

Ferdinand Bohlmann und Walther von Kap-herr

Polyacetylenverbindungen, XCII¹⁾

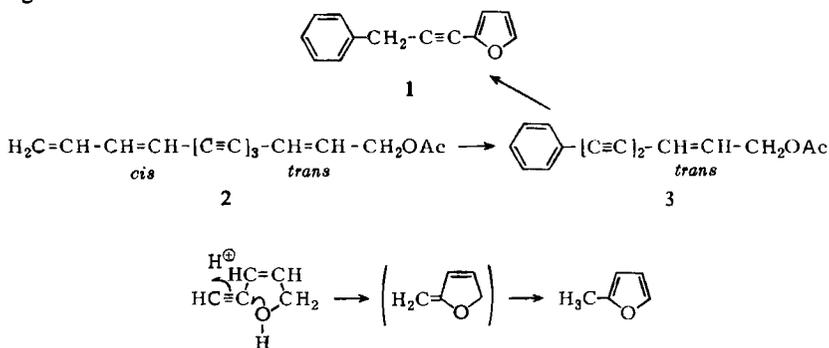
Zur Biogenese des Carlinaoxyds

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 30. Juni 1965)

Ein schon lange vermuteter Biogeneseweg für das Carlinaoxyd (**1**) wird durch Verfütterung von im Phenylkern tritiummarkiertem *cis*-Phenylheptaen-diin-ol **7** gesichert.

Das Carlinaoxyd (**1**) wurde schon Ende des vorigen Jahrhunderts aus der Silberdistel (*Carlina acaulis* L.) isoliert²⁾ und ist somit eine der ältesten natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen. Da in der gleichen Pflanze auch das Acetat **2** und in nahe verwandten Arten das entsprechende Phenylderivat **3** vorkommt, ist es naheliegend, daß **1** biogenetisch aus dem *cis*-Isomeren von **3** gebildet wird. In vitro konnte schon vor längerer Zeit gezeigt werden, daß Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) in Methylfuran übergeführt werden kann³⁾.



Zur Prüfung der vermuteten Biogenese von **1** haben wir den im Phenylkern tritiummarkierten Alkohol **7** dargestellt. Ausgehend von tritiummarkierter Benzoesäure erhält man das markierte Phenylacetylen (**4**), das durch Cadiot-Kupplung mit dem Tetrahydropyranyläther von *cis*-Brompenteninol (**5**) das Diin-en **6** ergibt. Der nach Hydrolyse anfallende Alkohol **7** wurde in Baumwollsaatöl gelöst und mit einer Mikroinjektionsspritze in eine Wurzel von *Carlina acaulis* L. eingespritzt. Das anschließend isolierte Carlinaoxyd war aktiv und wurde nach Hydrierung der Dreifachbindung zu

¹⁾ XCI. Mittel.: F. Bohlmann, K.-M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. 99, 142 (1966), vorstehend.

²⁾ F. W. Semmler, Chem.-Ztg. 13, 1158 (1889).

³⁾ E. R. H. Jones, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 199.

cis-1-[Phenyl-³H]-heptaen-(5)-dün-(1.3)-ol-(7) (**7**): 30 mg [*Phenyl-³H*]-acetylen (**4**) in 3 ccm Methanol wurden mit einer Mischung von 10 mg *Kupfer(I)-chlorid*, 10 mg Hydroxylaminhydrochlorid, 5 ccm Dimethylformamid und 5 Tropfen 50-proz. Äthylamin-Lösung versetzt. Dazu tropfte man bei 30° 80 mg **5** in 3 ccm Methanol, arbeitete nach 2 Stdn. auf und isolierte das Reaktionsprodukt mit Äther. Nach Verdampfen des Äthers wurde in Methanol aufgenommen, 15 Min. mit 2 ccm 5-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, der Alkohol **7** wurde mit Äther isoliert und zur Reinigung an 10 g Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer) chromatographiert (Elutionsmittel: Äther/Petroläther 1 : 4). Ausb. 30 mg farbloses Öl (60%) Aktivität: 2.6 · 10⁸ ipm/mMol.

Fütterung von Carlina acaulis L.: 30 mg **7** (4.64 · 10⁷ ipm) wurden in 30 mg Baumwollsaatöl gelöst und mittels einer Mikrospritze in eine Wurzel injiziert, die sich noch im Erdreich befand. Nach einem Tag wurde die Wurzel zerkleinert und mit Äther extrahiert. Chromatographie des Rückstandes an 10 g Al₂O₃ mit Petroläther als Elutionsmittel ergaben 46 mg *Carlinaoxyd* (**1**), Sdp._{0.02} 90°, Aktivität: 2.8 · 10⁵ ipm/mMol.

46 mg *Carlinaoxyd* (**1**) wurden in Methanol mit Pd/BaSO₄ zu *Tetrahydrocarlinaoxyd* (**8**) hydriert. Sdp._{0.01} 93°.

45 mg **8** in 3 ccm absol. Benzol ließ man mit 50 mg frisch sublimiertem *Maleinsäureanhydrid* 3 Tage bei 20° stehen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde überschüss. Maleinsäureanhydrid absublimiert. Der Rückstand kristallisierte aus Äther/Petroläther, 26 mg **9**, Schmp. 76–78°, Aktivität: 2.46 · 10⁵ ipm/mMol.

Das Addukt **9** wurde in Aceton 2 Stdn. mit überschüss. KMnO₄ unter Rückfluß gekocht und die isolierte *Benzoessäure* (ca. 5 mg) durch Sublimation gereinigt, Schmp. 121°. Aktivität: 2.38 · 10⁵ ipm/mMol.

[304/65]