

Ferdinand Bohlmann und Tilo Burkhardt

Polyacetylenverbindungen, 146¹⁾

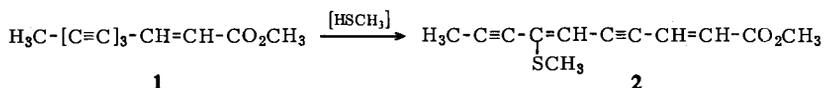
Über die Biogenese von Thioenolätherpolyinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

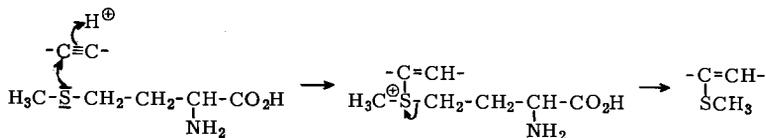
(Eingegangen am 22. September 1967)

Durch Verfütterung eines Gemisches von $^3\text{H}, \text{H}_2\text{C}=\text{S}$ - und $\text{H}_3\text{C}-^{35}\text{S}$ -Methionin an *Anthemis tinctoria* L. sowie *Chrysanthemum carinatum* Schousb. kann gezeigt werden, daß bei der Bildung der Thioenoläther **2** und **3** die *S*-Methylgruppe nicht als solche an die entsprechenden Vorstufen angelagert wird, sondern daß getrennt sowohl der Schwefel als auch die Methylgruppe vom Methionin geliefert werden. Weiterhin zeigt sich, daß der Dihydrothioäther **3** aus Dehydromatricariaester (**1**) gebildet wird, was eine biologische Hydrierung einer Dreifachbindung erfordert.

In der Familie *Compositae* sind Thioenoläther sehr verbreitet²⁾. Wie schon früher gezeigt werden konnte, entstehen diese formal durch Methylmercaptan-Anlagerung an entsprechende Polyine³⁾, wie folgendes Beispiel zeigen möge:



Offen ist jedoch die Frage, wie die *S*-Methylgruppe gebildet wird. Als möglicher Mechanismus wäre der folgende denkbar:



Zur Prüfung dieses Schemas haben wir ein Gemisch aus in der *S*-Methylgruppe mit Tritium und ^{35}S markiertem Methionin an *Anthemis tinctoria* L. verfüttert und aus den Wurzeln die Thioäther **2**⁴⁾ und **3**⁴⁾ isoliert, die mit hoher Einbaurrate gebildet werden und sowohl ^{35}S als auch ^3H enthalten. Während jedoch das $^3\text{H}/^{35}\text{S}$ -Verhältnis im eingefütterten Methionin 2 : 1 war, findet man in den aus **2** und **3** dargestellten Sulfonen **4** und **5** ein Verhältnis von 10 : 1 bzw. 26 : 1. Da anzunehmen ist, daß auch

¹⁾ 145. Mittell.: F. Bohlmann, H. Bonnet und R. Jente, Chem. Ber. 101, 855 (1968), vorstehend.

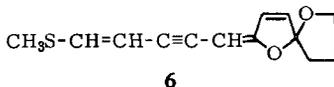
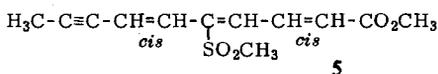
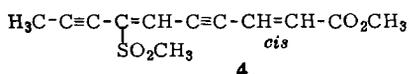
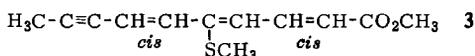
²⁾ F. Bohlmann, Fortschr. chem. Forsch. 6, 65 (1966).

³⁾ F. Bohlmann, W. v. Kap-herr, C. Ryback und J. Replinger, Chem. Ber. 98, 1736 (1965).

⁴⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und K.-M. Kleine, Chem. Ber. 96, 1485 (1963); F. Bohlmann, K.-M. Kleine, C. Arndt und S. Köhn, ebenda 98, 1616 (1965).

das Estermethyl aus dem Methionin stammte, haben wir die Aktivität dieser Methylgruppe im Sulfon **5** bestimmt. Man findet etwa 4% der Gesamt- ^3H -Aktivität, so daß eindeutig geklärt ist, daß die *S*-Methylgruppe die Hauptaktivität an ^3H enthält. Daraus läßt sich nur die Schlußfolgerung ziehen, daß die Thioenoläther in mehreren Schritten gebildet werden. Zunächst entsteht offenbar eine SH-Verbindung, wobei das Methionin als *S*-Donator benutzt wird, und erst sekundär erfolgt Methylierung, wobei naturgemäß erneut Methionin als Donator fungiert.

Praktisch das gleiche Ergebnis ergibt die Verfütterung von $^3\text{H}_2\text{C}/^{35}\text{S}$ -Methionin an *Chrysanthemum carinatum* Schousb. Der isolierte Thioäther **6**⁵⁾ zeigt ein $^3\text{H}/^{35}\text{S}$ -Verhältnis von 17:1.



Zur weiteren Klärung der Biogenese von **3** haben wir ^{14}C -markierten Dehydroatricariaester (**1**) an *Anthemis tinctoria* L. verfüttert. Der als Sulfon **5** isolierte Thioäther **3** zeigt eine etwas höhere Aktivität als das aus **2** erhaltene Sulfon **4**, dessen Bildung aus **1** schon früher gezeigt werden konnte³⁾. Damit dürfte sichergestellt sein, daß auch **3** aus **1** gebildet wird. Neben der formalen Anlagerung von Methylmercaptan muß hier also eine Hydrierung einer Dreifachbindung zur Doppelbindung erfolgt sein.

Dem ERP-Sondervermögen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Isolierung der Inhaltsstoffe erfolgte nach den früher beschriebenen Methoden. Alle Substanzen wurden bis zur konstanten Aktivität gereinigt und durch ihre UV- und IR-Spektren eindeutig identifiziert. Die Aktivitätsmessungen erfolgten im Beckman-Szintillisations-Zähler. Die gemessenen Werte wurden auf die Ausgangsaktivität an ^{35}S extrapoliert.

*Verfütterung eines Gemisches von [$^3\text{H}_2\text{C}-\text{S}$]- und [$\text{H}_3\text{C}-^{35}\text{S}$]-Methionin an *Anthemis tinctoria* L.:* In 0.5 l einer wäßr. Lösung von 5 mg aktivem Methionin ($1.11 \cdot 10^9$ tpm ^3H und $5.55 \cdot 10^8$ tpm ^{35}S enthaltend) stellte man für 48 Stdn. intakte Pflanzen ein. Anschließend extrahierte man die Wurzeln (300 g) zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 (Akt.-St. II). Man erhielt mit Äther/Petroläther (1:20) 105 mg **3** und 26 mg **2**, die mit Monoperphthalsäure in die Sulfone übergeführt wurden (**5** und **4**)⁴⁾.

4: spezif. Akt. $3.37 \cdot 10^6$ tpm ^3H und $3.34 \cdot 10^5$ tpm ^{35}S

5: spezif. Akt. $6.15 \cdot 10^7$ tpm ^3H und $2.36 \cdot 10^6$ tpm ^{35}S

⁵⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski, K.-M. Kleine und P. Herbst, Chem. Ber. **97**, 1179 (1964); F. Bohlmann und H.-G. Kapteyn, ebenda **100**, 1927 (1967).

Aus 30 mg **5** (mit inaktivem Material verdünnt) erhielt man durch Zeisel-Spaltung mit Jodwasserstoff Methyljodid, das als Pyridiniumsalz isoliert und mehrfach aus Äther/Äthanol umkristallisiert wurde. Spezif. Akt. $2.41 \cdot 10^6$ tpm/mMol (ber. auf unverdünntes Material) ($\sim 4\%$).

*Verfütterung von [$1-^{14}\text{C}$]-**1**⁶⁾ an *Anthemis tinctoria* L.:* In 0.5 l einer Emulsion von 6.5 mg ^{14}C -**1** ($1.7 \cdot 10^7$ tpm) in 0.5 ccm Baumwollsaatöl stellte man intakte Pflanzen ein und extrahierte nach 48 Stdn. die Wurzeln (500 g) zweimal mit Äther/Petroläther (1:1). Man erhielt nach Chromatographie 50 mg **3**, das als Sulfon (**5**) gereinigt wurde. Spezif. Akt. $2.6 \cdot 10^5$ tpm/mMol. Weiterhin isolierte man 300 mg **2**, das ebenfalls in das Sulfon (**4**)⁴⁾ übergeführt wurde. Spezif. Akt. $1.14 \cdot 10^5$ tpm/mMol. Das ebenfalls isolierte **1** (4.9 mg) zeigte eine spezif. Akt. von $1.88 \cdot 10^6$ tpm/mMol.

*Verfütterung eines Gemisches von [$^3\text{H}, \text{H}_2\text{C}-\text{S}$]- und [$\text{H}_3\text{C}-^{35}\text{S}$]-Methionin an *Chrysanthemum carinatum* Schousb.:* In 0.3 l einer 10 mg akt. Methionin enthaltenden wäßr. Lösung ($8.88 \cdot 10^8$ tpm ^3H , $4.44 \cdot 10^8$ tpm ^{35}S), stellte man intakte Pflanzen ein. Nach 48 Stdn. extrahierte man die Wurzeln (120 g) mit Äther/Petroläther (1:1) und erhielt nach Chromatographie des Extraktes 40 mg **6**⁵⁾, spezif. Akt. ^3H $3.61 \cdot 10^6$ tpm und ^{35}S $2.20 \cdot 10^5$ tpm/mMol.

⁶⁾ Dissertat. R. Jente, Techn. Univ. Berlin 1968.