

Photochemische Studien, 55 [1]

Photodimerisierung von Nootkaton in kristallinem Zustand

Photochemical Studies, 55 [1]

Photodimerization of Nootkatone in Crystalline State

Johannes Reisch^{a,*}, Nurten Ekiz-Gücer^a und Mihály Takács^{a,b}

^a Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität, Hittorfstraße 58–62, D-4400 Münster

^b Institut für Pharmazeutische Chemie der Semmelweis Medizinischen Universität, Högyes-Endre-Straße 9, H-1092 Budapest, Ungarn

Z. Naturforsch. **44b**, 1102–1104 (1989); eingegangen am 26. April 1989

Nootkatone, Topophotodimerization

On UV irradiation, nootkatone (**1**) dimerizes in the crystalline state to give **2**, **3** and **4**. The dimerized products are formed through cycloadditions and radical reactions.

Einleitung

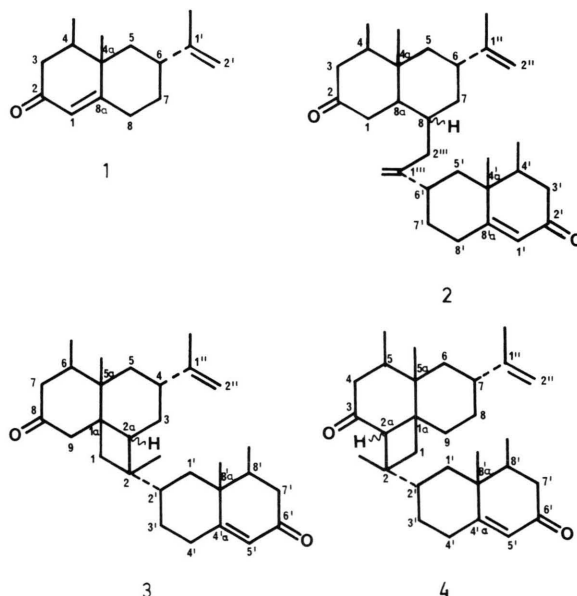
Das Belichten von Nootkaton (**1**), einem Sesquiterpenketon [2], das den charakteristischen Geruch reifer Pampelmusen (*Citrus paradisi*, Rutaceae) verursacht [3], führt in methanolischer Lösung zu intramolekularen Cycloadditions- und Reduktionsprodukten [4–6]. In der vorliegenden Studie wird über die Festkörperphotochemie des Nootkatons berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Beim UV-Bestrahlen von **1** in kristallinem Zustand entsteht eine Produktpalette, aus der die drei Hauptbestandteile isoliert und als 6-Isopropenyl-4,4a,4',4'-a-tetramethyl-3,4,4a,5,6,7,8,8a,4',4'a,5',6',7',8'-tetradecahydro-1H,3'H,6',8'-(1-methylen-ethane-1,2-diyl)-bis-naphthalen-2-on (**2**), 1-(8,8a-Dimethyl-6-oxo-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-yl)-4-isopropenyl-2,5a,6-trimethyl-octahydro-cyclobuta[d]-naphthalen-8-on (**3**) und 2-(8,8a-Dimethyl-6-oxo-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-yl)-7-isopropenyl-2,5,5a-trimethyl-octahydro-cyclobuta[d]-naphthalen-3-on (**4**) identifiziert werden konnten.

Die massenspektrometrisch ermittelte Mol-Masse beträgt bei allen Produkten (**2–4**) 436, die hochaufgelöste Masse entspricht stets der Summenformel

$C_{30}H_{44}O_2$. Dies deutet auf die Dimerisierung von **1** (Mol-Masse 218) hin. Weitere Hinweise hierfür liefern die IR-Spektren der Produkte, die zwei Absorptionen im Carbonylbereich, bei 1665 cm^{-1} für das ungesättigte und bei 1690 cm^{-1} für das gesättigte Sechsringketon, enthalten. In den ^{13}C -NMR-Spektren von **2–4** erzeugen diese beiden Carbonyl-Gruppen Signale bei $\delta = 199$ bzw. $211\text{--}217\text{ ppm}$.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. med. J. Reisch.

In den ^1H -NMR-Spektren zeigen die Verbindungen **2–4** jeweils ein Singulett im Bereich $\delta =$

5,65–5,76 ppm für das olefinische Proton. Die ^{13}C -Resonanzen der zugehörigen C-Atome (C-1' in **2** und C-5' in **3** bzw. **4**) finden sich bei $\delta = 124,7$ ppm. Jedes Dimer besitzt nur ein Singulettsignal im tiefen Feld (**2**: $\delta_{\text{H}} = 1,74$, **3**: $\delta_{\text{H}} = 1,77$ und **4**: $\delta_{\text{H}} = 1,72$ ppm) für die Vinyl-Methylprotonen. Die Signale der den Methinprotonen benachbarten Methyl-Gruppen erscheinen, wie zu erwarten [2], als je 1 Dublett (**2**: $\delta_{\text{H}} = 0,89$ und $0,97$, **3**: $\delta_{\text{H}} = 0,89$ und $0,94$, **4**: $\delta_{\text{H}} = 0,89$ und $1,01$ ppm), während die an den quartären C-Atomen gebundenen Methyl-Gruppen als Singulett (**2**: $\delta_{\text{H}} = 1,03$ und $1,11$, **3**: $\delta_{\text{H}} = 0,98$ und $1,10$ und **4**: $\delta_{\text{H}} = 0,73$, $0,78$ und $1,08$ ppm) auftreten.

In bezug auf die nahe Verwandtschaft der Dimeren **3** und **4** wurde versucht, die Entscheidung über die Feinstrukturen durch die DEPT-Spektren herbeizuführen. Denen zufolge besitzen **3** und **4** die gleiche Anzahl der primären, sekundären, tertiären und quartären C-Atome. **2** unterscheidet sich von **3** und **4** durch das Fehlen einer Methyl-Gruppe und die Anwesenheit einer zusätzlichen Vinyl-Gruppe ($\delta_{\text{H}} = 4,74$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 107,3$ ppm). Demgegenüber ist in den ^1H -NMR-Spektren von **3** bzw. **4** nur ein Singulettsignal für die Vinylprotonen der Isopropenyl-Gruppe bei $\delta = 4,73$ bzw. $4,71$ ppm zu finden. Die Identifizierung der Isomere **3** und **4** basiert u. a. auf dem im ^1H -NMR-Spektrum von **4** erscheinenden Singulett bei $\delta = 2,38$ ppm des – der C=O-Gruppe benachbarten – Methinprotons. Das zugehörige C-Atom im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt im tiefen Feld ($\delta = 59,5$ ppm). Charakteristisch ist auch das ins höhere Feld verschobene Signal für die Methyl-Gruppe am C-5a in **3** (**3**: $\delta_{\text{H}} = 0,98$, **4**: $\delta_{\text{H}} = 0,78$ ppm).

Den Strukturformeln der Produkte von **3** und **4** nach zu urteilen, erfolgen die Dimerisierungen von **1**→**3** bzw. **1**→**4** durch intermolekulare Photocycloaddition zwischen der C=C- des einen und der C=CH₂-Gruppe des Nachbarmoleküls unter Bildung von Cyclobutanderivaten (vgl. [7]). Das Entstehen des Produkts **2** ist über eine Radikalbildung zu erklären.

Experimenteller Teil

IR-Spektren (KBr): Pye Unicam SP 3-200. – ^1H -NMR (200 MHz)- und ^{13}C -NMR (50,28 MHz)-Spektren (TMS, CDCl₃): Varian Gemini 200. – MS (70 eV): Varian MAT 44 S. – Lichtquelle: Hg-Niederdruckbrenner (Grüntzel Reaktor 400).

4,4a,5,6,7,8-Hexahydro-4,4a-dimethyl-6-(1-methylethenyl)-[4R-(4a,4aa,6β)]-2(3H)-naphthalenon (Nootkaton) (**1**)

Bezogen von Fa. C. Roth, Karlsruhe. – Schmp. 36–37 °C [8]. – ^1H -NMR: [2]. – ^{13}C -NMR: $\delta = 14,7$ (4-CH₃), 16,7 (4a-CH₃), 20,6 (1'-CH₃), 31,5 (C-7), 32,8 (C-8), 39,2 (C-4), 40,1 (C-3), 40,3 (C-5), 41,9 (C-4a), 43,8 (C-6), 109,1 (C-2'), 124,5 (C-1), 148,9 (C-1'), 170,2 (C-8a), 199,3 (C-2). – MS (70 eV): m/z (%) = 218 (30, M⁺), 203 (38), 190 (37), 175 (44), 161 (52), 147 (75), 133 (48), 121 (70), 108 (60), 91 (72), 79 (89), 77 (100), 55 (64).

Bestrahlung von Nootkaton (**1**)

0,8 g **1** als Kristallfilm im Drehreaktor [9, 10] 30 h unter N₂ bei R.T. bestrahlt. Das Produktgemisch wurde sc (Kieselgel 60, Korngröße 0,063–0,2 mm, Elutionsmittel: Chloroform/Ethylacetat (95+5)) getrennt.

6-Isopropenyl-4,4a,4',4'a-tetramethyl-3,4,4a,5,6,7,8,8a,4',4'a,5',6',7',8'-tetradecahydro-1H,3'H,6',8'-(1-methylen-ethane-1,2-diyl)-bis-naphthalen-2-on (**2**)

Schmp. 65–67 °C. – Ausbeute: 8 mg (1%). – IR: $\nu = 1615$ (m), 1665 (s), 1690 (s), 880 (s) cm⁻¹. – ^1H -NMR: $\delta = 0,89$ (d, $J = 8,7$ Hz, 3H, 4-CH₃), 0,97 (d, $J = 6,7$ Hz, 3H, 4'-CH₃), 1,03 (s, 3H, 4'a-CH₃), 1,11 (s, 3H, 4a-CH₃), 1,60–2,40 (m, CH₂ und CH), 1,74 (s, 3H, 1''-CH₃), 4,70 (d, $J = 1,4$ Hz, 2H, CH₂-2''), 4,74 (s, 2H, 1'''-CH₂), 5,76 (s, 1H, H-1'). – ^{13}C -NMR: $\delta = 11,9$ (4-CH₃), 14,9 (4'-CH₃), 15,3 (4'a-CH₃), 16,8 (4a-CH₃), 20,8 (1''-CH₃), 26,1 (C-2''), 30,4 (C-7'), 31,8 (C-7), 31,9 (C-8'), 33,2 (C-3'), 37,4 (C-4a), 39,5 (C-4'a), 39,6 (C-4), 40,1 (C-4'), 40,4 (C-8), 42,1 (C-3), 43,8 (C-5'), 44,5 (C-5), 44,8 (C-8a), 46,8 (C-1), 49,9 (C-6), 51,3 (C-6'), 107,3 (1'''-CH₂), 108,6 (C-2''), 124,7 (C-1'), 150,2 (C-1'''), 152,4 (C-1''), 170,7 (C-8'a), 199,7 (C-2'), 211,1 (C-2). – MS (70 eV): m/z (%) = 436 (14, M⁺), 218 (16), 217 (40), 216 (64), 203 (26), 161 (10), 177 (13), 150 (22), 135 (21), 121 (23), 107 (32), 91 (54), 79 (68), 69 (73), 55 (100); C₃₀H₄₄O₂ ber. 436,3341, gef. 436,3341.

1-(8,8a-Dimethyl-6-oxo-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahydronaphthalen-2-yl)-4-isopropenyl-2,5a,6-trimethyloctahydro-cyclobuta[d]-naphthalen-8-on (**3**)

Schmp. 145–148 °C. – Ausbeute: 14 mg (1,75%). – IR: $\nu = 1615$ (m), 1665 (s), 1690 (s), 880 (s) cm⁻¹. – ^1H -NMR: $\delta = 0,89$ (d, $J = 7,5$ Hz, 3H, 6-CH₃), 0,94 (d, $J = 7,5$ Hz, 3H, 8'-CH₃), 0,98 (s, 3H, 5a-CH₃), 1,10 (s, 6H, 8'a-CH₃ und 2-CH₃),

1,55–2,55 (m, CH_2 und CH), 1,77 (s, 3H, $1''\text{-CH}_3$), 4,73 (d, $J = 1,4$ Hz, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5,65 (s, 1H, H-5').
 – ^{13}C -NMR: $\delta = 14,2$ (6- CH_3), 14,9 (8'- CH_3), 15,5 (5a- CH_3), 17,3 (8'a- CH_3), 20,7 (2- CH_3), 21,7 (1''- CH_3), 26,2 (C-1), 29,9 (C-3'), 30,8 (C-4'), 32,7 (C-3), 33,7 (C-6), 35,1 (C-7'), 37,4 (C-1'), 37,9 (C-2a), 38,0 (C-8'), 38,6 (C-7), 38,7 (C-5a), 39,6 (C-8'a), 40,7 (C-2'), 42,0 (C-5), 45,9 (C-9), 46,9 (C-4), 52,3 (C-2), 53,0 (C-1a), 108,2 (C-2''), 124,7 (C-5'), 150,1 (C-1''), 170,4 (C-4'a), 199,5 (C-6'), 216,8 (C-8). – MS (70 eV): m/z (%) = 436 (5, M^+), 219 (72), 218 (24), 217 (38), 203 (28), 177 (46), 161 (14), 147 (18), 135 (23), 121 (26), 107 (29), 93 (36), 81 (48), 69 (83), 55 (100); $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_2$ ber. 436,3341, gef. 436,3342.

2-(8,8a-Dimethyl-6-oxo-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-yl)-7-isopropenyl-2,5,5a-trimethyl-octahydro-cyclobuta[d]-naphthalen-3-on (**4**)

Schmp. 188–192 °C. – Ausbeute: 30 mg (3,75%).
 – IR: $\nu = 1615$ (m), 1665 (s), 1690 (s), 880 (s) cm^{-1} .

– ^1H -NMR: $\delta = 0,73$ (s, 3H, 2- CH_3), 0,78 (s, 3H, 5a- CH_3), 0,89 (d, $J = 6,3$ Hz, 3H, 5- CH_3), 1,01 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H, 8'- CH_3), 1,08 (s, 3H, 8'a- CH_3), 1,40–2,50 (m, CH und CH_2), 1,72 (s, 3H, 1''- CH_3), 2,38 (s, 1H, H-2a), 4,71 (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5,76 (s, 1H, H-5'). – ^{13}C -NMR: $\delta = 11,7$ (5- CH_3), 14,7 (8'- CH_3), 15,1 (5a- CH_3), 16,7 (2- CH_3), 17,1 (8'a- CH_3), 20,8 (1''- CH_3), 25,8 (C-3'), 26,0 (C-9), 33,1 (C-5), 33,3 (C-4'), 34,1 (C-8), 35,2 (C-7'), 36,4 (C-2), 36,5 (C-5a), 38,3 (C-4), 38,6 (C-1), 39,1 (C-8'), 39,2 (C-8'a), 40,0 (C-1a), 40,5 (C-2'), 42,0 (C-1'), 45,0 (C-7), 45,5 (C-6), 59,5 (C-2a), 108,8 (C-2''), 124,7 (C-5'), 150,1 (C-1''), 170,5 (C-4'a), 199,8 (C-6'), 213,8 (C-3). – MS (70 eV): m/z (%) = 436 (5, M^+), 219 (100), 218 (60), 203 (19), 177 (84), 161 (20), 147 (23), 135 (22), 121 (32), 107 (38), 91 (64), 79 (82), 55 (80); $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_2$ ber. 436,3341, gef. 436,3333.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] Zugleich: 129. Mitteilung Naturstoffchemie; 54. Mitteilung: J. Reisch, N. Ekiz-Gücer, M. Takács und G. Henkel, Liebigs Ann. Chem. **1989**, 595; 128. Mitteilung: J. Reisch, A. Wickramasinghe und V. Kumar, zur Publikation eingereicht.
- [2] W. D. MacLeod, Tetrahedron Lett. **52**, 4779 (1965).
- [3] W. D. MacLeod und N. Buiges, J. Food Sci. **29**, 565 (1964).
- [4] K. L. Stevens und J. R. Scherer, J. Agr. Food Chem. **16**, 673 (1968).
- [5] K. L. Stevens, J. Food Sci. **34**, 484 (1969).
- [6] K. L. Stevens, J. Sci. Fd. Agric. **21**, 593 (1970).
- [7] K. Wiesner, Tetrahedron **31**, 1665 (1975).
- [8] H. Erdtman und Y. Hirose, Acta Chem. Scand. **16**, 1311 (1962).
- [9] M. Takács und J. Reisch, Sci. Pharm. (Wien) **54**, 277 (1986).
- [10] M. Takács und J. Reisch, Publikation in Vorbereitung.