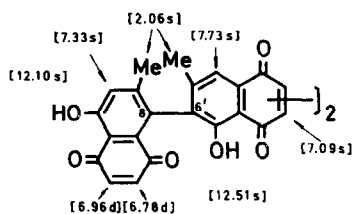
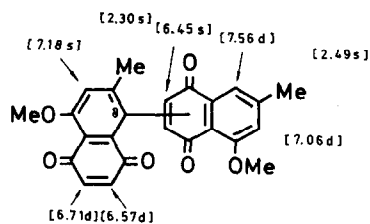
b Chinon statt
Hydrochinon

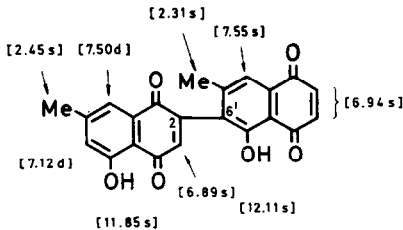
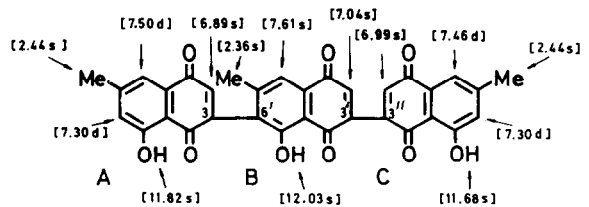
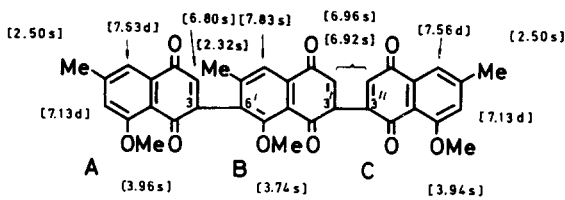
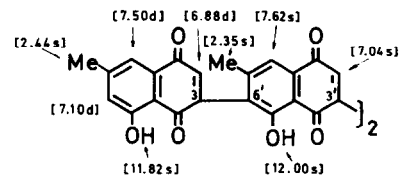
2a

b Ring A chinoid
statt hydrochinoid

3456a

b OCH₃ statt OH

789

10111213

-CH₃), 374 (15%, M-1b), 280 (11%, M²⁺), 188 (19%), 134 (22%)]. Nach den Spektren ist das neue Chinon ein Tri [7-methyljuglon].

Der NMR-spektrometrische Vergleich bereits bekannter oligomerer 7-Methyljuglone ergibt, daß eine Verknüpfung über den benzoiden Ring von 1b dessen 5-OH- und 6- bzw. 8-H-Signal ausnahmslos paramagnetisch um ca. 0.2 ppm gegenüber entsprechenden Signalen bei chinoider Verknüpfung [Mamegakinon⁵⁾ (3), Biramentaceon⁵⁾ (4) und Rotundichinon⁵⁾ (5)] verschiebt. Das Signal der sterisch gehinderten 7-Methylgruppe dagegen liegt bei benzoid-chinoider Verknüpfung (C-2, 6', C-2, 8', C-3, 6', C-3, 8') [Diospyrin⁷⁾ (10), Neodiospyrin-dimethyläther⁵⁾ (9)] um etwa 0.2, bei C-6, 8'-Verknüpfung [Isodiospyrin⁵⁾ (6a), Galpinon⁵⁾ (7)] sogar um 0.4 ppm bei höherem Feld. Entsprechend ist aus der Lage der OH- und Methylsingulets des Isogalpinons (11) bei 12.03 bzw. 2.36 ppm auf eine chinoid-benzoider Verknüpfung zweier 1b-Moleküle über C-2, 6' oder C-3, 6' zu schließen, was durch ein 1H-Singulett bei 7.61 für 8-H und die Lage des Methylsignals bei 2.36 ppm (statt ca. 2.0 wie in den benzoid-benzoid verknüpften Chinonen 6a und 7 bestätigt wird. Auch ist im NMR-Spektrum des Trimethyläthers 12 ein Methoxylsignal zu höherem Feld verschoben, während dessen Lage von einer Verknüpfung über C-8' (analog zu 6b⁸⁾ oder 9) kaum beeinflußt werden sollte. Entsprechend findet man zwei sich überlappende meta-koppelnde Dubletts mit chemischen Verschiebungen wie in 3 für die Protonen 6, 8, 6'' und 8'' der Ringsysteme A und C in 11. Dadurch und durch drei olefinische 1H-Singulets wird eine chinoid-benzoid: chinoid-chinoider Verknüpfung der 1b-Einheiten wie in 11 gesichert. Ob allerdings dieses

oder ein anderes der sechs möglichen Isomeren vorliegt, ist ohne Analyse der ^{13}C - ^1H -Kopplungen nicht sicher zu entscheiden; da aber bei Phenol/Chinon-Additionen von Juglonderivaten ^{2, 3, 9)} bisher in keinem Fall Addition an C-2 beobachtet wurde, ist 11 die wahrscheinlichste Struktur für das neue Trimere.

Die NMR-Daten eines zweiten, dünn-schichtchromatographisch zu 3% isolierten Nebenproduktes [IR (KBr): 1653, 1610 cm^{-1} ; UV (EtOH) λ_{max} (lg ϵ) = 219 (4.83) 245 (4.54), 435 nm (4.13)] der 3-Synthese entsprechen praktisch denen der Ringsysteme A und B in 10. Daß weitere Signale fehlen, die Verbindung einen kleineren R_{F} -Wert hat als 11 und die Molmasse zu 802 [dampfdruck-osmometrisch in Chloroform; ber. f. $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ (746)] bestimmt wurde, läßt den Schluß zu, daß dieses Chinon trotz seiner guten Löslichkeit in Chloroform ein zur zentralen Bindung symmetrisches Tetra [7-methyljuglon] ist, das sich von Diospyrin (10) oder wie 11 vom bisher unbekanntem 3,6'-Bi-methyljuglon ableitet. Unter der Voraussetzung, daß 3 über C-6 zu 11 reagieren kann, das sich - vermutlich aus einer Leukovorstufe - an ein weiteres Molekül 1b addiert, ist nur Struktur 13 wahrscheinlich, das zweite Nebenprodukt übereinstimmend mit der Elementaranalyse also 3,6' : 3'', 3''': 6'', 3'''' - Tetra [7-methyljuglon] (13, Bidiospyrin). Es steht zu Diospyrin (10) und Isogalpinon (11) in der selben Beziehung wie Bis-isodiospyrin (8) zu Galpinon (7) und Isodiospyrin (6a), wie der Vergleich der NMR-Daten bestätigt.

Andere, bei den Umsetzungen mit 1b in kleinen Mengen gebildeten Nebenprodukte erwiesen sich durch die NMR-spektroskopisch ermittelte Zahl ihrer Hydroxylgruppen als höhere 1b - Oligomere; sie wurden bisher nicht näher untersucht.

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

References and Notes

1. H. Brockmann, H. Greve und W. Waldmüller, Chem. Ber. 104, 1436 (1971).
2. H. Brockmann und H. Laatsch, Tetrahedron Lett. 1973, 3695.
3. H. Brockmann und H. Laatsch, Tetrahedron Lett. 1977, 453.
4. Alle NMR-Spektren wurden bei 100 MHz in CDCl_3 gemessen; Konstanten für meta-Kopplungen 1,5-2 Hz, für chinoide ortho-Kopplungen 10 Hz.
5. NMR-Daten aus: M. A. Ferreira, A. C. Alves, M. A. C. Costa und M. I. Paul, Phytochemistry 16, 117 (1977).
6. K. Yoshihira, M. Tezuka und S. Natori, Tetrahedron Lett. 1970, 7.
7. I. J. Lillie, O. C. Musgrave und D. Skoyles, J. C. S. Perkin I 1976, 2155.
8. G. S. Sidhu und K. K. Prasad, Tetrahedron Lett. 1967, 2905.
9. Dimerisierung von Stypandron ergibt das ebenfalls 3,3'-verknüpfte Dianellinon: H. Brockmann und H. Laatsch, Tetrahedron Lett., in Vorber.

(Received in Germany 18 July 1978; accepted for publication 8 August 1978)