

STRUCTURE DE LA YANGONINE ÉTUDE SPECTRO- GRAPHIQUE DANS L'ULTRAVIOLET ET L'INFRAROUGE*

I. CHMIELEWSKA, J. CIEŚLAK, K. GORCZYŃSKA†, B. KONTNIK† et K. PITAKOWSKA†
Institut de Chimie Organique de l'Université de Varsovie, Pologne

(Received 8 January 1958)

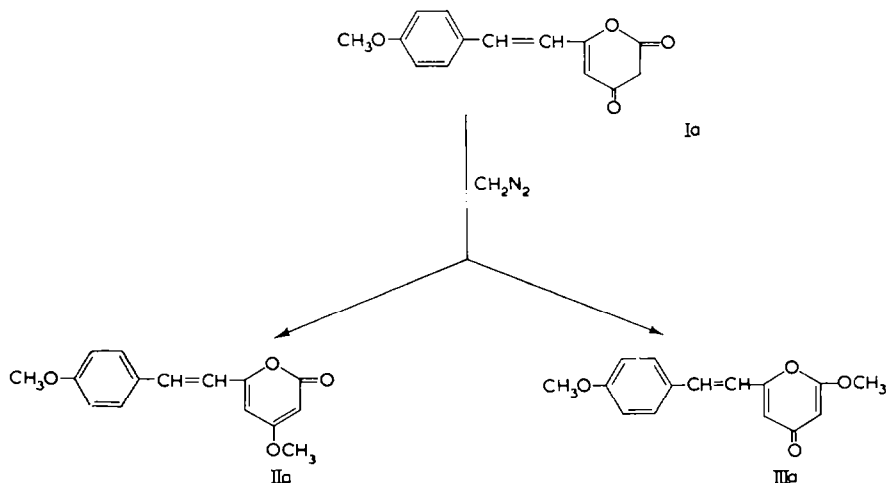
Résumé—On a exécutées les mesures d'absorption U.V. et I.R. de la yangonine (IIa), de la pseudoyangonine (IIIa) et des composés apparentés (IIb, c, d et IIIb, c, d). Les spectres d'absorption confirment la structure 4H-pyran-2-one de composés (IIa, b, c, d) et la structure 4H-pyran-4-one de composés (IIIa, b, c, d).

Abstract—The U.V. and I.R. absorption spectra of yangonine (IIa), pseudoyangonine (IIIa) and related compounds have been recorded. The absorption of the compounds of type II proves for their structure as 2H-pyran-2-one, and the absorption of the compounds of type III—their structure as 4H-pyran-4-one.

EN 1914 Borsche et Gerhardt, se basant sur le comportement chimique et sur l'analyse des produits de sa dégradation, ont proposé pour la *yangonine*—colorant de la racine de *Macropiper methysticum* [Radix Kawa-Kawa] une structure de *p*-méthoxystyryl/6-méthoxy-2-pyrone-4 (IIIa).¹

Cette formule a été généralement admise et jusqu'à présent ce colorant est cité dans la bibliographie comme le cas exceptionnel d'une méthoxy-2-pyrone-4 naturelle.

En 1929 Borsche et Bodenstern ont synthétisé la lactone yangonique (Ia) et, à partir de cette substance, un composé identique à la yangonine naturelle.² Leur formule, cependant, soulevant des objections, a été réexaminée à l'Institut de Chimie Organique de l'Université de Varsovie.



* Une partie de ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire au 15^e Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, Paris, Juillet 1957.

† Laboratoire de Physique Technique de l'Institut de Chimie Générale, Varsovie, Pologne

W. Borsche et M. Gerhardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 2902 (1914).

* W. Borsche et H. Bodenstern, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 2515 (1929).

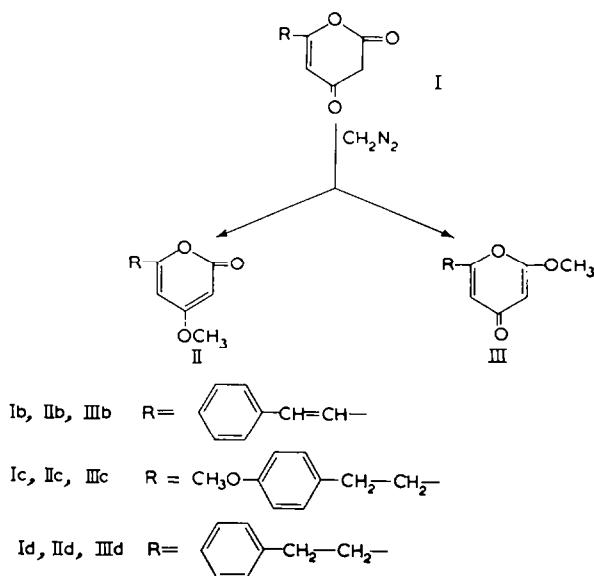
En 1939 Macierewicz a démontré que l'action du diazométhane sur un composé apparenté à la lactone yangonique, la styryl-6-dihydropyranedione-2,4, conduit à un éther identique à la méthoxy-4-pyrone-2 (IIb) obtenue par le procédé synthétique direct.³

En 1953 nous avons démontré que l'action du diazométhane sur la lactone yangonique donne un mélange des éthers isomères: *p*-méthoxystyryl-6-méthoxy-4-pyrone-2 (IIa) et *p*-méthoxystyryl-6-méthoxy-2-pyrone-4 (IIIa) qui diffèrent par leurs propriétés chimiques et physiques.⁴

La séparation a été effectuée par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux qui précipite le composé ayant la structure méthoxy-2-pyrone-4 sous forme du sel insoluble dans l'éther tandis que la méthoxy-4-pyrone-2 libre reste en solution.

Les propriétés chimiques de ce dernier composé [$F = 153-154^\circ$; chloroplatinate $F = 167-168^\circ$] sont identiques à celles du composé synthétique de Borsche et Bodenstein ainsi qu'aux propriétés de la yangonine naturelle. L'autre éther, dont la structure IIIa a été admise par Borsche pour la yangonine, diffère au contraire du colorant naturel par ses propriétés physiques et chimiques [$F = 138-140^\circ$; chloroplatinate $F = 151-153^\circ$] Nous avons donné le nom de *pseudoyangonine* à ce composé.

Ces deux éthers isomères de la lactone yangonique appartiennent au groupe peu connu des dihydropyrane-diones-2,4. Jusqu'à présent, en dehors des composés cités ci-dessus, on ne connaissait que deux paires d'isomères de ce type: d'une part la méthoxy-4-coumarine et la méthoxy-2-chromone, obtenues par Arndt et Loëwe,⁵ d'autre part la méthyl-6-méthoxy-4-pyrone-2 et la méthyl-6-méthoxy-2-pyrone-4, obtenues dans notre Institut.^{6,7}



³ Z. Macierewicz, *Roczniki Chem.* **24**, 144 (1950).

⁴ I. Chmielewska et J. Cieślak, *Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III* Vol. 1 p. 257 (1953); *Roczniki Chem.* **28**, 38 (1954).

⁵ F. Arndt et L. Loëwe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **84**, 319 (1952).

⁶ I. Chmielewska et J. Cieślak, *Przemysł Chem.* **8**, 196 (1952).

⁷ I. Chmielewska, J. Cieślak et T. Kraczkiewicz, *Roczniki Chem.* **30**, 1009 (1956).

Nous avons ainsi été amenés à orienter la suite de nos recherches de façon à caractériser d'une manière plus précise la structure pyrone-2 de la yangonine. Pour réaliser ce but nous avons préparé trois lactones apparentées à la lactone yangonique: styril-6-dihydropyrane-dione-2,4 [lactone desméthoxy-yangonique] Ib, $F = 245-246^\circ$,³ *p*-méthoxyphényl-2]-éthyl-6-dihydropyrane-dione-2,4 [lactone dihydroyangonique] Ic, $F = 181-182^\circ$ ⁸ et [phényl-2]-éthyl-6-dihydropyrane-dione-2,4 [lactone dihydrodesméthoxy-yangonique] Id, $F = 135-136^\circ$.⁸

L'action du diazométhane sur la styril-6-dihydropyrane-dione-2,4—la technique utilisée étant la même que dans le cas de la yangonine et de la pseudoyangonine—nous a conduits aux deux éthers isomères: styril-6-méthoxy-4-pyrone-2 [desméthoxy-yangonine] IIB et styril-6-méthoxy-2-pyrone-4 [desméthoxypseudoyangonine] IIIB. Le rendement a été, comme dans le cas précédent, 75 % de pyrone-2 et 25 % de pyrone-4. Le premier composé est identique au composé obtenu par Macierewicz.³

Les lactones dihydroyangonique et dihydrodesméthoxy-yangonique ont été soumises de même à l'action du diazométhane. Pour séparer les éthers isomères nous avons employé au début la méthode mise en oeuvre précédemment, mais elle s'est avérée insuffisante dans ce cas-là—nous n'avons pas obtenu de chlorhydrate solide de la pyrone-4 correspondante.

De bons résultats ont été obtenus au moyen d'acide perchlorique. La solution des éthers, triturée avec ce réactif, se trouble rapidement et après quelques minutes il se forme un précipité blanc, cristallin, du perchlorate de la pyrone-4 correspondante. L'éther isomère ayant la structure de la pyrone-2 reste en solution, d'où il peut être isolé après la séparation du perchlorate de la pyrone-4.

La pseudoyangonine et la desméthoxypseudoyangonine forment aussi des perchlorates stables, peu solubles dans l'éther. Les données caractéristiques des perchlorates obtenus sont reproduits dans le Tableau 1.

TABLEAU I

Perchlorate de	Formule	Lactone utilisée (g/mole)	Perchlorate obtenu (g)	F
Pseudoyangonine	$C_{18}H_{14}O_4 \cdot HClO_4$	2,44/0,01	0,90	137° decomp.
Desméthoxypseudoyangonine	$C_{14}H_{12}O_3 \cdot HClO_4$	2,14/0,01	1,04	135° decomp.
Dihydrodés-pseudoyangonine	$C_{18}H_{18}O_4 \cdot HClO_4$	2,46/0,01	0,98	$153-154^\circ$
Dihydrodesméthoxy-pseudoyangonine	$C_{14}H_{14}O_3 \cdot HClO_4$	2,16/0,01	0,94	$142-143^\circ$

L'eau hydrolyse les perchlorates, libérant les pyrones-4, qui passent dans l'éther. Les détails expérimentaux sont décrits dans le travail précédent.⁸

Les rendement et points de fusion des éthers isomères obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

N	Substance	Formule	Lactone utilisée (g/mole)	Rendement		F
				(g)	(%)	
IIa	Yangonine	$C_{15}H_{14}O_4$	2,44/0,01	1,92	75	153-154°
IIIa	Pseudoyangonine	$C_{15}H_{14}O_4$		0,64	25	138-140°
IIb	Desméthoxy-yangonine	$C_{14}H_{12}O_3$	2,14/0,01	1,56	71	139-140°
IIIb	Desméthoxypseudo-yangonine	$C_{14}H_{12}O_3$		0,70	29	123-125°
IIc	Dihydroyangonine	$C_{15}H_{16}O_4$	2,46/0,01	1,86	73	102-103°
IIIc	Dihydropseudo-yangonine	$C_{15}H_{16}O_4$		0,70	27	85-86°
IIId	Dihydrodesméthoxy-yangonine	$C_{14}H_{14}O_3$	2,16/0,01	1,64	72	94-95°
IIIId	Dihydrodesméthoxy-pseudoyangonine	$C_{14}H_{14}O_3$		0,64	28	46-47°

Le point de fusion de l'éther méthylique de la lactone dihydroyangonine qui ne forme pas de perchlorate, (IIc), est identique à celui de la dihydroyangonine, obtenue par Borsche par hydrogénation de la yangonine naturelle.¹

Etude spectroscopique dans l'ultraviolet et l'infrarouge

Absorption ultraviolette. Les spectres U.V. des composés Ia, b, c, d, IIa, b, c, d et IIIa, b, c, d ont été mesurés avec un spectrophotomètre Beckmann DU. Les solutions dans l'éthanol à 95% à la concentration 10^{-5} étaient placées dans les cuves de quartz de 1 cm.

Les courbes d'absorption des lactones Ia, b, c, d sont presque identiques à ceux des composés IIa, b, c, d. Au contraire, l'examen des spectres permet de distinguer nettement les substances du groupe II des substances du groupe III.

Les spectres de la yangonine [λ_{\max} 360 m μ , log ϵ 4,33; λ_{\min} 280 m μ , log ϵ 3,75] de la desméthoxy-yangonine [λ_{\max} 345 m μ , log ϵ 4,32; λ_{\min} 275 m μ , log ϵ 3,82] diffèrent de ceux de la pseudoyangonine [λ_{\max} 345 m μ , log ϵ 3,81; λ_{\min} 290 m μ , log ϵ 3,63] et de la desméthoxypseudoyangonine [λ_{\max} 330 m μ , log ϵ 3,80; λ_{\min} 275 m μ , log ϵ 3,72] (Figs. 1 et 2). Les différences sont pourtant peu caractéristiques à cause du groupement styryle fixé en position 6 dans le noyau hétérocyclique.

Quant au spectre de la dihydroyangonine [λ_{\max} 280 m μ , log ϵ 4,03; λ_{\min} 245 m μ , log ϵ 3,37] et de la dihydrodesméthoxy-yangonine [λ_{\max} 280 m μ , log ϵ 3,85; λ_{\min} 250 m μ , log ϵ 3,14] ils diffèrent davantage de ceux de la dihydropseudoyangonine [λ_{\max} 235 m μ , log ϵ 4,22] et de la dihydrodesméthoxypseudoyangonine [λ_{\max} 240 m μ , log ϵ 4,25] (Figs. 3 et 4).

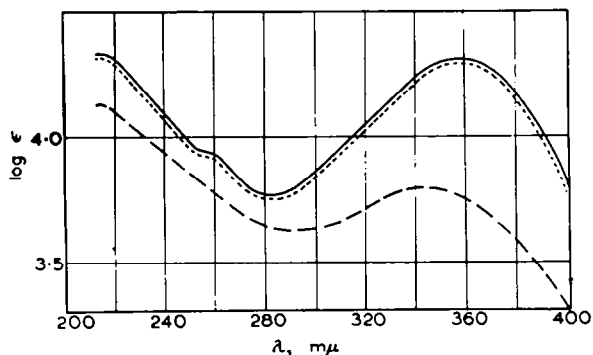


FIG. 1. Spectres d'absorption U.V. de la yangonine —, de la lactone yangonique et de la pseudoyangonine -----.

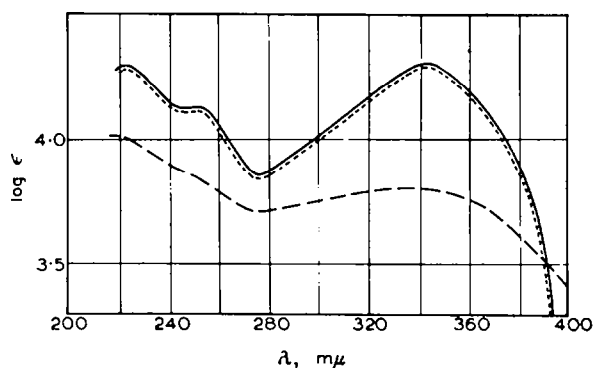


FIG. 2. Spectres d'absorption U.V. de la desméthoxy-yangonine —, de la lactone desméthoxy-yangonique et de la desméthoxy-pseudoyangonine-----.

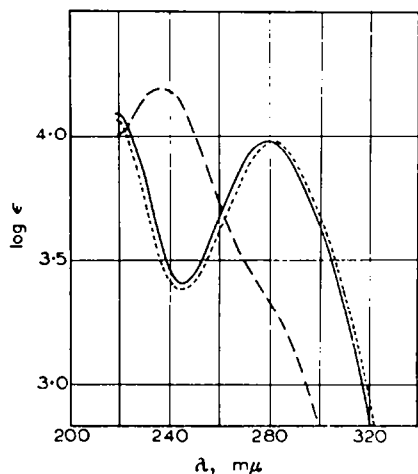


FIG. 3. Spectres d'absorption U.V. de la dihydroyangonine — de la lactone dihydroyangonique et de la dihydropseudoyangonine -----.

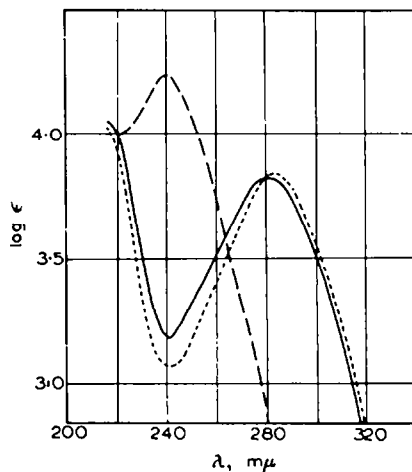


FIG. 4. Spectres d'absorption U.V. de la dihydrodesméthoxy-yangonine —, de la lactone dihydrodesméthoxy-yangonique et de la dihydrodesméthoxypseudoyangonine -----.

Les premières courbes d'absorption sont caractéristiques pour les pyrones-2, les secondes pour les pyrones-4. On observe les mêmes maxima dans le méthyl-6-méthoxy-4-pyrone-2 [λ_{\max} 280 m μ , log ϵ 3,80; λ_{\min} 240 m μ , log ϵ 2,94] et dans le méthyl-6-méthoxy-2-pyrone-4 [λ_{\max} 240 m μ , log ϵ 4,12] obtenus par nous précédemment.⁶ Il est intéressant de signaler l'analogie du spectre des méthoxy-4-pyrones-2 et des méthoxy-2-pyrones-4 étudiées et de ceux de la méthoxy-4-pyridone-2 et de la méthoxy-2-pyridone-4 qu'ont obtenus récemment par Den Hertog et Buurman.⁹

Absorption infrarouge. Les spectres ont été enregistrés de 2 à 12 μ sur un spectrophotomètre enregistreur Perkin-Elmer, modèle 21 muni d'un prisme de NaCl.

L'absence de la bande lactonique à 5,8 μ dans les spectres des lactones Ia, b, c, d (pastilles de KBr) s'explique sans doute par la chélation du carbonyle avec l'hydroxyle.

Les spectres de la yangonine, de la desméthoxy-yangonine, de la dihydroyangonine, et de la dihydrodesméthoxy-yangonine déterminés dans CCl₄ sont caractérisés principalement dans la région de 6 μ par la présence d'une forte bande à 5,8 μ [lactone éthylénique insaturée] et deux bandes à 6,05 μ et 6,45 μ .

La pseudoyangonine et la desméthoxypseudoyangonine en solution dans CCl₄ ont subis probablement une altération et leurs spectres ne sont pas caractéristiques. C'est pourquoi les mesures d'absorption de la pseudoyangonine ainsi que de la yangonine ont été exécutées dans le nujol. Ces spectres donnent des renseignements très précis sur la structure des composés III. L'absence de la bande à 5,8 μ et la présence de la bande à 6,0 μ [cétone éthylénique] indiquent une structure de pyrone-4. La bande dans la même position de 6,0 μ apparaît aussi dans les spectres de la dihydropseudoyangonine et de la dihydrodesméthoxypseudoyangonine en solution dans CCl₄. La différence entre ces spectres et les spectres de la dihydroyangonine et de la dihydrodesméthoxy-yangonine est remarquable.

Absorption I.R.

Dans CCl₄. Yangonine 5,80; 6,06; 6,20; 6,45; 6,64; 6,90 7,15; 8,00; 8,53; 8,70; 9,63; 10,40; 10,45

Desméthoxy-yangonine 5,80; 6,06; 6,20; 6,45; 6,88; 7,12; 8,00; 8,70; 9,63; 10,00; 10,40

Dihydroyangonine 5,85; 6,07; 6,45; 6,60; 8,05; 8,48; 8,70; 9,70; 9,95; 10,53; 11,50; 12,10

Dihydrodesméthoxy-yangonine 5,85; 6,05; 6,40; 8,10; 8,80; 9,65; 10,60; 11,60; 11,95

Dihydropseudoyangonine 5,98; 6,10; 6,28; 6,60; 6,90; 7,18; 7,68; 8,03; 8,48; 8,68; 9,03; 9,25; 9,60; 10,85

Dihydrodesméthoxypseudoyangonine 6,00; 6,10; 6,28; 6,68; 6,90; 7,20; 8,00; 8,68; 9,33; 9,70; 10,88

Dans le nujol. Yangonine 5,80; 6,06; 6,25; 6,45; 6,60; 7,15; 7,95; 8,50; 8,70; 9,75; 10,45

Pseudoyangonine 6,00; 6,20; 6,40; 6,60; 7,10; 7,95; 8,48; 8,60; 9,75; 10,40; 10,85; 11,85

Conclusions

(1) Les propriétés physiques et chimiques de la yangonine naturelle sont identiques

* H. Den Hertog et D. Buurman, *Rec. Trav. Chim.* 75, 257 (1956).

aux propriétés du composé IIa; celles de la dihydroyangonine sont identiques aux propriétés du composé IIc.

(2) Les propriétés physiques et chimiques de la yangonine naturelle diffèrent des propriétés du composé IIIa; celles de la dihydroyangonine diffèrent des propriétés du composé IIIc.

(3) Les spectres d'absorption en lumière U.V. et I.R. confirment la structure pyrone-4 de la pseudoyangonine et la structure pyrone-2 de la yangonine proposées par l'étude chimique.

Une partie de ce travail a été effectué par I. Chmielewska pendant un séjour à l'Institut de Chimie de l'Université de Zürich (juin-septembre 1957). Cet auteur exprime sa gratitude à Monsieur le Professeur P. Karrer pour son cordial accueil et le vif intérêt qu'il a montré pour le problème envisagé, ainsi qu'à Monsieur H. Frohofer qui a effectué les spectres I.R.

I. C. doit également des remerciements sincères au Ministère Polonais de Hautes Études qui a financé son séjour à Zurich.