

FERDINAND BOHLMANN, HANS-JOACHIM KOCH, SIGFRID KÖHN  
und WOLFGANG HERFURT

Polyacetylenverbindungen, LXVI<sup>1)</sup>

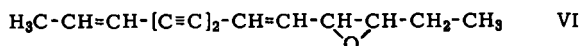
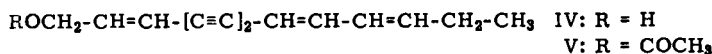
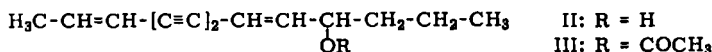
**Die Polyine aus *Aethusa cynapium* L.**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 16. April 1964)

Eine eingehende Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Aethusa cynapium* L. ergibt neben den drei bereits bekannten Hauptpolyinen mehrere weitere, z. T. neue Acetylenverbindungen. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Matricarianal, da derartige C<sub>10</sub>-Verbindungen bisher nur bei Compositen aufgefunden wurden. Orientierende Versuche mit markierten Verbindungen ergeben erste Anhaltspunkte über die Art der Umwandlungen von Polyinen in dieser Pflanze. Die jahreszeitliche Verfolgung der Polyinkonzentrationen ergibt starke Änderungen in der prozentualen Zusammensetzung.

Vor einiger Zeit haben wir eine orientierende Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Aethusa cynapium* L. durchgeführt<sup>2)</sup>. Die Hauptinhaltsstoffe sind die Polyine Aethusin (I), Aethusanol A und B (II und IV). Besonders I und II kommen in sehr hoher Konzentration sowohl in den Wurzeln als auch in den oberirdischen Teilen vor. Eine genauere Untersuchung mit mehr Pflanzenmaterial ergibt jedoch, daß weitere Verbindungen in geringen Mengen vorhanden sind. Im Anschluß an I eluiert man nach mehrfacher Chromatographie eine Spur einer Verbindung mit dem UV-Spektrum eines En-diin-ens. Durch saure Hydrolyse erhält man ein Diol, so daß Aethusin-epoxyd (VI) vorliegen dürfte.

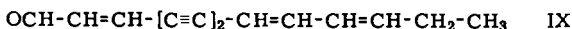
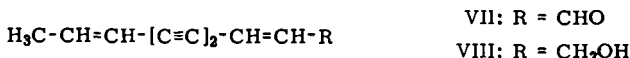


Im Anschluß an VI eluiert man ein Gemisch mehrerer Verbindungen, das auch nach wiederholter Chromatographie nicht restlos aufgetrennt werden kann. Nach den IR-Spektren handelt es sich um zwei *O*-Acetate und zwei Aldehyde. Zur Reindarstellung dieser Verbindungen reduziert man das Gemisch mit Boranat und trennt die er-

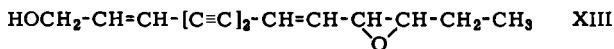
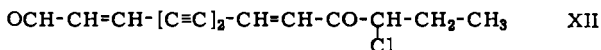
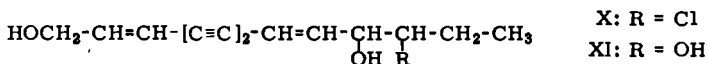
<sup>1)</sup> LXV. Mittel.: F. BOHLMANN, W. SUCROW und I. QUECK, Chem. Ber. 97, 2586 [1964], vorstehend.

<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und P. HERBST, Chem. Ber. 93, 981 [1960].

haltenen Alkohole von den Acetaten durch Chromatographie. Die Acetate werden durch milde Verseifung ebenfalls in die entsprechenden Alkohole übergeführt. Die chromatographische Trennung dieser Alkohole ergibt neben II, das durch Mangan-dioxyd-Oxydation zum Keton charakterisiert wird, kristallines Aethusanol B (IV). Demnach kommt sowohl Aethusanol A-acetat (III) als auch Aethusanol B-acetat (V) natürlich vor. Das nach Boranat-Reduktion erhaltene Alkoholgemisch ergibt als Hauptsubstanz Matricarianol (VIII), so daß Matricarianol (VII) vor der Reduktion vorgelegen haben muß. Daneben isoliert man Spuren von Aethusanol B (IV); somit dürfte auch der entsprechende Aldehyd IX, der bereits synthetisch dargestellt ist<sup>2</sup>, natürlich vorkommen.

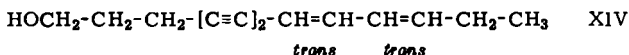


Die polaren Fraktionen enthalten neben IV weitere Verbindungen, von denen die eine einen etwas ins Langwellige verschobenen En-dien-en-Chromophor besitzt. Durch saure Hydrolyse kann gezeigt werden, daß es sich um ein Epoxyd handeln muß. Das dabei erhaltene Triol (XI) zeigt wieder das normale En-dien-en-Spektrum, so daß die Verschiebung nur durch eine in Konjugation stehende Epoxydgruppe hervorgerufen sein kann. Da die Substanzmenge für eine Strukturaufklärung nicht ausreichte, haben wir das Aethusanol B-epoxyd (XIII) synthetisch dargestellt. Die Epoxydierung von IV ergibt ein Gemisch von zwei Epoxyden. Die Anlagerung von Hypochlorit mit *N*-Chlor-succinimid führt jedoch zu dem gewünschten Chlorhydrin X, das mit Alkali in das Epoxyd XIII übergeführt werden kann. XIII ist in allen Eigenschaften identisch mit dem natürlichen Material.



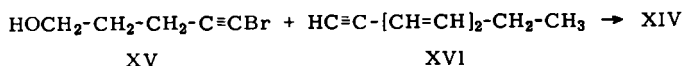
Die Anlagerung von HOCl führt eindeutig zu X, denn mit Mangandioxyd erhält man daraus den Ketoaldehyd XII.

Neben IV und XIII lassen sich zwei weitere Alkohole isolieren, die erst durch mehrfache Dünnschichtchromatographie getrennt werden können. Das UV-Spektrum des weniger polaren Alkohols läßt das Vorliegen eines Diin-dien-Chromophors erkennen. Im IR-Spektrum findet sich eine für *trans.trans*-Diene charakteristische Bande. Die

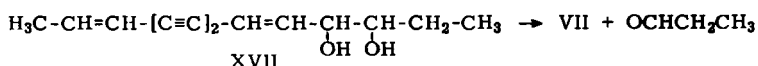


Substanz läßt sich über den gut kristallisierenden Azobenzolcarbonsäureester reinigen. Das NMR-Spektrum ist unter Berücksichtigung aller Daten nur mit der Struktur XIV des Dihydro-aethusanols B vereinbar, die durch folgende Synthese gesichert wird.

WITTIG-Reaktion von *trans*-Penten-(2)-in-(4)-al-(1) mit Propyl-triphenyl-phosphoniumbromid führt zum *cis-trans*-Isomerengemisch von XVI. Die V. CHODKIEWICZ-Kupplung<sup>3)</sup> mit 5-Brom-pentin-(4)-ol-(1) liefert die *cis-trans*-Isomeren von XIV, die auch durch mehrfache Säulen- und Dünnschichtchromatographie nicht zu trennen sind. Nach Überführung in den Azobenzolcarbonsäureester gelingt eine Anreicherung des *trans*-Isomeren in den letzten Chromatographiefraktionen. Die daraus durch fraktionierte Kristallisation erhaltene *all-trans*-Verbindung ist mit dem Azobenzolcarbonsäureester aus natürlichem XIV identisch.

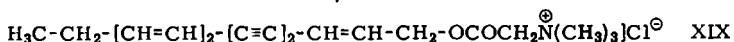
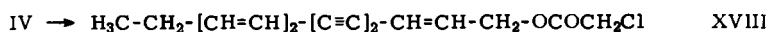


Neben XIV isoliert man bei der Dünnschichtchromatographie eine kleine Menge einer polaren Verbindung mit En-diin-en-Chromophor. Mit Perjodat erhält man Matricarinal (VII) und Propionaldehyd, so daß dem Naturstoff die Struktur des 3-Hydroxy-aethusanols A (XVII) zukommen muß.

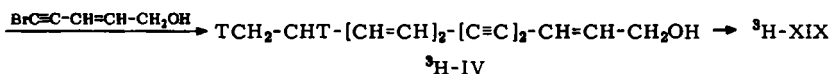
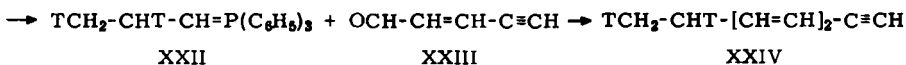
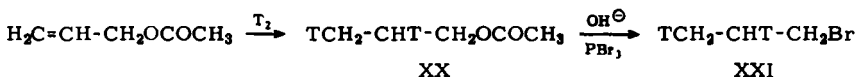


Weitere sehr polare Polyine haben wir nicht völlig rein erhalten. Neben noch einem En-diin-en folgt ein Diin-en. Bis auf VII leiten sich offenbar alle Inhaltsstoffe aus *Aethusa cynapium* L. vom Aethusin (I) ab, wobei auch VII eventuell daraus durch Abbau entstanden sein könnte.

Mit markierten Polyinen haben wir erste orientierende Untersuchungen über die biogenetischen Umwandlungen von Polyinen bei *Aethusa cynapium* L. durchgeführt. Um ein wasserlösliches Derivat des Aethusanols B (IV) zu erhalten, haben wir IV in



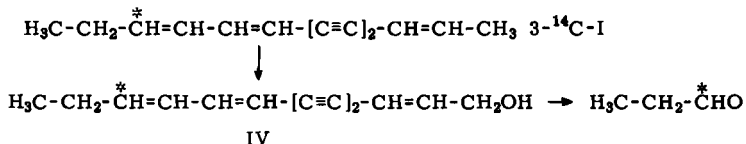
den Betainester XIX übergeführt, den wir tritiummarkiert auf folgendem Wege dargestellt haben:



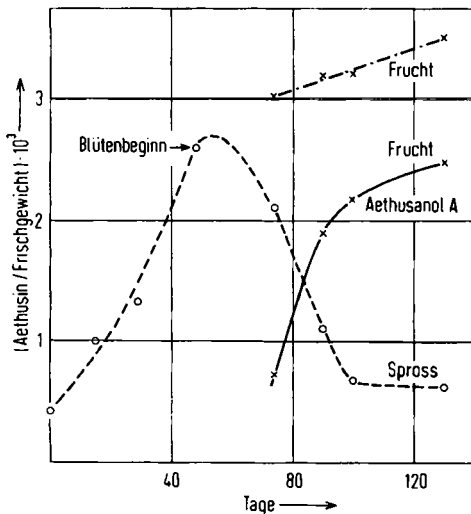
Der Ester wird von intakten Pflanzen rasch aufgenommen und sofort verseift. Durch verschiedene Fütterungszeiten kann gezeigt werden, daß bereits nach 10–12 Stdn. etwa die Hälfte der Aktivität in sehr polare Verbindungen übergegangen ist, deren Struktur jedoch bisher nicht geklärt werden konnte.

<sup>3)</sup> Ann. Chimie [13] 2, 819 [1957].

$^{14}\text{C}$ -markiertes Aethusin (I) erhält man durch Grignard-Reaktion von Matricarianal (VII) mit  $[1-^{14}\text{C}]$ Propyljodid und anschließende Wasserabspaltung aus dem erhaltenen Carbinol. Durch Verfütterung als wäßr. Emulsion wird das markierte Aethusin aufgenommen und teilweise in Aethusanol B (IV) umgewandelt, wie durch Abbau gezeigt werden kann. Mit Osmiumtetroxyd/Natriumperjodat erhält man Propionaldehyd, isoliert als Dinitrophenylhydrazon. Da dieses Derivat nahezu die gesamte Aktivität enthält, ist es als sicher anzusehen, daß Aethusanol B biogenetisch direkt aus Aethusin gebildet wird.



Eine jahreszeitliche Untersuchung der Konzentrationen an I und II ergibt eindeutige Abhängigkeit von der Vegetationsperiode. Die Aethusin-Konzentration im Sproß und in der Wurzel erreicht ein Maximum mit einsetzender Blütenbildung und fällt während der Fruchtreife stark ab. Gleichzeitig erfolgt ein starker Anstieg der Konzentration von I und II in den Früchten, die wesentlich höher liegt als in allen anderen Pflanzenteilen (s. Abbild.). Diese Beobachtungen gemeinsam mit der gefundenen raschen



Äthusin (--- bzw. - - -) bzw. Äthusanol A-Konzentration (—) in Abhängigkeit von der Vegetationsperiode

Umwandlung markierter Polyine lassen vermuten, daß diesen Substanzen eine Bedeutung in der Pflanzenphysiologie zukommen muß. Durch Pfropfversuche — *Aethusa*-Sproß auf *Petroselinum sativum* Hoffm. oder *Foeniculum vulgare* Mill., die beide keine Polyine enthalten — läßt sich zeigen, daß die Polyine in diesem Falle in den Blättern gebildet werden. Wir haben jedoch auch bereits Pflanzen gefunden, deren isolierte Wurzeln in der Lage sind, aus markiertem Acetat Polyine aufzubauen. Wenn man *Aethusa*-Pflanzen durch geringe Gaben von Gibberellinsäure zu unnatürlich starkem

Wachstum anregt, so steigt die Polyinmenge im gleichen Maße wie das Frischgewicht. Auch dieser Befund deutet darauf hin, daß die Polyine für die Pflanze eine noch nicht bekannte Funktion erfüllen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1 in Äther und die IR-Spektren mit dem Beckman IR 4 oder IR 9 in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian DP 60 in  $\text{CCl}_4$  mit TMS als innerem Standard gemessen. Für die Chromatographien wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer, Akt.-St. II) benutzt. Die Aktivitätsmessungen wurden mit einem Gerät der Firma Berthold im Gaszählrohr ausgeführt. Die Vorbereitungen der Proben geschahen nach der Methode von H. SIMON und Mitarbb.<sup>4)</sup> Herrn G. BIESHALSKI danken wir für die Durchführung der Messungen.

*Isolierung der Polyine aus Aethusa cynapium L.*: 5 kg zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man 2mal mit Äther/Petroläther (1:1), digerierte den Extrakt mit Methanol und trennte die unlöslichen Fette ab. Der nach dem Eindampfen der Methanollösung verbleibende Rückstand wurde zunächst durch Chromatographie grob in drei verschiedenen polare Fraktionen zerlegt:

1. Die mit Petroläther bis Petroläther/2% Äther erhaltenen Anteile ergaben nach mehrfacher Rechromatographie mit Petroläther ca. 8 g I und anschließend Spuren von VI,  $\lambda_{\text{max}}$  313, 293, 278 m $\mu$ . Nach Hydrolyse von VI in Dioxan unter Zusatz von 10% 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhielt man eine Verbindung mit Maxima bei 311.5, 292, 274.5 m $\mu$ , bei der es sich aufgrund der Polarität im Dünnschichtchromatogramm um ein Diol handelt, das mit XVII identisch ist. Mit Petroläther/1% Äther eluierte man ein nicht trennbares Gemisch von VII, IX, III und V, das in Methanol gelöst und mit Natriumboranat reduziert wurde. Durch Chromatographie ließ sich jetzt das Gemisch in zwei Paare aufteilen. Die mit Äther/Petroläther (3:1) eluierten Anteile konnten als Matricarianol (VIII) und Aethusanol B (IV) identifiziert werden. Durch  $\text{MnO}_2$ -Oxydation erhielt man VII bzw. IX, die mit authent. Präparaten identisch waren. Die nach Reduktion und Chromatographie mit Petroläther/2% Äther erhaltenen Fraktionen zeigten im IR-Spektrum das Vorliegen von O-Acetat. Man verseifte mit 5-proz. methanol. Kalilauge 5 Min. bei 60°. Die Chromatographie der Neutralteile ergab mit Petroläther/10% Äther ca. 5 mg III und mit 25% Ätherzusatz ca. 5 mg V, ebenfalls identisch mit authent. Material.

2. Die mit Petroläther/10% Äther eluierten Anteile der Rohchromatographie lieferten nach erneuter Chromatographie mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch 4.5 g II.

3. Die mit Petroläther/20–100% Äther eluierten Anteile der Rohchromatographie ergaben nach mehrfacher Chromatographie mit 20% Ätherzusatz ca. 100 mg IV. Das mit 25–30% Ätherzusatz erhaltene Gemisch konnte nur durch mehrmalige präparative Dünnschichtchromatographie an  $\text{SiO}_2$  (HF 254, E. Merck AG) aufgetrennt werden. Die unpolarsten Zonen enthielten geringe Mengen IV, dann folgte eine Zone, die 5 mg eines Alkohols mit Maxima bei 310, 293, 235, 225 m $\mu$  enthält (XIV). Mit Azobenzolcarbonsäurechlorid erhielt man einen kristallinen Ester, Schmp. 99° (Petroläther),  $\lambda_{\text{max}}$  312, 293, 235, 225 m $\mu$ . ( $\epsilon = 42\,500, 39\,000, 36\,400, 27\,100$ ); IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240, 2150;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730; *trans.trans*- $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$  995/cm. NMR-Spektrum:  $\text{CH}_3-$  t 8.98  $\tau$  (3);  $-\text{CH}_2-$  q 7.38  $\tau$  (2);  $-\text{CH}_2\text{O}-$  t 5.47  $\tau$  (2);  $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$  m 7.80  $\tau$  (4);  $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$  m 3.2–4.6  $\tau$  (4);  $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5-$

<sup>4)</sup> H. SIMON, H. DANIEL und J. F. KLEBE, Angew. Chem. 71, 303 [1959].

m 1.7—2.6  $\tau$  (9). Im Anschluß an XIV eluierte man in kleiner Menge eine Substanz mit Maxima bei 316, 296.5, 279, 264.5, 250.5 und 238  $\mu\mu$  (XIII). Mit 1% Schwefelsäure in 90-proz. Dioxan erhielt man in wenigen Min. eine Verbindung mit Maxima bei 313, 292.5 und 275.5  $\mu\mu$  (XI). XIII war spektroskopisch und dünnstichtchromatographisch identisch mit einem synthetisch dargestellten Präparat (s. u.).

Die dünnstichtchromatographische Auftrennung der Fraktion mit 40—100% Ätherzusatz erbrachte ca. 30 mg des *En-diin-ens XVII*,  $\lambda_{\max}$  312, 293, 276  $\mu\mu$ . IR-Spektrum: —OH 3620; —C $\equiv$ C— 2210; *trans*—CH=CH— 955/cm.

In 2 ccm Dioxan versetzte man 2 mg XVII mit 50 mg *Natriumperjodat* in 0.5 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach 30 Min. fügte man Wasser zu, ätherte aus und wusch die Ätherphase 2mal mit Wasser. Die wäbr. Phase ergab ein Destillat, das mit Dinitrophenylhydrazin einen Niederschlag bildete. Durch Dünnstichtchromatographie ließ sich die Identität mit *Propionaldehyd*-dinitrophenylhydrazon zeigen. Die Ätherlösung hinterließ einen Eindampfrückstand, der nach Chromatographie *Matricarinal* (VII) ergab (UV- und IR-Spektrum, Dünnsticht-Vergleich).

Im Anschluß an XVII erhielt man in sehr geringer Menge noch ein *En-diin-en* und ein *Diin-en* mit UV-Maxima bei 311, 292 und 276  $\mu\mu$  bzw. 280, 264 und 251  $\mu\mu$ .

*Aethusanol B-epoxyd* (XIII): 182 mg IV wurden in 2 ccm Dioxan und 1 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 200 mg *N-Chlor-succinimid* versetzt. Nach 90 Min. Rühren fügte man Wasser zu, nahm in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mit Petroläther/30% Äther eluierte man das *Chlorhydrin X*, das mit 2 ccm 10-proz. methanol. *Kalillauge* 30 Min. bei 20° gerührt wurde. Nach Aufarbeitung und Chromatographie erhielt man mit 73% das ölige *Epoxyd XIII*,  $\lambda_{\max}$  317, 297, 279.5, 265, 251, 240  $\mu\mu$ . IR-Spektrum: —OH 3650;

—C $\equiv$ C— 2229, 2140; *trans*—CH=CH—955; —CH—<sup>O</sup>—CH 883/cm.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.2) Ber. C 77.21 H 6.98 Gef. C 76.94 H 7.11

*Oxydation von X mit Mangandioxyd*: 5 mg X in 5 ccm Äther rührte man 1 Stde. mit 100 mg MnO<sub>2</sub>. Das erhaltene *Keton XII* zeigte Maxima bei 351, 327, 307, 282.5, 247.5  $\mu\mu$ .

*Synthese von Dihydro-aethusanol B* (XIV): 1.78 g *Propyl-triphenyl-phosphoniumbromid* in 15 ccm absol. Äther wurden mit 5 ccm einer 0.89*n* Petrolätherlösung von *Butyllithium* in das *Ylen* übergeführt. Nach Zugabe von 357 mg *trans-Penten-(2)-in-(4)-al-(1)* in 5 ccm Äther kochte man 30 Min. unter Rückfluß. Der Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat neutralgewaschen und das Lösungsmittel weitgehend über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand (XVI) wurde mit einer Lösung von 39 mg *Kupfer(I)-chlorid*, 13 mg *Hydroxylaminhydrochlorid* und 0.5 ccm 50-proz. *Äthylamin*-Lösung in 10 ccm Methanol versetzt. Nach Zugabe von 10 ccm *Dimethylformamid* tropfte man langsam 320 mg *5-Brom-pentin-(4)-ol-(1)* (XV) in 3 ccm Methanol zu und erwärmte 1 Stde. auf 40°. Das Reaktionsgemisch wurde mit Kaliumcyanid zersetzt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Das so erhaltene Isomerenmischung von 10-*cis*- und 10-*trans*-XIV konnte chromatographisch nicht getrennt werden. Nach Überführung in den Azobenzolcarbonsäureester ließ sich das *trans*-Isomere durch mehrfache Chromatographie in den am stärksten polaren Fraktionen anreichern. Durch fraktionierte Kristallisation aus Äther/Petroläther erhielt man 5 mg eines spektral einheitlichen Esters, der in allen Eigenschaften mit dem *Azobenzolcarbonsäureester* aus natürlichem XIV übereinstimmte.

[1.13-<sup>3</sup>H<sub>2</sub>] *Aethusanol B* (<sup>3</sup>H-IV): 5.0 g *Allylacetat* hydrierte man mit *tritium*-haltigem H<sub>2</sub> in Gegenwart von PtO<sub>2</sub>. Nach Verseifung wurde mit PBr<sub>3</sub> das *Bromid XXI* dargestellt, das mit *Tripheylphosphin* in Äther im Rohr 12 Stdn. auf 100° erwärmt wurde. Das erhaltene *Phosphoniumsalz* (12.8 g) suspendierte man in 20 ccm absol. Äther und bildete mit der berechneten Menge *Butyllithium* das *Ylen*. Nach Umsetzung mit *Penten-(2)-in-(4)-al-(1)* (XXIII) erhielt man zu 30% XXIV. 1.8 g XXIV in 50 ccm Methanol wurden in Gegenwart von 40 mg Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,

150 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 8 ccm 50-proz. Äthylamin-Lösung mit 4.0 g 5-Brom-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) in 10 ccm Methanol umgesetzt. Das erhaltene  $[12.13\text{-}^3\text{H}_2]\text{Aethusanol B}$  reinigte man durch Chromatographie und Kristallisation aus Petroläther, Schmp. 76°, Ausb. 75%. Die Aktivitätsmessung ergab 0.53 mC/mMol.

*Aethusanol B-betainester-chlorid (XIX)*: 960 mg IV wurden in 5 ccm Benzol mit 2 g Chloracetylchlorid versetzt. Innerhalb von 2 Stdn. tropfte man unter Eiskühlung 1.3 ccm Pyridin in 4 ccm Benzol hinzu. Nach Zugabe von Äther wurde mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung neutralgewaschen. Die getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 27–28°, Ausb. 90% XVIII.  $\lambda_{\text{max}}$  337.5, 315, 295.5, 266, 250  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = 22800, 31000, 23400, 25000, 27500$ ). IR-Spektrum:  $\text{---C}\equiv\text{C---}$  2200;  $\text{---OCOCH}_2\text{Cl}$  1770, 1250; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{---}$  985; *trans*- $\text{CH}=\text{CH---}$  950/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$  (262.7) Ber. C 68.57 H 5.76 Cl 13.50 Gef. C 68.69 H 5.80 Cl 13.21

157 mg XVIII wurden in 5 ccm absol. Äther unter Kühlung mit 116 mg Trimethylamin in 2 ccm Äther versetzt. Nach 6 Tagen isolierte man die ausgefallenen Kristalle, die nach Waschen mit absol. Äther getrocknet wurden, Schmp. 152°, Ausb.  $\sim 50\%$  XIX,  $\lambda_{\text{max}}$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) 336, 314.5, 295.5, 265.5, 250  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = 22000, 29300, 22500, 23400, 26200$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{Cl}$  (321.8) Ber. Cl 11.02 N 4.35 Gef. Cl 11.03 N 4.02

In gleicher Weise erhielt man  $^3\text{H-XIX}$  mit tritiummarkiertem *Aethusanol B*. In diesem Falle wurde das nicht umgesetzte Säurechlorid durch Verteilung zwischen Wasser und Äther wiedergewonnen und erneut umgesetzt.

*Fütterung mit  $^3\text{H-XIX}$* : Jeweils 5 ausgewachsene Pflanzen wurden in Wasser gestellt und nach 12 Stdn. mit 50 mg  $^3\text{H-XIX}$  versetzt. Nach 10 Stdn. fand man 37% der aufgenommenen Aktivität im Ätherextrakt der zerkleinerten Pflanzen und 30% im Methanolextrakt. Bei 36stdg. Fütterungsdauer fand man im Ätherextrakt nur noch 2–4% der aufgenommenen Aktivität. Eine grobe Verteilung der Extrakte nach Polaritäten durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab, daß neben unverändertem IV mehrere markierte Polyine vorhanden sind. Aus Substanzmangel war jedoch bisher eine eindeutige Identifizierung nicht möglich.

*[3- $^{14}\text{C}$ ]Aethusin (I)*: Die durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit  $^{14}\text{CO}_2$  erhaltene Propionsäure wurde als Natriumsalz durch 3stdg. Erhitzen mit Tripropylphosphat auf 210° in Propionsäure-propylester übergeführt. Der erhaltene Ester wurde im Bombenrohr unter Kühlung mit Lithiumalanat in Äther reduziert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhitzte man den Rückstand mit Jod und rotem Phosphor in Gegenwart von etwas Wasser 2 Stdn. auf 125°. Das gebildete Propyljodid wurde in Pentan aufgenommen und die neutralgewaschene und getrocknete Lösung weitgehend eingengt. Der in Äther aufgenommene Rückstand wurde mit der berechneten Menge Magnesium versetzt und die gebildete Grignard-Lösung unter Rühren mit der äquiv. Menge Matricarianal (VII) in 3 ccm Tetrahydrofuran umgesetzt. Das Reaktionsprodukt erhitzte man in Benzol mit einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure 20 Min. zum Sieden und reinigte das erhaltene Aethusin durch Chromatographie. Die Petroläthereluate enthielten 9 mg  $^{14}\text{C-I}$  (Ausb., bez. auf eingesetztes Bariumcarbonat, 4% d. Th.). Das Präparat war in allen spektralen Eigenschaften mit authent. Material identisch.

*Fütterung mit [3- $^{14}\text{C}$ ]Aethusin (I)*: 9 mg markiertes I suspendierte man, gelöst in Baumwollsaatöl, unter Zusatz eines Emulgators in 20 ccm Wasser. In diese Emulsion stellte man für 18 Stdn. 10 *Aethusa*-Pflanzen (Frischgewicht 38 g). Wurzel und Sproß wurden getrennt zerkleinert und mit Äther extrahiert. Die chromatographische Trennung des Extraktes der oberirdischen Teile ergab 34 mg I, 21 mg II und 7 mg IV. II führte man durch Wasserabspaltung in I über. Der Abbau der Polyine erfolgte auf nachstehende Weise: Man löste jeweils

in 3 ccm Methanol und erwärmt mit 200 mg *Natriumperjodat* und 2 mg *Osmiumtetroxyd* in 1 ccm Wasser 30 Min. auf 60°. Die entstandenen *Aldehyde* destillierte man in eine schwefelsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung. Die Hydrazone konnten durch Dünnschichtchromatographie getrennt werden.

Die Aktivitäten betragen (in ipm):

	Gesamt	Propionaldehyd-DNPH	Ber. f. Gleichverteilung
Aethusin (I)	$3.30 \cdot 10^3$	$3.14 \cdot 10^3$	$1.40 \cdot 10^3$
Aethusanol A (II)	$6.44 \cdot 10^2$	$2.60 \cdot 10^2$	$2.55 \cdot 10^2$
Aethusanol B (IV)	$5.73 \cdot 10^2$	$5.62 \cdot 10^2$	$2.23 \cdot 10^2$

*Jahreszeitliche Verfolgung der Polyin-Konzentration:* Von einer größeren Zahl im Freiland ausgesäter *Aethusa*-Pflanzen wurden in bestimmten Zeitabständen jeweils mehrere Pflanzen in Wurzel- und Sproßteil getrennt, zerkleinert, extrahiert und der Polygingehalt nach Chromatographie UV-spektroskopisch bestimmt.

*Pfropfversuche:* Im Vierblattstadium befindliche Pflanzen von *Foeniculum vulgare* Mill. bzw. *Petroselinum sativum* Hoffm. wurden nach Abtrennung des Sprosses als Unterlage für die Pfropfungen benutzt. Die Wurzelstümpfe erhielten eine 3 mm tiefe Kerbe, in die keilförmig zugespitzte junge Sproßteile von *Aethusa cynapium* L. eingesetzt wurden, deren Blätter bis auf das jüngste entfernt waren. Bis zur neuen Blattbildung wurden die Pflanzen in einer feuchten Kammer gehalten. Die Anwachsrate betrug etwa 20%. Wenn die Pfropfungen etwa 4–5 Blätter neu gebildet hatten, extrahierte man die Blätter mit Äther und bestimmte den Polygingehalt, der stets etwas höher lag als in den Kontrollen gleicher Vegetationsperioden.