

Photodimerisierung von 6-*trans*-Styryl-4-methoxy-2-pyron (= 5.6-Dehydrokawain) und *cis*-Isomerisierung von (\pm)-Kawain

Photodimerisation of
6-*trans*-Styryl-4-methoxy-2-pyrone
(= 5,6-Dehydrokawain)
and *cis*-Isomerisation of (\pm)-Kawain

Macki Kaloga* und Ilona Christiansen
Institut für Pharmakognosie und Phytochemie
der Freien Universität Berlin,
Königin-Luise-Straße 2 + 4, D-1000 Berlin 33

Z. Naturforsch. **38b**, 658–659 (1983);
eingegangen am 13. November 1982 und
31. Januar 1983

Aniba-Dimer-A, 5,6-Dehydrokawain,
cis-Kawain, Photodimerisation,
Photoisomerisation

The photochemical transformation of 5,6-Dehydrokawain (1) to rel-(1R,6S,7S,8S)-5-methoxy-7-phenyl-8-[6-(4-methoxy-2-pyronyl)]-1-(E)-styryl-2-oxabicyclo[4,2,0]octa-4-en-3-one (2) by irradiation with a light bulb [1] is confirmed. Kawain (3) turns out to be resistant to photochemical reaction in several tests. During irradiation by a Hg-lamp a transformation to *cis*-Kawain (4) takes place, however.

Setzt man frisch gefälltes 5,6-Dehydrokawain (1) dem Licht einer 100-Watt-Glühlampe aus, so bilden sich innerhalb einer Woche zwei hydrophilere Photoprodukte, die als Sb-VI (22%) und Sb-II (4%) se isoliert und als die Dimerisierungsprodukte r-1. c-2-dif[6-(4-Methoxy-2-pyronyl)]-t-3.t-4-diphenylcyclobutan (s. Mitteilung 1 [2]) und 5-Methoxy-7-phenyl-8-[6-(4-methoxy-2-pyronyl)]-1-(E)-styryl-2-oxabicyclo[4,2,0]octa-4-en-3-on (2) identifiziert werden konnten.

Die spektroskopischen Daten von (2) decken sich mit denen des in den Blättern von Aniba Gardneri (Meissn.) gefundenen Aniba-Dimer-A [1], das durch Röntgenstrukturanalyse von Mascarenhas und Gottlieb [3] als rel-(1R,6S,7S,8S)-5-Methoxy-7-phenyl-8-[6-(4-methoxy-2-pyronyl)]-1-(E)-styryl-2-oxabicyclo[4,2,0]octa-4-en-3-on aufgeklärt wurde. Insofern wird das Ergebnis der photochemischen Umsetzung von 5,6-Dehydrokawain, das Andrade da Mata Rezende *et al.* [1] unter den obengenannten Versuchsbedingungen erhielten, bestätigt. Die beschriebene *cis*-Isomerisierung [1] konnten wir nicht beobachten [2].

Eigenschaften des Dimerproduktes (Sb-II)

Schmelzpunkt: 178–180 °C.

Summenformel: $^{12}\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (456, 15729; $M^+ = 456, 15763$).

Ber. C 73,67 H 5,30,
Gef. C 73,57 H 5,28.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} = 251 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4,52$); 283 nm (infl.).

MS: m/e (rel. Intensität %) 180 °C, 70 eV: 456(1), 412(6), 335(3), 287(2), 228(100), 211(23), 200(65), 172(23), 157(73), 151(7), 141(15), 131(29), 129(44), 128(31), 125(40), 115(18), 103(45).

IR: (KBr) ν (cm^{-1}): 1725, 1650, 1625, 1570, 1395, 1260, 1215, 995, 985, 815, 760, 700.

$^1\text{H-NMR}$: (250 MHz) CDCl_3 δ (ppm): 3,30 (s, 3H, OCH_3); 3,60 (d, $J = 9,5 \text{ Hz}$, H-6); 3,74 (s, 3H, OCH_3); 4,19 (d, $J = 11 \text{ Hz}$, H-8); 4,35–4,44 (dd, 1H, $J_1 = 9,5 \text{ Hz}$, $J_2 = 11 \text{ Hz}$, H-7); 5,32 (s, 1H, H-4); 5,37 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, H-3'); 5,95 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, H-5'); 6,62 (d, $J = 16 \text{ Hz}$, H- β); 6,99 (d, $J = 16 \text{ Hz}$, H- α); 7,26–7,48 (m, $10 \times \text{H}$, arom. Protonen).

Durch Einstrahlen bei $\delta = 3,60 \text{ ppm}$ (H-6) wurde das dd des H-7 zum d ($J = 11,0 \text{ Hz}$) vereinfacht. Ebenso vereinfacht sich das dd des H-7 zum d ($J = 9,5 \text{ Hz}$) nach Einstrahlung bei $\delta = 4,19 \text{ ppm}$ (H-8). Schließlich wurden durch Einstrahlen bei $\delta = 4,38 \text{ ppm}$ (H-7) das d bei $\delta = 4,19$ und das d bei $\delta = 3,60 \text{ ppm}$ zu Singulets.

Wie bereits in der 1. Mitteilung [2] berichtet, konnten für (\pm)-Kawain (3) bei der dort beschriebenen relativ milden Lichteinwirkung einer 100-Watt-Glühlampe auch nach längerer Einwirkzeit (4 Wochen) keine meßbaren Umsetzungsprodukte nachgewiesen werden.

3 erweist sich auch dann noch als photostabil, wenn die Lichtquelle verstärkt wird, beispielsweise durch Einsatz einer 200-Watt-Glühlampe. Auch die Belichtung einer acetonischen Lösung oder von auf Kieselgur gefälltem Kawain führt zu keiner Reaktion. Ersetzt man dagegen die Glühlampe durch eine Hg-Tauchlampe (150 Watt), kann in der Acetonlösung eine rasche und einheitliche Umsetzung von 3 zu einem lipophileren Photoprodukt beobachtet werden. Nach ca. 5 h stabilisiert sich die Reaktion bei nahezu 50-proz. Umwandlung.

Das Photoprodukt konnte se von der Ausgangssubstanz getrennt und als das in der Literatur noch nicht beschriebene *cis*-Kawain (4) identifiziert werden.

Eigenschaften von *cis*-Kawain (4)

Schmelzpunkt: 86–87 °C.

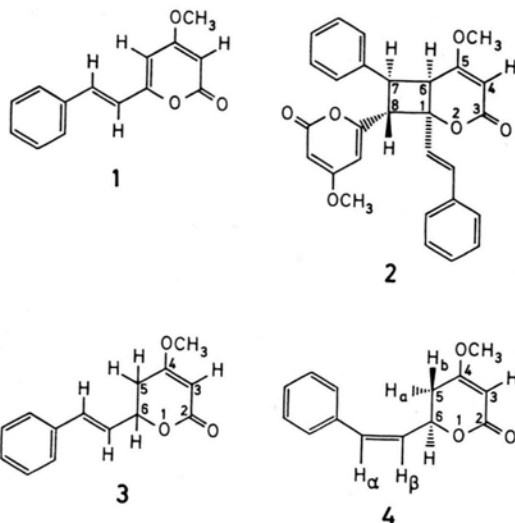
Summenformel: $^{12}\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$
(230,09430; $M^+ = 230,0939$).

Ber. C 73,03 H 6,13,
Gef. C 73,13 H 5,95.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} = 238 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4,33$).

MS: m/e (rel. Intensität), 40 °C, 80 eV, 230(24), 202(42), 131(20), 129(13), 128(16), 115(16), 111(14), 104(30), 103(17), 98(100), 91(42).

* Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Kaloga.
0340-5087/83/0500-0658/\$ 01.00/0



IR: (KBr) ν (cm^{-1}): 1700, 1620, 1375, 1240, 1220, 1050, 1020, 855.

$^1\text{H-NMR}$: (250 MHz) CDCl_3 δ (ppm): 2,40–2,50 (dd, 1 H, $J_1 = 17,0$ Hz, $J_2 = 11,0$ Hz, H_{5b}); 2,60–2,74 (ddd, 1 H, $J_1 = 17,0$ Hz, $J_2 = 4,50$ Hz, $J_3 = 1,50$ Hz, H_{5a}); 3,76 (s, 3 H, OCH_3); 5,18 (d, 1 H, $J = 1,50$ Hz, H_3); 5,20–5,30 (dddd, 1 H, $J_1 = 1,0$ Hz, $J_2 = 4,50$ Hz, $J_3 = 9,50$ Hz, $J_4 = 11,0$ Hz, H_6); 5,80–5,90 (dd, 1 H,

$J_1 = 11,50$ Hz, $J_2 = 9,50$ Hz, H_β); 6,78 (d, 1 H, $J = 11,50$ Hz, H_α); 7,28–7,42 (m, 5 H arom. Protonen).

Durch Doppelresonanzversuche konnte die Zuordnung bestätigt werden: einerseits vereinfachen sich nach Entkopplung des H_β -Teils ($\delta = 5,24$ ppm) das dd des H_α -Teils zum d ($J = 11,5$ Hz), der H_{5b} -Teil zum d ($J = 17,0$ Hz) und das 8-Linien-Multipllett des H_{5a} -Teils zum dd ($J_1 = 1,5$ Hz, $J_2 = 17,0$ Hz). Andererseits werden durch Einstrahlen bei $\delta = 5,84$ ppm (H_β -Teil) der H_α -Teil zu einem breiten Singulett und der H_6 -Teil zu einem breiten dd vereinfacht.

Unter den oben aufgeführten Versuchsbedingungen zeigt **3** – im Gegensatz zu dem parallel untersuchten 5,6-Dehydrokawain [1, 2] – keine Tendenz zu dimerisieren.

Material und Methoden

1: Siehe Mitteilung 1 [2].

3: IR-Spektren: Unicam SP 1050; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: WM 250 Bruker, mit Tetramethylsilan als internem Standard.

1 g (\pm)-Kawain wurde in Aceton gelöst und mit einer Hg-Tauchlampe 5 h belichtet. Nach dieser Zeit waren ca. 50% der Ausgangssubstanz umgesetzt, die im DC als K_1 (= Ausgangssubstanz, $R_f \times 100 = 31$) und K_2 ($R_f \times 100 = 38$) erschienen.

Das Reaktionsprodukt K_2 (300 mg) wurde sc im System Kieselgel (250 g) Toluol (10 l) isoliert.

[1] C. M. Andrade da Mata Rezende, M. V. von Bülow, O. R. Gottlieb, S. Lamêgo Vieira Pinho und A. I. da Rocha, *Phytochemistry* **10**, 3167 (1971).

[2] *Z. Naturforsch.* **36b**, 505 (1981), 1. Mitteilung.

[3] Y. P. Mascarenhas und O. R. Gottlieb, *Phytochemistry* **16**, 301 (1977).