

Ferdinand Bohlmann, Ruth Jente und Rolf Reinecke

Polyacetylenverbindungen, 167<sup>1)</sup>

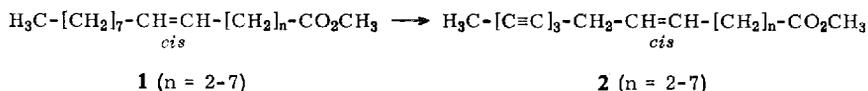
## Über die Biogenese der natürlichen C<sub>13</sub>- und C<sub>14</sub>-Acetylenverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 14. April 1969)

Durch Verfütterung von markiertem Ölsäureester und seiner niederen Homologen (**1**,  $n = 2-6$ ) sowie des C<sub>18</sub>-Triin-esters **2** und seiner niederen Homologen (**2**,  $n = 2-6$ ) wird gezeigt, daß die Dehydrierung zu den Polyinen bereits auf der Ölsäure-Stufe erfolgt. Weiterhin erkennt man, daß ungeradzahlige C-Ketten nur durch  $\alpha$ -Oxydation auf der C<sub>18</sub>-Stufe gebildet werden. Durch zweimalige  $\beta$ -Oxydation der C<sub>18</sub>- bzw. C<sub>17</sub>-Triin-en-ester entstehen dann die für die Biogenese der Endstufen notwendigen C<sub>14</sub>- bzw. C<sub>13</sub>-Verbindungen.

In allen bisher untersuchten Fällen hat sich gezeigt, daß die natürlichen Acetylenverbindungen in höheren Pflanzen aus Ölsäure gebildet werden<sup>2)</sup>. Die eigentlichen Vorstufen für zahlreiche natürliche Polyine sind jedoch die Ester **2** ( $n = 2$  oder  $3$ ) bzw. die entsprechenden Alkohole. Offen ist also die Frage, wie **2** aus Ölsäure entsteht. Die beiden wesentlichen Reaktionsritte sind einmal die Einführung der Dreifachbindungen und zum anderen die Kettenverkürzung. Es ist also zunächst die Frage zu klären, ob die Dreifachbindungen bereits auf der C<sub>18</sub>-Stufe eingeführt werden. Es zeigte sich zwar, daß auch Linolsäure<sup>3)</sup> und Crepissäure<sup>4)</sup> eingebaut werden, es war jedoch noch nicht klar, ob derartige Dehydrierungen nur von Ölsäure ausgehend erfolgen oder ob auch andere Kettenlängen als Vorstufen dienen:



Weiterhin war die Frage offen, auf welche Weise die ungeradzahligen C-Ketten gebildet werden.

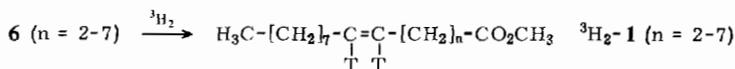
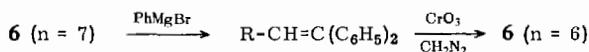
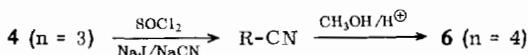
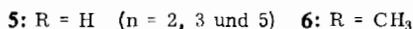
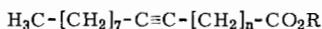
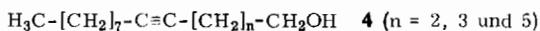
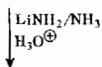
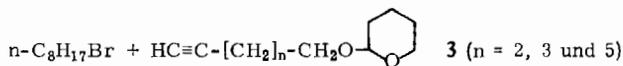
Wir haben daher die Ester **1** ( $n = 2-7$ ) und **2** ( $n = 2-7$ ) radioaktiv markiert aufgebaut. Die <sup>3</sup>H-markierten Ester **1** werden jeweils durch Tritiiierung der entsprechenden Acetylsäureester erhalten, wobei für die Darstellung letzterer folgende Wege beschritten werden:

<sup>1)</sup> 166. Mitteil.: F. Bohlmann und T. Burkhardt, Chem. Ber. **102**, 1702 (1969).

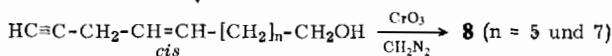
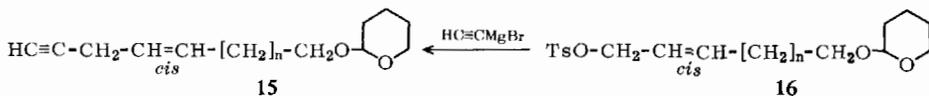
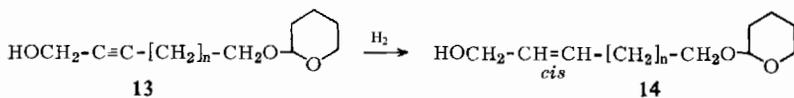
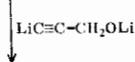
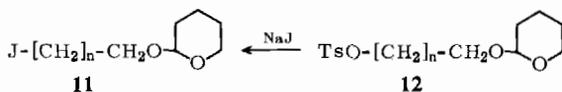
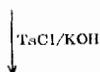
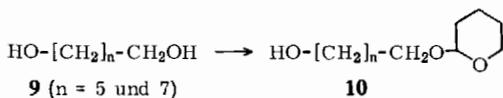
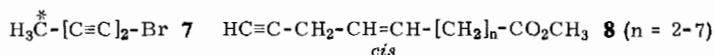
<sup>2)</sup> F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas, J. Laser und H. Schulz, Chem. Ber. **100**, 3183 (1967); F. Bohlmann, H. Bonnet und R. Jente, ebenda **101**, 855 (1968); F. Bohlmann und H. Schulz, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4795.

<sup>3)</sup> F. Bohlmann und H. Schulz, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1801.

<sup>4)</sup> Privatmitteil. von Sir E. Jones.

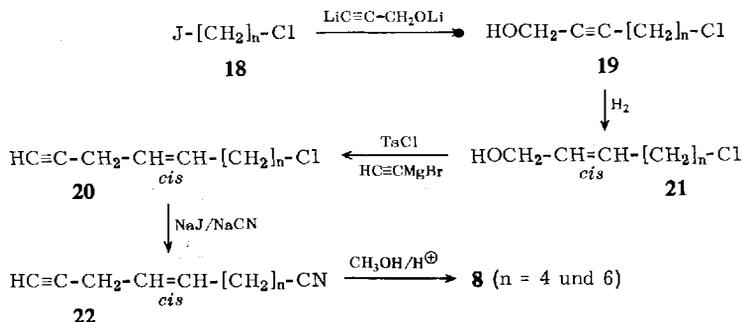


Die  $\omega$ - $^{14}\text{C}$ -markierten Triin-en-ester haben wir aus den Verbindungen **7** und **8** erhalten:

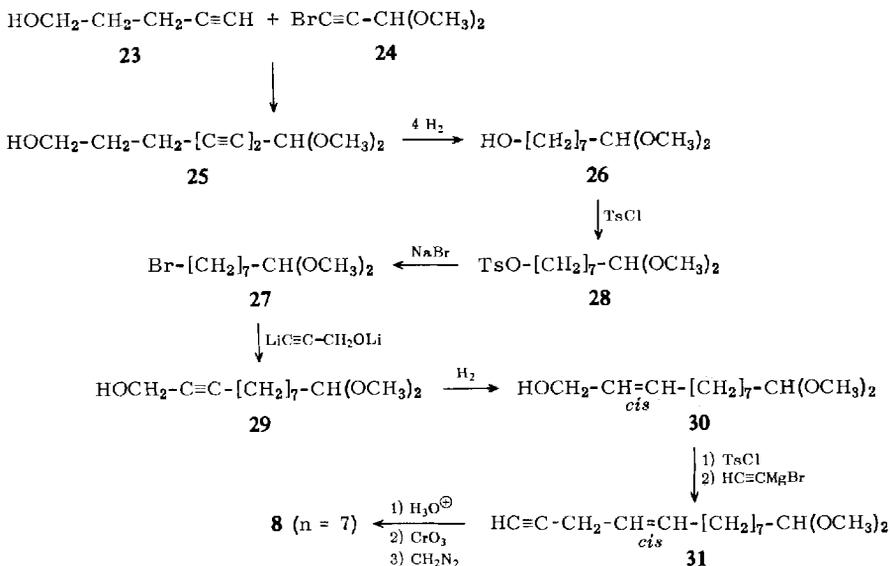


Von den hierfür benötigten Estern war **8** ( $n = 2$  und  $3$ ) bereits früher beschrieben worden<sup>2)</sup>. **8** ( $n = 5$  und  $7$ ) lassen sich nach vorstehendem Schema gewinnen.

**8** ( $n = 4$  und  $6$ ) erhält man wie folgt:



Für **8** ( $n = 7$ ) ist folgender Weg günstiger, da die Oxydation von **17** ( $n = 7$ ) relativ schlechte Ausbeuten liefert:



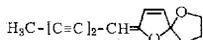
Zur Klärung der eingangs erwähnten Probleme haben wir zunächst *Coreopsis lanceolata* L. ausgewählt. Diese Pflanze enthält das Phenylheptatriin **34**, das aus **2** ( $n = 3$ ) gebildet wird<sup>2)</sup>. Wenn man **1** ( $n = 3-7$ ) einfüttert, zeigt sich, daß nur **1** ( $n = 7$ ) relativ gut eingebaut wird (vgl. Abbild. 1). Bei Verfütterung von **2** ( $n = 3-7$ ) erkennt man dagegen, daß nur die geradzahlig C-Ketten (**2**,  $n = 3, 5$  und  $7$ ) gut eingebaut werden, während **2** ( $n = 4$  und  $6$ ) praktisch nicht in **34** umgewandelt werden (s. Abbild. 1). Erwartungsgemäß steigt die Einbaurate mit abnehmender Kettenlänge.

Anschließend haben wir **1** ( $n = 2-7$ ) an *Chrysanthemum frutescens* L. verfüttert. Die hier vorkommenden Acetylenverbindungen (z. B. **35**) entstehen aus **2** ( $n = 2$ )<sup>2)</sup>.

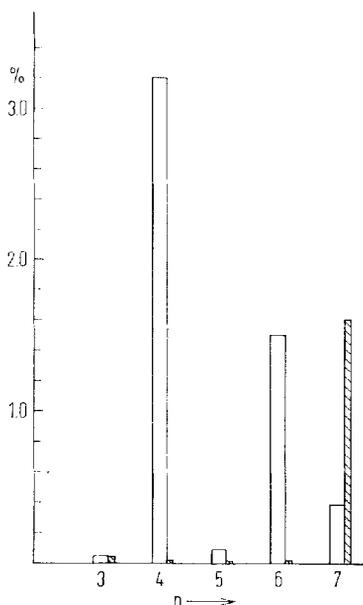
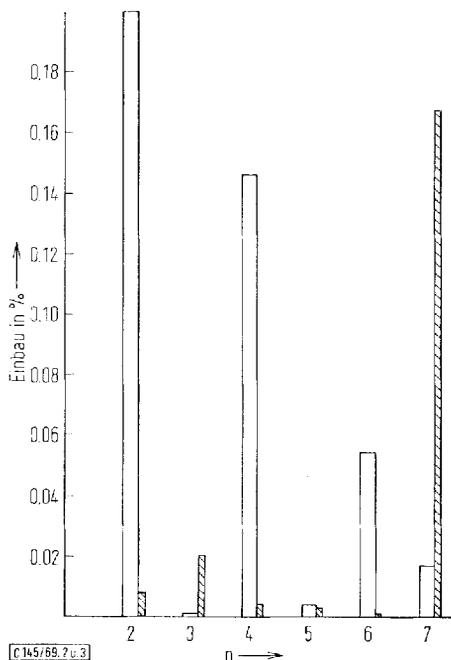
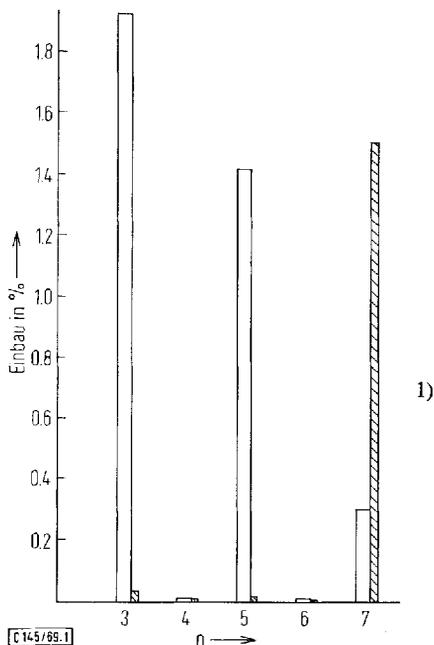
Abbild. 1. Einbau von **1** ( $n = 3-7$ ) (mit  $10^2$  multipliziert, schraffiert) und **2** ( $n = 3-7$ ) (nicht schraffiert) in  $\text{Ph}-[\text{C}=\text{C}]_3-\text{CH}_3$  (**34**) aus *Coreopsis lanceolata* L., in % der eingefütterten Aktivität

Abbild. 2 (links). Einbau von **1** ( $n = 2-7$ ) (mit  $10^3$  multipliziert, schraffiert) und **2** ( $n = 2-7$ ) (nicht schraffiert) in  $\text{Ph}-\text{CO}-[\text{C}=\text{C}]_2-\text{CH}_3$  (**35**) aus *Chrysanthemum frutescens* L.

Abbild. 3 (rechts). Einbau von **1** ( $n = 3-7$ ) (mit  $10^2$  multipliziert, schraffiert) und **2** ( $n = 3-7$ ) (nicht schraffiert) in



(**36**) aus *Chrysanthemum flosculosum* L., jeweils in % der eingefütterten Aktivität



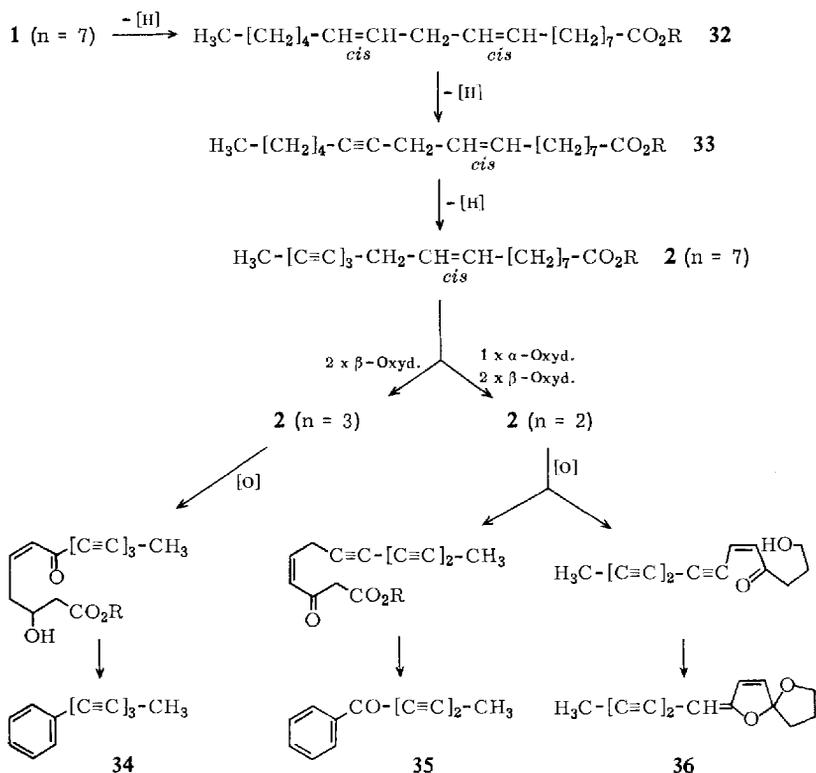
2)

3)

Wiederum zeigt sich, daß nur **1** ( $n = 7$ ) als gute Vorstufe dient (vgl. Abbild. 2). Die Verfüterung von **2** ( $n = 2-7$ ) läßt jetzt erkennen, daß von den geradzahligen C-Ketten nur noch **2** ( $n = 7$ ) gut eingebaut wird, während jetzt die ungeradzahligen C-Ketten — und zwar wiederum um so besser, je kürzer die Ketten — (s. Abbild. 2) gute Vorstufen sind.

Die gleichen Ergebnisse erhält man bei Verfüterung von **1** ( $n = 3-7$ ) und **2** ( $n = 3-7$ ) an *Chrysanthemum flocculosum* L., bei der wiederum **2** ( $n = 2$ ) bzw. der entsprechende Alkohol die eigentliche Vorstufe für die Bildung des Spiroketalenolätherpolyins **36** darstellt (vgl. Abbild. 3).

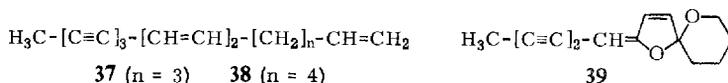
Der in allen Fällen etwas ansteigende Einbau für **1** ( $n = 2$  und  $3$ ) läßt vermuten, daß in gewissem Maße die  $C_{13}$ - und  $C_{14}$ -Ester durch das „elongation“-Prinzip in Ölsäure umgewandelt werden<sup>5)</sup>. Die Versuche lassen nur die Schlußfolgerung zu, daß die eigentlichen Vorstufen für die entsprechenden Acetylenverbindungen auf folgendem Wege gebildet werden:



Es wird also in jedem Falle zunächst Ölsäure zum  $C_{18}$ -Triin-ester (**2**,  $n = 7$ ) dehydriert, der dann entweder durch zweimalige  $\beta$ -Oxydation in die eigentliche  $C_{14}$ -Vorstufe oder zunächst durch  $\alpha$ -Oxydation zum  $C_{17}$ -Ester und anschließend wiederum

<sup>5)</sup> T. W. Goodwin, *Biochemistry of Chloroplasts*, S. 213, Academic Press, London und New York 1967.

durch zweimalige  $\beta$ -Oxydation in die  $C_{13}$ -Vorstufe übergeführt wird. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die  $\alpha$ -Oxydation offenbar nur auf der  $C_{18}$ -Stufe erfolgt. Nur selten beobachtet man Pflanzen, bei denen beide Reaktionswege beschriftet werden. So findet man z. B. in vielen *Chrysanthemum*-Arten neben **36** nur den  $C_{16}$ -Kohlenwasserstoff **37**, während bei anderen Arten neben **39**, das aus **2** ( $n = 3$ ) entsteht<sup>2)</sup>, nur **38** vorkommt, das durch  $\beta$ -Oxydation und Fragmentierung aus  $C_{18}$ -Verbindungen gebildet wird<sup>1)</sup>. Man darf daher annehmen, daß **37** entsprechend aus einem  $C_{17}$ -Ester entsteht.



Die Untersuchungen zeigen erneut die zentrale Bedeutung der Ölsäure für die Biogenese der Acetylenverbindungen.

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

## Beschreibung der Versuche

Alle aktiven Substanzen wurden zunächst inaktiv dargestellt und durch ihre UV-, IR-, NMR- und Massenspektren eindeutig charakterisiert. Die Aktivitätsmessungen wurden im Beckman-Szintillationszähler ausgeführt. Alle Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedepunkte beziehen sich auf die Temperatur des Luftbades.

[4.5-<sup>3</sup>H<sub>2</sub>]Tridecen-(4c)-säure-methylester (<sup>3</sup>H<sub>2</sub>-1,  $n = 2$ ), [5.6-<sup>3</sup>H<sub>2</sub>]Tetradecen-(5c)-säure-methylester (<sup>3</sup>H<sub>2</sub>-1,  $n = 3$ ) und [7.8-<sup>3</sup>H<sub>2</sub>]Hexadecen-(7c)-säure-methylester (<sup>3</sup>H<sub>2</sub>-1,  $n = 5$ ): Zu dem Amid aus 0.83 g Lithium in 400 ccm flüss. Ammoniak tropfte man 16.2 g **3** ( $n = 2$ ), 17.5 g **3** ( $n = 3$ ) bzw. 21 g **3** ( $n = 5$ ) (**3** ( $n = 2, 3$  und  $5$ ) erhielt man in üblicher Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Dihydropyran unter Zusatz von 2% konz. HCl). Nach 30 Min. tropfte man innerhalb von 45 Min. 18.5 g *l*-Brom-octan in 80 ccm absol. THF hinzu und zersetzte nach 20stdg. Rühren bei der Temperatur des siedenden Ammoniaks mit 6 g Ammoniumchlorid. Nach Verdampfen des Ammoniaks nahm man in Äther auf, löste den Eindampfrückstand in 80 ccm Methanol und erwärmte mit 2 ccm 2 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Std. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt destillierte man jeweils i. Hochvak. **4** ( $n = 2$ ): Sdp.<sub>0.2</sub> 100–130°, Ausb. 69%; **4** ( $n = 3$ ): Sdp.<sub>0.2</sub> 100–130°, Ausb. 77%; **4** ( $n = 5$ ): Sdp.<sub>0.2</sub> 120–140°, Ausb. 60%. Zu 25 mMol **4** ( $n = 2, 3$  bzw.  $5$ ) in 25 ccm Aceton tropfte man in 45 Min. bei 0° 25 ccm Chromsäure-Lösung (aus 10 g CrO<sub>3</sub> und 16 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt). Nach 30 Min. Rühren bei 20° versetzte man mit Wasser und isolierte aus dem Ätherextrakt die Säuren, die durch Kristallisation aus Petroläther gereinigt wurden. **5** ( $n = 2$ ): farb. Kristalle, Schmp. 55°, Ausb. 23%.

$C_{13}H_{22}O_2$  (210.3) Ber. C 74.24 H 10.54 Gef. C 74.31 H 10.58

**5** ( $n = 3$ ); Schmp. 35°<sup>6)</sup>, Ausb. 53%; **5** ( $n = 5$ ); Schmp. 40°<sup>7)</sup>, Ausb. 36%.

Die Säuren veresterte man in Äther mit Diazomethan und reinigte die erhaltenen Ester **6** nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Äther/Petroläther 1:50) durch Destillation i. Vak.; Sdp.<sub>0.2</sub> 100–120°.

<sup>6)</sup> B. Baker, R. Linstead und B. Weedon, J. chem. Soc. [London] 1955, 2218.

<sup>7)</sup> D. Ames und A. Covell, J. chem. Soc. [London] 1963, 775.

Je 10–12 mg der Ester **6** ( $n = 2, 3$  und  $5$ ) in 1 ccm Äther rührte man in Gegenwart von 3.7 mg *Lindlar-Katalysator* in einer Tritium-Atmosphäre bis zur Aufnahme von 1 Äquiv.  $^3\text{H}_2$ .

$^3\text{H}_2$ -**1** ( $n = 2$ ): spez. Akt.  $1.07 \cdot 10^{12}$  tpm/mMol

$^3\text{H}_2$ -**1** ( $n = 3$ ): spez. Akt.  $1.15 \cdot 10^{12}$  tpm/mMol

$^3\text{H}_2$ -**1** ( $n = 5$ ): spez. Akt.  $0.95 \cdot 10^{12}$  tpm/mMol

Die Reinheit der erhaltenen Ester wurde dünnschichtchromatographisch und massenspektroskopisch überprüft.

[6.7- $^3\text{H}_2$ ] *Pentadecen-(6c)-säure-methylester* ( $^3\text{H}_2$ -**1**,  $n = 4$ ): Zu 5.0 g **4** ( $n = 3$ ) in 2.1 g *Pyridin* tropfte man bei  $0^\circ$  3 g *Thionylchlorid* und rührte 5 Stdn. bei  $30$ – $40^\circ$ . Das erhaltene rohe *Chlorid* rührte man in 55 ccm Aceton 7 Stdn. bei  $60^\circ$  mit 8.8 g *Natriumjodid*. Nach Abdampfen des Acetons nahm man in 80 ccm absol. Dimethylsulfoxid auf, rührte 1 Stde. mit 0.76 g *Natriumcyanid* bei  $50^\circ$ , löste das erhaltene rohe *Nitril* in 25 ccm *Methanol*, leitete bis zur Sättigung *Chlorwasserstoff* ein, goß nach 1 Stde. auf Wasser und reinigte das Reaktionsprodukt durch Chromatographie. Der erhaltene Ester **6** ( $n = 4$ ) wurde zur weiteren Reinigung mit methanol. *KOH*-Lösung verseift und die erhaltene Säure **5** ( $n = 4$ ) aus Petroläther kristallisiert. Schmp.  $27^\circ$ <sup>6</sup>). Anschließend veresterte man wie oben und tritiierte 13 mg des destillierten Esters (s. o.). Spez. Akt.  $0.93 \cdot 10^{12}$  tpm/mMol ( $^3\text{H}_2$ -**1**,  $n = 4$ ).

[8.9- $^3\text{H}_2$ ] *Heptadecen-(8c)-säure-methylester* ( $^3\text{H}_2$ -**1**,  $n = 6$ ): Zu einer Grignard-Lösung aus 17.6 g *Brombenzol* in 15 ccm absol. Äther gab man bei  $0^\circ$  10.9 g *Stearolsäure-methylester* (**6**,  $n = 7$ ) in 20 ccm absol. Äther, erwärmte anschließend 90 Min. zum Sieden und erhitzte das erhaltene *Carbinol* 45 Min. auf  $220$ – $230^\circ$ . Nach Destillation (Sdp.<sub>0.2</sub>  $210$ – $220^\circ$ ) löste man in 75 ccm *Eisessig* und tropfte bei  $60^\circ$  in 2 1/2 Stdn. 5.16 g *CrO<sub>3</sub>* in 6 ccm Wasser hinzu. Die erhaltene *Säure* kristallisierte man aus Petroläther, Schmp.  $34^\circ$ <sup>8</sup>), Ausb. 53%. Man veresterte wie oben mit *Diazomethan* und tritiierte 13.8 mg des destillierten Esters. Spez. Akt.  $1.15 \cdot 10^{12}$  tpm/mMol ( $^3\text{H}_2$ -**1**,  $n = 6$ ).

[9.10- $^3\text{H}_2$ ] *Octadecen-(9c)-säure-methylester* ( $^3\text{H}_2$ -**1**,  $n = 7$ ): 60 mg *Stearolsäure-methylester* (**6**,  $n = 7$ ), wurden wie oben tritiiert. Spez. Akt.  $0.8 \cdot 10^{12}$  tpm/mMol.

[17- $^{14}\text{C}$ ] *Heptadecen-(8c)-triin-(11.13.15)-säure-methylester* ( $^{14}\text{C}$ -**2**,  $n = 6$ ): Zum *Amid* aus 1.8 g *Lithium* in 440 ccm flüss. *Ammoniak* tropfte man 6.7 g *Propargylalkohol* in 8 ccm THF und nach 1 Stde. 24 g *1-Chlor-6-jod-hexan* (**18**,  $n = 6$ ) in 50 ccm THF. Nach 12 Stdn. zersetzte man mit 10 g *Ammoniumchlorid*, verdampfte das *Ammoniak* und nahm in Äther auf. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Äther/Petroläther 2 : 3) und destillierte i. Vak. **19** ( $n = 6$ ), Sdp.<sub>0.1</sub>  $90^\circ$ , Ausb. 68%.

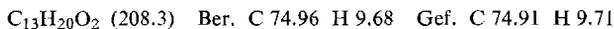
10 g **19** ( $n = 6$ ) hydrierte man in 50 ccm Äther in Gegenwart von 1.6 g *Lindlar-Katalysator* bis zur Aufnahme von 1 Moläquiv. *Wasserstoff*. Die Hydrierungsprodukte wurden in 500 ccm absol. Äther bei  $0^\circ$  mit 15 g gepulvertem *KOH* versetzt. Innerhalb von 3 Stdn. tropfte man 12 g *p-Toluolsulfochlorid* in 50 ccm absol. Äther hinzu, rührte noch 2 Stdn. bei  $10$ – $20^\circ$ , filtrierte über eine Seesandschicht, löste den Eindampfrückstand in 50 ccm absol. THF und tropfte in 15 Min. zu einer Lösung von *Äthynylmonomagnesiumbromid* (aus 10 g Magnesium und 150 mg  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ) in 400 ccm THF. Man erwärmte 2 Stdn. zum Sieden, zersetzte dann mit *Ammoniumchlorid*-Lösung, filtrierte die Petrolätherlösung des Reaktionsprodukts über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak.; Sdp.<sub>0.1</sub>  $60^\circ$ , Ausb. 85% **20** ( $n = 6$ ).

NMR ( $\text{CCl}_4$ , TMS innerer Standard, Varian HA 100):  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$   
 $\tau$  8.22 (1) ( $J = 2.5$  Hz), dd 7.14 (2) ( $J = 5.5$  und  $2.5$ ), m 4.61 (2), m 7.95 (2);  $-\text{[CH}_2\text{]}_5-\text{Cl}$  m 8.63 (8), t 6.55 (2) ( $J = 6.5$ ).

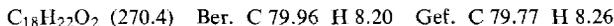
<sup>8</sup>) G. Grimmer und J. Kracht, Chem. Ber. **96**, 3370 (1963).

3.6 g **20** ( $n = 6$ ) in 50 ccm Aceton erhitzte man mit 8 g *Natriumjodid* 12 Stdn. zum Sieden, versetzte das Reaktionsprodukt in 40 ccm absol. Dimethylsulfoxid während 60 Min. mit 750 mg *Natriumcyanid* in 60 ccm absol. Dimethylsulfoxid und rührte noch 1 Stde. bei 20°. Das rohe *Nitril 22* ( $n = 6$ ) reinigte man durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Äther/Petroläther 1 : 5), Ausb. 98%.

2.5 g **22** ( $n = 6$ ) in 15 ccm *Methanol* sättigte man unter Kühlung mit *Chlorwasserstoff*. Anschließend goß man auf Wasser und ätherte nach 12stdg. Stehenlassen aus. Nach Chromatographie des Reaktionsproduktes an  $Al_2O_3$  (Äther/Petroläther 1 : 10) und Destillation i. Vak. erhielt man 2.56 g **8** ( $n = 6$ ) (89%), Sdp.<sub>0.05</sub> 65°.



284 mg **8** ( $n = 6$ ) in 10 ccm  $CH_3OH/THF$  (1 : 1) versetzte man mit 50 mg *Hydroxylaminhydrochlorid*, 5 mg  $Cu_2Cl_2$  und 0.6 ccm 50proz. *Äthylamin*-Lösung. Unter Stickstoff wurden 160 mg *1-Brom-[5- $^{14}C$ ]pentadiin-(1.3)* (**7**) in 5 ccm  $CH_3OH/THF$  (1 : 1) zugetropft. Nach 2stdg. Rühren wurde aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt durch Dünnschichtchromatographie gereinigt ( $SiO_2$  HF 254, Äther/Petroläther 1 : 10 als mobile Phase). Ausb. 15%  $^{14}C$ -**2** ( $n = 6$ ), spez. Akt.  $2.26 \cdot 10^9$  tpm/mMol.



NMR ( $CCl_4$ ):  $H_3C-[C \equiv C]_3-CH_2CH=CHCH_2-$  s  $\tau$  8.04 (3), dm 7.00 (2) ( $J = 5.5$  Hz), dt 4.50 (1) ( $J = 11$  und 5.5), dt 4.67 (1) ( $J = 11$  und 5.5), dm 7.97 (2) ( $J = 5.5$ );  $-[CH_2]_5-CO_2CH_3$  m 8.67 (8), t 7.78 (2) ( $J = 7$ ), s 6.40 (3).

[ $^{15-^{14}C}$ ] *Pentadecen-(6c)-triin-(9.11.13)-säure-methylester* ( $^{14}C$ -**2**,  $n = 4$ ): Analog ausgehend von *1-Chlor-4-brom-butan*. Farbloses Öl.  $M^+$  242.1303 (ber. 242.1307). Spez. Akt.  $5.42 \cdot 10^8$  tpm/mMol.

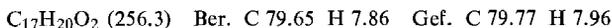
[ $^{16-^{14}C}$ ] *Hexadecen-(7c)-triin-(10.12.14)-säure-methylester* ( $^{14}C$ -**2**,  $n = 5$ ): 47.2 g *Hexandiol-(1.6)* (**9**,  $n = 5$ ) und 950 mg *p-Toluolsulfonsäure* in 500 ccm  $CHCl_3$  versetzte man mit 33.6 g *Dihdropyran*. Nach 12stdg. Rühren rührte man 5 Stdn. mit 1.1 g  $Na_2CO_3$  und filtrierte. Den Eindampfdruckstand chromatographierte man an  $Al_2O_3$ , eluierte mit Äther/Petroläther 1 : 10 37.8 g **10** ( $n = 5$ ), versetzte das *Carbinol* in 350 ccm Äther bei 0° mit 50 g gepulvertem *KOH* und tropfte unter Kühlung (5°) in 3 Stdn. 40 g *p-Toluolsulfochlorid* in 200 ccm Äther zu. Nach 12stdg. Rühren filtrierte man über Seesand, löste den Eindampfdruckstand in 250 ccm Aceton und rührte nach Zugabe von 59 g *Natriumjodid* 4 Stdn. bei 25°. Ausb. 35% **11** ( $n = 5$ ), bezogen auf Hexandiol.

Zum *Amid* aus 5 g *Lithium* in 1 l flüss. *Ammoniak* tropfte man 13 g *Propargylalkohol* in 50 ccm THF, gab nach 2 Stdn. 39 g **11** ( $n = 5$ ) in 500 ccm THF hinzu und zersetzte nach 12stdg. Rühren mit 50 g  $NH_4Cl$ . Chromatographie des Reaktionsproduktes ( $Al_2O_3$ , Äther/Petroläther 2 : 3) gab 87% **13** ( $n = 5$ ). 26.1 g davon in 500 ccm Äther hydrierte man unter Zusatz von 2.5 g *Lindlar-Katalysator* bis zur Aufnahme von 1 Moläquiv. *Wasserstoff*. Das Hydrierungsprodukt (**14**,  $n = 5$ ) in 500 ccm Äther versetzte man mit 35 g gepulvertem *KOH* und anschließend bei 0° mit 22 g *p-Toluolsulfochlorid* in 150 ccm Äther. Nach 4stdg. Rühren wurde wie oben aufgearbeitet, Ausb. 80% **16** ( $n = 5$ ).

Zu einer Lösung von *Äthynylmonomagnesiumbromid* (aus 15 g Mg) in 300 ccm THF fügte man 800 mg  $Cu_2Cl_2$  und anschließend in 30 Min. 33.4 g **16** ( $n = 5$ ) in 150 ccm THF. Nach 2stdg. Erwärmen zum Sieden wurde mit *Ammoniumchlorid*-Lösung zersetzt und das Reaktionsprodukt chromatographiert ( $Al_2O_3$ , Petroläther), Ausb. 56% **15** ( $n = 5$ ). 11.8 g **15** ( $n = 5$ ) in 300 ccm *Methanol* rührte man 12 Stdn. mit 5 g *p-Toluolsulfonsäure* und anschließend 5 Stdn. mit 35 g  $Na_2CO_3$ . Nach Destillation des Reaktionsproduktes erhielt man 6.5 g **17** ( $n = 5$ ) (83%),

Sdp.<sub>0,1</sub> 80°. Zu 6.0 g **17** ( $n = 5$ ) in 20 ccm Aceton tropfte man in 60 Min. bei 0–5° eine Lösung von 5.8 g  $CrO_3$  in 9.6 ccm  $H_2SO_4$  und 20 ccm Wasser. Die erhaltene Säure wurde mit Diazomethan verestert und der Ester i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>0,01</sub> 55°, Ausb. 77% **8** ( $n = 5$ ). ... Analog erhielt man ausgehend von Octandiol-(1.8) **8** ( $n = 7$ ).

194 mg **8** ( $n = 5$ ) wurden wie oben mit 1-Brom-[5-<sup>14</sup>C]pentadiin-(1.3) (**7**) umgesetzt. Man erhielt <sup>14</sup>C-**2** ( $n = 5$ ) nach DC als farbloses Öl, spez. Akt.  $2.26 \cdot 10^9$  tpm/mMol.



Analog erhielt man aus **8** ( $n = 7$ ) <sup>14</sup>C-**2** ( $n = 7$ ), spez. Akt.  $2.56 \cdot 10^9$  tpm/mMol.

Tridecen-(9c)-in-(12)-säure-methylester (**8**,  $n = 7$ ): 16.8 g Pentin-(4)-ol-(1) (**23**), 300 mg  $Cu_2Cl_2$ , 500 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 45 ccm 50proz. Äthylamin-Lösung in 150 ccm Methanol versetzte man unter  $N_2$  bei 25° in 3 Stdn. mit 40 g Brompropargylaldehyd-dimethylacetal (**24**) in 150 ccm Methanol. Nach 3stdg. Rühren wurde i. Vak. eingengt, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Das Reaktionsprodukt destillierte man i. Vak.; Sdp.<sub>0,1</sub> 110°, Ausb. 63% **25**.

NMR ( $CCl_4$ ):  $-C \equiv C - CH(OCH_3)_2$  s  $\tau$  4.91 (1), s 6.68 (6);  $HOCH_2CH_2CH_2C \equiv$  s 7.4 (1), t 6.31 (2) ( $J = 6\text{Hz}$ ), tt 8.24 (2) ( $J = 6.5$  u. 6), t 7.58 (2) ( $J = 6.5$ ).

**23** g **25** hydrierte man in 300 ccm Methanol mit 500 mg  $PtO_2$  unter Zusatz von 100 mg Natriumnitrit in 0.2 ccm Wasser. Das Hydrierungsprodukt destillierte man i. Vak.; farbloses Öl, Sdp.<sub>0,15</sub> 80°, Ausb. 88% **26**.

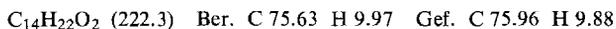
26.8 g **26** überführte man wie oben in das Tosylat **28**, Ausb. 92%, und dieses in 300 ccm Aceton durch 48stdg. Kochen mit 12 g Natriumbromid in das Bromid **27**, Ausb. 78%.

**27** wurde wie oben mit Propargylalkohol umgesetzt. Nach Destillation erhielt man 13.5 g **29** (85%), Sdp.<sub>0,1</sub> 113°.

12.5 g **29** wurden in Äther mit Lindlar-Katalysator (s. o.) partiell hydriert. Man erhielt 12.6 g **30**, Sdp.<sub>0,1</sub> 102°. Dieses wurde wie oben in das Tosylat übergeführt und mit Äthynylmonomagnesiumbromid in **31**, farbloses Öl, Sdp.<sub>0,15</sub> 104°. 9.4 g **31** erhitze man mit 150 ccm 80proz. Essigsäure 1 Stde. auf 90°. Der erhaltene Aldehyd wurde durch Chromatographie an  $SiO_2$  (Äther/Petroläther 1 : 20) gereinigt, Ausb. 41% eines farblosen Öles.

NMR ( $CCl_4$ ):  $HC \equiv C - CH_2CH = CHCH_2$  t  $\tau$  8.22 (1) ( $J = 2.5$  Hz), dd 7.15 (2) ( $J = 5.5$  und 2.5), m 4.62 (2), m 7.97 (2);  $-[CH_2]_6 - CHO$  m 8.68 (10), td 7.67 (2) ( $J = 7$  und 1.5), t 0.32 (1) ( $J = 1.5$ ).

Zu 4.0 g Aldehyd in 20 ccm Aceton tropfte man bei 15° 3.5 g  $CrO_3$  in 5.6 g  $H_2SO_4$  und 10 ccm Wasser. Nach 30 Min. wurde aufgearbeitet und die erhaltene Säure mit Diazomethan verestert. Sdp.<sub>0,01</sub> 60°, Ausb. 80% **8** ( $n = 7$ ).



Fütterungen mit <sup>3</sup>H<sub>2</sub>-**1** ( $n = 2-7$ ) und  $\omega$ -<sup>14</sup>C-**2** ( $n = 2-7$ ): Für die durchgeführten Fütterungen emulgierte man jeweils 2–3 mg der aktiven Substanz, gelöst in 0.1 ccm Baumwollsaatöl, unter Zusatz von Saccharosemonostearat in 100 ccm Wasser. In diese Emulsion stellte man je 500–600 g oberirdische Teile von *Coreopsis lanceolata* L., 5 intakte Pflanzen von *Chrysanthemum frutescens* L. (ca. 100 g Wurzelgewicht) bzw. 20–30 g oberirdische Teile von *Chrysanthemum flosculosum* L. Die Fütterungsdauer betrug 40–48 Stdn., in einigen Fällen gab man nach vorheriger vollständiger Aufnahme der Emulsion Wasser nach. Anschließend zerkleinerte man die zu untersuchenden Pflanzenteile in ca. 1 cm lange Stücke (bei *Chrysanthemum frutescens* L. nur die Wurzeln) und extrahierte dreimal mit Äther. Die Extrakte chromatographierte man an  $Al_2O_3$ . Bei *Coreopsis lanceolata* L. isolierte man **34** aus den

Petroläther-Eluaten nach Rechromatographie durch Kristallisation aus Petroläther bis zur konstanten Aktivität, Schmp. 57.5<sup>9)</sup>. Bei *Chrysanthemum frutescens* L. erhielt man **35** aus den Eluaten mit Äther/Petroläther (1 : 50). Man verdünnte mit der 5fachen Menge inaktivem **35** und reinigte durch *Borant*-Reduktion zum *Capillol*<sup>10)</sup>, das bis zur konstanten Aktivität aus Petroläther/Äther kristallisiert wurde, Schmp. 84<sup>10)</sup>. Die Extrakte aus *Chrysanthemum flosculosum* L. ergaben bei der Chromatographie mit Äther/Petroläther (1 : 20) das *Spiroketal* **36**, das durch Kristallisation aus Petroläther bis zur konstanten Aktivität gereinigt wurde, Schmp. 49<sup>11)</sup>.

Durch Chromsäure-Oxydation zu Benzoesäure bzw. Essigsäure wurde der Ort der aktiven Atome überprüft<sup>2)</sup>. In allen Fällen fand man über 90% der gefundenen Aktivität in den entsprechenden Spaltstücken.

Die gefundenen Einbauraten sind in den Abbild. 1--3 zusammengefaßt. Die Werte für **1** ( $n = 2 - 7$ ) sind mit  $10^2$ , bei Abbild. 2 mit  $10^3$  multipliziert.

<sup>9)</sup> J. Sörensen und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. **12**, 765 (1958).

<sup>10)</sup> F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Chem. Ber. **95**, 39 (1962).

<sup>11)</sup> F. Bohlmann, P. Herbst, C. Arndt, H. Schönowsky und H. Gleinig, Chem. Ber. **94**, 3193 (1961).