Ferdinand Bohlmann und *Joachim Laser*

Polyacetylenverbindungen, CIV[1]

Zur Biogenese eines Thioäthers aus *Anthemis tinctoria* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

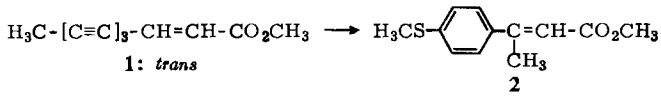
(Eingegangen am 23. Dezember 1965)

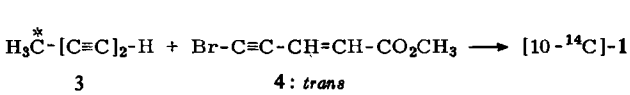
■

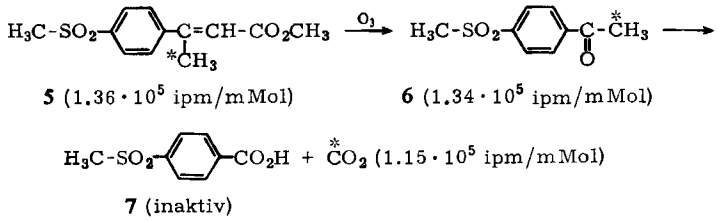
Der überraschende Befund, daß der Dehydromatricariaester unter Wanderung einer Methylgruppe in ein Phenylderivat übergeht, wurde durch erneute Untersuchung mit 10-^{14}C-markiertem Dehydromatricariaester gesichert.

■

Kürzlich konnten wir zeigen, daß bei Verfütterung von [1-^{14}C]Dehydromatricariaester (**1**) der Thioäther **2** isoliert wird, der die gesamte Aktivität im Estercarbonyl enthält, so daß ein direkter Übergang von **1** in **2** anzunehmen ist[2]. Zur Sicherung der dabei notwendigen Biogeneseschritte einer Methylwanderung haben wir die Bildung von **2** durch Verfütterung von [10-^{14}C]-**1** erneut überprüft. Den markierten Ester **1** erhält man durch Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung von [5-^{14}C]Pentadiin-(1.3) (**3**) mit 5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säureester (**4**). Der nach Fütterung von *Anthemis tinctoria* L. erhaltene Thioäther **2** ist wiederum aktiv, und durch Abbau kann gezeigt werden, daß praktisch die gesamte Aktivität in der Methylgruppe zu finden ist.



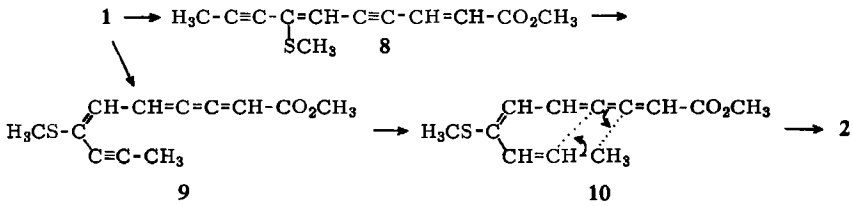




Nach Überführung von **2** in das Sulfon **5** erhält man durch Ozonabbau das Methylketon **6**, das mit Chromsäure die Säure **7** und CO_2 liefert. Während **7** inaktiv ist,

[1] CIII. Mitteil.: *F. Bohlmann* und *H.-G. Kapteyn*, Chem. Ber. **99**, 1830 (1966) vorstehend.
[2] *F. Bohlmann, D. Bohm* und *C. Rybak*, Chem. Ber. **98**, 3087 (1965).

zeigt das als Bariumcarbonat isolierte CO_2 praktisch die gleiche spezifische Aktivität wie **5**. Somit ist gesichert, daß in der Pflanze tatsächlich **1** in **2** übergeht. Das früher angenommene provisorische Schema ist damit zumindest formal bestätigt, wenngleich naturgemäß über die Zwischenstufen dieser interessanten Umwandlung noch nichts Definitives ausgesagt werden kann:



Während die Überführung von **1** in Thioenoläther durch formale Methylmercaptan-Anlagerung schon früher sichergestellt werden konnte[3] und auch die Bildung von Kumulenen entweder durch Isomerisierung von **8** oder direkt aus **1** durch die kürzlich isolierten Thioenoläther-Kumulene[4], ebenso wie die Hydrierung von **9** zu **10** biogenetisch durchaus wahrscheinlich ist, fehlt für den Übergang von **10** in **2** bisher jede Analogie. Es ist jedoch schwer möglich, einen anderen, einigermaßen plausiblen Weg von **1** nach **2** zu formulieren. Leider dürfte es kaum möglich sein, diesen interessanten Biogeneseweg in allen Zwischenstufen eindeutig zu beweisen.

Mit diesem Beispiel ist jedoch eindeutig gezeigt, daß in der Pflanze aromatische Verbindungen aus Polyinen gebildet werden, so daß es naheliegend ist, auch bei anderen natürlich vorkommenden Phenylacetylenverbindungen die Bildung aus offenkettigen Polyinen anzunehmen, da sie in den Pflanzen sehr häufig nebeneinander vorkommen[5].

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1 und die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9 aufgenommen. Die Aktivitätsbestimmungen verdanken wir Herrn *G. Bieshalski*. Sie wurden im Gaszählrohr mit einem Gerät der Firma Prof. Berthold ausgeführt. Alle aktiven Substanzen wurden durch Vergleich mit authent. Verbindungen identifiziert (UV- und IR-Spektren, Schmp.).

[10-^{14}C]Dehydromatricariaester: 1.06 g *Kalium* überführte man in 50 ccm flüss. *Ammoniak* in das *Amid* und versetzte bei −60° unter Rühren mit 1.11 g 1.4-*Dichlor-butin*. Nach 20 Min. tropfte man 1.21 g *[^{14}C]Methyljodid* (1.4 mC) in 5 ccm tiefsiedendem Petroläther hinzu. Nach 2 Stdn. zersetzte man mit 1.7 g Ammoniumchlorid, verdampfte das Ammoniak und extrahierte

[3] *F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, C. Rybak* und *J. Repplinger*, Chem. Ber. **98**, 1736 (1965).

[4] *F. Bohlmann, K.-M. Kleine* und *C. Arndt*, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

[5] *F. Bohlmann, H. Bornowski* und *C. Arndt*, Fortschr. chem. Forsch. **4**, 138 (1962); *F. Bohlmann* und *H. Bornowski*, Chem. Ber. **99**, 1223 (1966); *F. Bohlmann, H. Bornowski* und *K.-M. Kleine*, Chem. Ber. **97**, 2135 (1964).

mit Petroläther (30—40°). Die Petrolätherlösung versetzte man mit 10 ccm Methanol und dampfte über eine Kolonne mit Dephlegmator den Petroläther ab. Die Methanollösung destillierte man i. Vak. in eine Kühlfalle. Ausb. 59% (durch Titration bestimmt).

51 mg *[5-^{14}C]Pentadiin-(1.3)* in 10 ccm Dimethylformamid und 4 ccm Methanol versetzte man mit 40 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid*, 20 mg *Kupfer(I)-chlorid* und 0.2 ccm 50-proz. *Äthylaminlösung*. Bei 23° tropfte man unter Rühren 160 mg *5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester*[3] in 1.6 ccm Methanol hinzu und nach 50 Min. versetzte man mit Kaliumcyanidlösung. Das in Äther aufgenommene Reaktionsprodukt chromatographierte man an Al_2O_3 (Akt.-St. II) und erhielt 40.5% *[10-^{14}C]*-**1**. Aktivität: $3.96 \cdot 10^8$ ipm/mMol.

Fütterung von Anthemis tinctoria L.: 55 mg *[10-^{14}C]*-**1** in 2 ccm Baumwollsaatöl emulgierte man in 1.5 *l* Wasser unter Zusatz eines gemischten Saccharosefettsäureesters. In diese Emulsion stellte man 41 Stdn. intakte Pflanzen ein. Anschließend wurden die gewaschenen Wurzeln zerkleinert und 2mal mit Äther extrahiert. Den Extrakt chromatographierte man an Al_2O_3 (Akt.-St. II). Mit Petroläther/1% Äther eluierte man **2** zusammen mit anderen Verbindungen. Zur Reinigung überführte man **2** mit *Monoperphthalsäure* in Äther in das *Sulfon* **5**. Aus Äther/Petroläther erhielt man nach mehrfachem Umkristallisieren 35 mg **5**, das mit inaktivem Material auf 100.67 mg verdünnt wurde. Aktivität: $1.36 \cdot 10^5$ ipm/mMol.

Abbau von **5**: 48.7 mg **5** in 8 ccm Essigester wurden bei 0° ozonisiert. Das Ozonid überführte man in Dioxan und hydrolysierte mit Wasser 15 Min. bei 80°. Das gebildete *Keton* **6** nahm man in Chloroform auf und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Äther/Petroläther, Ausb. 93.5% **6**[6], Schmp. 127—128°. Aktivität: $1.34 \cdot 10^5$ ipm/mMol.

29.5 mg **6** wurden in einer geschlossenen Apparatur mit 2.5 g *Chromsäure* in 7 ccm 10-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 65—70° erhitzt. Das gebildete CO_2 wurde mit Stickstoff in methanolische Natronlauge übergetrieben und anschließend als Bariumcarbonat gefällt. Ausb. 98.7%, Aktivität: $1.15 \cdot 10^5$ ipm/mMol. Aus der sauren Oxydationslösung isolierte man durch Ausschütteln mit Essigester die *Säure* **7**[2], die aus Essigester/Petroläther kristallisierte, Schmp. 267—268°. Ausb. 81.5%. Die Säure war inaktiv.

$C_8H_8O_4S$ (200.2) Ber. C 47.99 H 4.03 S 16.02 Gef. C 48.66 H 4.18 S 16.06

[6] *G. Bryant Bachman* und *C. L. Carlson*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2857 (1951).

[575/65]