

Ferdinand Bohlmann und Wolfgang Thefeld

Polyacetylenverbindungen, 165¹⁾

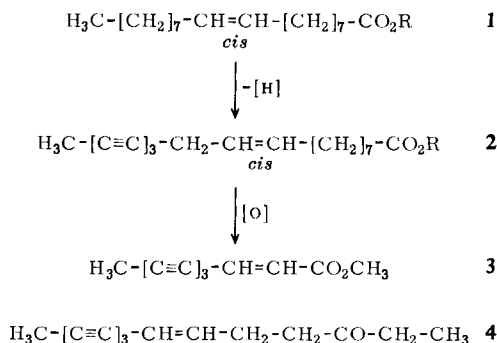
Die Biogenese des Artemisiaketons

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 4. November 1968)

Durch Verfütterung markierter Vorstufen wird gezeigt, daß das Artemisiaketon (**4**) in *Artemisia vulgaris* L. ausgehend von Ölsäure über den C₁₄-Alkohol **8** und das Dehydroketon **9** gebildet wird.

Alle bisher untersuchten Fälle haben ergeben, daß Ölsäure die biogenetische Vorstufe für die natürlichen Acetylenverbindungen darstellt²⁻⁴⁾. Durch Dehydrierung zu stärker ungesättigten C₁₈-Verbindungen wird dann z. B. der Triin-ester **2** gebildet der eine gute Vorstufe für alle Polyine mit drei endständigen Dreifachbindungen bildet⁴⁾. Bei Verfütterung von markiertem **1** bzw. **2** an *Artemisia vulgaris* L. zeigt sich jedoch, daß nur Dehydromatricariaester (**3**) mit hoher Einbaurate gebildet wird, während das Artemisiaketon (**4**) nur relativ schwache Aktivität aufweist⁴⁾:



Bemerkenswert ist die Stellung der Ketogruppe im Artemisiaketon (**4**), die nicht ohne weiteres mit einem einfachen Biogeneseschema zu erklären ist. Nach einigen erfolglosen Versuchen mit verschiedenen denkbaren Vorstufen fanden wir jedoch,

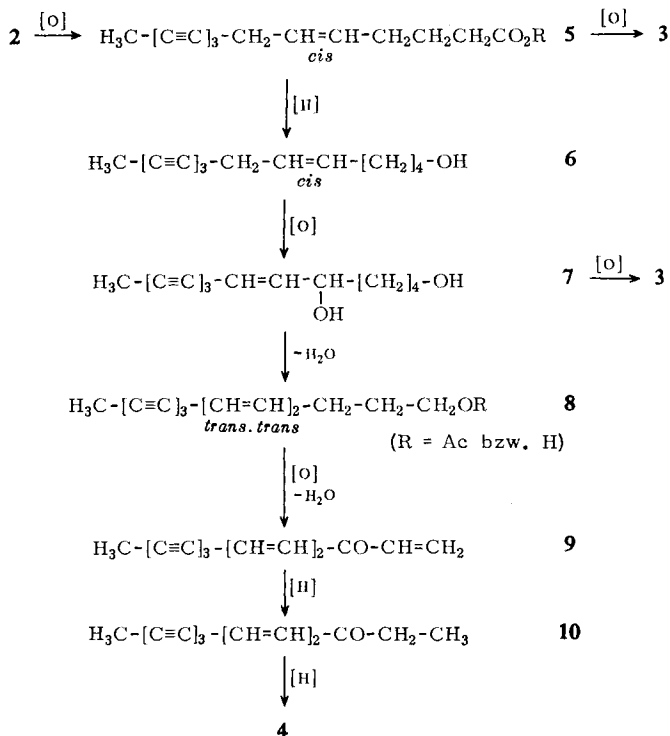
¹⁾ 164. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1691 (1969), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas, J. Laser und H. Schulz, Chem. Ber. 100, 3183 (1967).

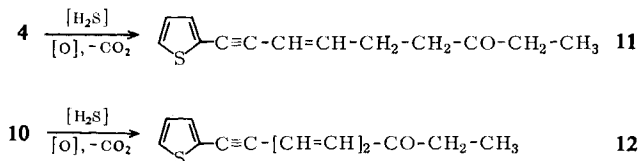
³⁾ F. Bohlmann, H. Bonnet und R. Jente, Chem. Ber. 101, 855 (1968).

⁴⁾ F. Bohlmann und Mitarbeiter, unveröffentlicht.

daß der bereits für zahlreiche andere Polyine als Vorstufe wichtige C₁₄-Alkohol **6**²⁻⁵⁾ bei Verfütterung an *Artemisia vulgaris* L. mit einer Einbaurrate von 0,2% in das Keton **4** umgewandelt wird. Damit ist allerdings immer noch die Frage ungeklärt, wie die Ketogruppe eingeführt wird. Erst durch Verfütterung des Acetats **8** findet auch diese Frage eine Beantwortung. **8**, das ebenfalls in den Wurzeln von *Artemisia vulgaris* L. vorkommt, wird in 1,4proz. Ausbeute in das Keton **4** umgewandelt. Diese Ergebnisse sind nur verständlich, wenn **4** auf folgendem Wege gebildet wird, wobei jedoch die Reihenfolge einiger Schritte nicht sicher ist:



Für diese Annahme spricht auch die Isolierung der Thiophenketone **11** und **12**, die zweifellos aus **4** bzw. **10** gebildet werden⁶⁾:

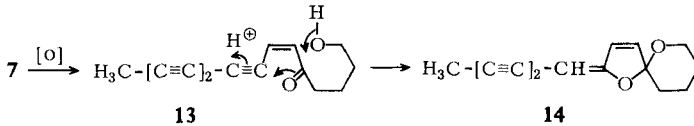


⁵⁾ F. Bohlmann, M. Wotschokowsky, J. Laser, C. Zdero und K. Bach, Chem. Ber. **101**, 2056 (1968).

⁶⁾ F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **25**, 1 (1967).

3 entsteht ebenfalls aus 6 (0,4% Ausbeute). Verfüttert man jedoch 5, so wird hauptsächlich 3 gebildet (3%) und 4 tritt in den Hintergrund (0,03%), da offenbar der oxydative Abbau von 5 zu 7 begünstigt ist. Diese Beobachtungen und die Tatsache, daß 4 im Vergleich zu 3 nur in geringer Menge aus 1 bzw. 2 entsteht, ist nur verständlich, wenn 1 und 2 sehr viel schneller in 3 als in 4 umgewandelt werden. Wahrscheinlich ist die Bildung von 4 nur ein Nebenweg, während 3 in einem viel rascheren Stoffwechsel steht. Dafür spricht auch, daß im Laufe der Vegetation die Konzentration von 4 relativ zu der von 3 ständig anwächst und im Herbst bei weitem überwiegt, was offenbar einer Anreicherung eines Endproduktes, das nicht weiter umgewandelt wird, entspricht.

Mit der Auffindung von 6 als Vorstufe für die Biogenese von 4 ist erneut die große Bedeutung dieser Vorstufe für die Biogenese der verschiedensten Polyine aufgezeigt worden. Während bei *Artemisia vulgaris* L. und verwandten Arten 7 sofort in 8 und 4 übergeht, beobachtet man bei anderen *Artemisia*-Arten die Oxydation von 7, die dann zur Bildung des Spiroketalenoläthers 14 führt:



Kennzeichnend für *Artemisia vulgaris* L. ist ferner die nachträgliche Hydrierung von Doppelbindungen, eine Reaktion, die eine große Rolle bei den Polyinen aus Umbelliferen spielt⁴⁾.

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

Beschreibung der Versuche

Die zu verfütternden markierten Substanzen wurden in 0,5 ccm Baumwollsaatöl gelöst und unter Zusatz von Saccharosemonostearat in 600 ccm Wasser emulgiert. In diese Emulsion stellte man für 40–42 Stdn. intakte Pflanzen von *Artemisia vulgaris* L. Anschließend zerkleinerte man die Wurzeln und extrahierte zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 1). Den Extrakt trennte man durch Säulen- und Dünnschichtchromatographie auf und reinigte die isolierten Polyine bis zur konstanten Aktivität. Das Artemisiaketon (4) reduzierte man jeweils in Methanol mit Natriumborant und kristallisierte den erhaltenen Alkohol erneut bis zur konstanten Aktivität aus Petroläther um.

Verfütterung von [$14\text{-}^{14}\text{C}$]-6: 7 mg 6²⁾ (spez. Akt. $4.71 \cdot 10^9$ tpm/mMol) wurden eingefüttert. Man isolierte aus 800 g Wurzeln 40 mg *cis*-3, Schmp. 113° , spez. Akt. $2.71 \cdot 10^6$ tpm/mMol (0,4% der eingefütterten Aktivität) und 80 mg 4, Schmp. 57° , spez. Akt. $8.83 \cdot 10^5$ tpm/mMol (0,2%). Der durch Reduktion erhaltene Alkohol, Schmp. 64° , zeigte eine spez. Akt. von $8.85 \cdot 10^5$ tpm/mMol.

Verfütterung von [$14\text{-}^{14}\text{C}$]-5: 7 mg 5²⁾ (spez. Akt. $7.78 \cdot 10^8$ tpm/mMol) wurden verfüttert. Man isolierte aus 750 g Wurzeln 50 mg *cis*-3, Schmp. 113° , spez. Akt. $2.43 \cdot 10^6$ tpm/mMol (3%) und 30 mg 4, Schmp. 57° , spez. Akt. $5.16 \cdot 10^4$ tpm/mMol (0,03%). *Artemisia*-alkohol, Schmp. 64° , spez. Akt. $5.20 \cdot 10^4$ tpm/mMol.

Verfütterung von [^{14}C]-**8**: 0.5 mg **8**⁴⁾ (spez. Akt. $9 \cdot 10^9$ tpm/mMol) wurden eingefüttert. Man isolierte aus 560 g Wurzeln 85 mg **4**, Schmp. 57° , spez. Akt. $6.33 \cdot 10^5$ tpm/mMol (1.4%).

[^{14}C]Tetradecadien-(4.6)-triin-(8.10.12)-ol-(1)-acetat (**8**)⁷⁾: 0.5 mMol 1-Brom-[^{14}C]-pentadiin-(1.3) in 2 ccm Methanol tropfte man bei 0° in 30 Min. zu 98 mg 1-Acetoxy-nonadien-(4.6)-in-(8)⁸⁾, 4 mg Cu_2Cl_2 , 25 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 0.35 ccm 50proz. Äthylamin-Lösung in 5 ccm $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ (1 : 1). Anschließend rührte man noch 1 Stde. bei 20° . Die Reaktionsprodukte reinigte man durch Dünnschichtchromatographie (Äther/Petroläther 1 : 3) und erhielt 9.6 mg **8**, farblose Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 37° , spez. Akt. $9.9 \cdot 10^8$ tpm/mMol. Das Acetat war in allen Eigenschaften identisch mit authent. Material⁹⁾.

⁷⁾ Dargestellt von Dipl.-Ing. J. Laser.

⁸⁾ F. Bohlmann und G. Haffer, Chem. Ber. **101**, 2738 (1968).

⁹⁾ F. Bohlmann und H. Bornowski, Chem. Ber. **94**, 3189 (1961).