

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 170¹⁾

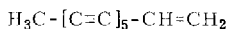
Die Biogenese des Polyinesters aus *Sanvitalia procumbens* Lam.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

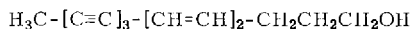
(Eingegangen am 3. Juli 1969)

Durch Verfütterung von markiertem **4** wird die Biogenese von **3** geklärt. Eine weitere Dehydrierung der endständigen Doppelbindung wird nicht beobachtet. Die Strukturen der Methanol-Additionsprodukte des Pentain-ens **1** werden ermittelt.

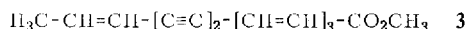
Die zum Tribus *Heliantheae* gehörende *Sanvitalia procumbens* Lam. enthält neben dem weitverbreiteten Pentain-en **1** und dem Triin-dien **2** den nur in dieser Pflanze vorkommenden Ester **3**²⁾.



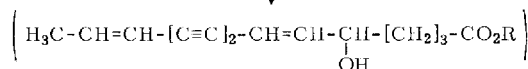
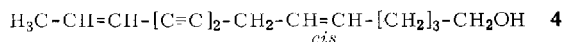
1



2



Es war daher interessant, die Frage zu untersuchen, ob **3** aus einer Vorstufe gebildet wird, aus der möglicherweise auch **1** und **2** entstehen. Für die Bildung von **3** ist **4** eine naheliegende Vorstufe, wenn man das folgende Schema annimmt:



3

Bei der Biogenese von **1** und **2** aus **4** müßte jedoch die 12.13-Doppelbindung zur Dreifachbindung dehydriert werden, ein Biogeneseschritt, der bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte. Wir haben daher 14-³H-**4** an intakte Pflanzen verfüttert

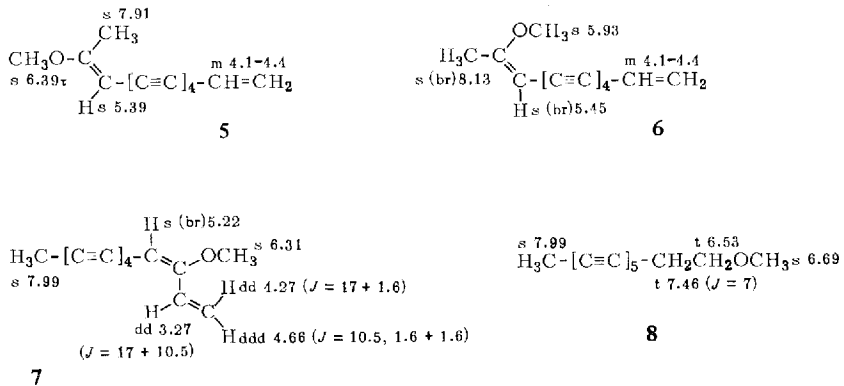
¹⁾ 169. Mitteil.: F. Bohlmann und H. Mönch, Chem. Ber. 102, 3298 (1969).

²⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und P. Bonnet, Chem. Ber. 99, 3194 (1966).

und die Inhaltsstoffe der Wurzeln isoliert. Nach Reinigung bis zur konstanten Aktivität zeigt sich, daß **3** in der Tat aus **4** gebildet wird. Der Alkohol **2** ist jedoch inaktiv.

Da das äußerst instabile Pentain-en **1** nicht ohne weiteres zu reinigen ist, haben wir es bei Raumtemperatur in Methanol mit Kaliumhydroxid umgesetzt. Die erhaltenen Methanol-Additionsprodukte lassen sich durch Dünnschichtchromatographie auftrennen. Das bis zur konstanten Aktivität gereinigte Hauptprodukt **7** erwies sich ebenfalls als inaktiv, so daß auch **1** in dieser Pflanze nicht aus **4** gebildet wird. Wie schon frühere Untersuchungen gezeigt haben, erfolgt offenbar die notwendige Dehydrierung zur Dreifachbindung bereits auf der C_{18} -Stufe³⁾.

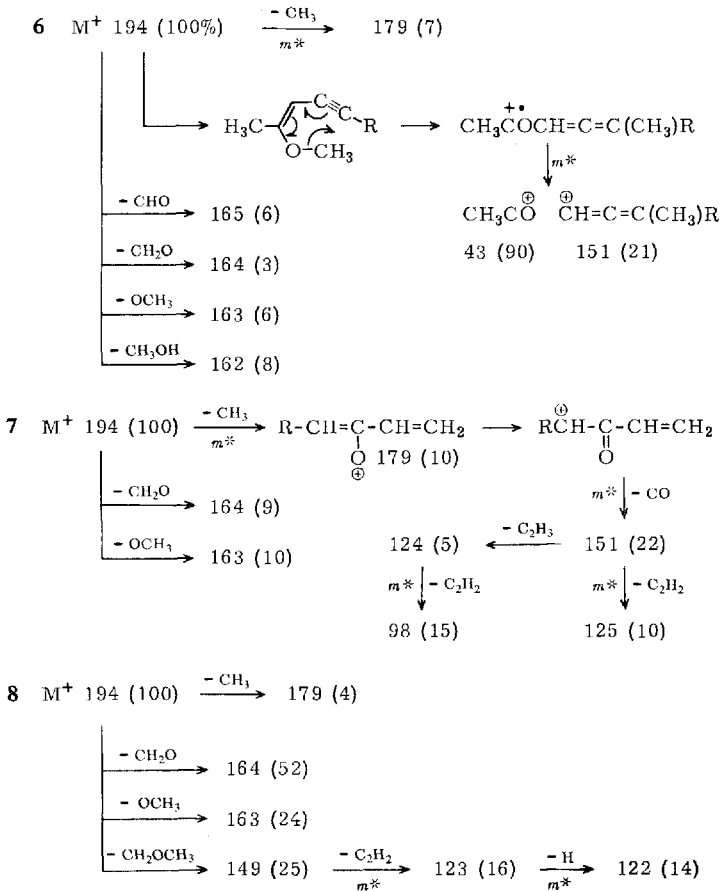
Die alkalikatalysierte Addition von Methanol an Polyine erfolgt nach früheren Untersuchungen⁴⁾ stets am Ende des chromophoren Systems. Im hier vorliegenden Falle ist jedoch nicht von vornherein klar, welches Kettenende bevorzugt reagiert. Die aufgetrennten Reaktionsprodukte wurden daher durch spektroskopische Methoden in ihrer Struktur geklärt. Bei den beiden am wenigsten polaren Verbindungen handelt es sich um die *cis-trans*-Isomeren **5** und **6**, deren Strukturen und Konfigurationen aus den NMR-Daten zu entnehmen sind. Während bei **5** die *C*-Methylgruppe im „de-shielding“-Bereich der Tetraen-Gruppierung liegt, ist es bei **6** die *O*-Methylgruppe. Nur wenig polarer ist das Hauptreaktionsprodukt **7**. Wiederum ergibt sich die Struktur aus dem NMR-Spektrum. Die Lage des *O*-Methylsignals und die vorhandene „long range“-Kopplung des einen Vinylprotons sind nur mit einer *cis*-konfigurierten Enol-äther-Doppelbindung vereinbar. Bei der polarsten Verbindung handelt es sich um den Äther **8**:



Die Massenspektren von **6** bis **8** weisen einige charakteristische Unterschiede auf. Bei **6** ist die Abspaltung von COCH_3 bemerkenswert, die nur verständlich ist, wenn vorher eine Umlagerung erfolgt (s. u.). Bei **7** ist die Abspaltung von CO aus m/e 179 auffällig. Es ist zu vermuten, daß die Fragmentierung nach Abspaltung der *O*-Methylgruppe erfolgt. Bei **8** wird überraschenderweise das Hauptfragment durch Abspaltung von CH_2O gebildet. Im übrigen sind die Massenspektren durch die für Polyine charakteristischen Acetylenabspaltungen gekennzeichnet:

³⁾ F. Bohlmann, R. Jente und R. Reinecke, Chem. Ber. **102**, 3283 (1969).

⁴⁾ F. Bohlmann und H.-G. Viehe, Chem. Ber. **88**, 1017 (1955).



Überblickt man die beobachteten Methanol-Additionsprodukte an **1**, so ergibt sich, daß beide Enden des Pentain-Systems praktisch gleich reaktiv sind. Überraschend ist lediglich, daß auch an die Vinyl-doppelbindung, wenn auch im geringeren Maße, Methanol addiert wird. Offenbar ist durch den starken Elektronenzug der Pentain-Gruppierung die Doppelbindung genügend stark polarisiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für das uns überlassene Massenspektrometer.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Chromatographie benutzte man Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Die Aktivitätsmessungen wurden mit dem Beckman-Szintillationszähler ausgeführt.

Verfütterung von 14-³H-4 an Sanvitalia procumbens Lam.: 12 mg 14-³H-4 ($3.3 \cdot 10^8$ ipm)⁵⁾ emulgierte man unter Zusatz von 20 mg Saccharosemonostearat in 100 ccm Wasser und stellte 20 intakte Pflanzen für 42 Stdn. in diese Emulsion. Die Wurzeln (30 g) extrahierte man zweimal mit Äther und trennte den erhaltenen Extrakt durch Dünnschichtchromatographie mit Äther/Petroläther (1:3). Die am wenigsten polare Fraktion enthielt 0.2 mg **1**, die mittlere Fraktion 0.5 mg **3** und die polarste Fraktion 0.2 mg **2**. **2** und **3** verdünnte man mit inaktivem Material und reinigte durch DC und Kristallisation bis zur konstanten Aktivität. Während **2** inaktiv war, zeigte **3** eine spezif. Aktivität von $3.3 \cdot 10^6$ tpm/mMol.

1 wurde ebenfalls mit inaktivem Material verdünnt und kristallisiert. Die schwach aktiven, sehr instabilen Kristalle (15 mg) versetzte man in 3 ccm Methanol mit 100 mg KOH in 2 ccm Methanol. Nach 3 Stdn. verdünnte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Den Eindampfrückstand trennte man durch DC (Äther/Petroläther 1:20). Die am wenigsten polare Fraktion ergab nach erneuter DC 3 mg **5** und 3 mg **6**. Aus der nur wenig polareren Fraktion isolierte man 5 mg **7** und aus der polarsten 3 mg **8**.

2-Methoxy-tridecadien-(2c.12)-tetrain-(4.6.8.10) (5): Gelbe Kristalle, die, ohne zu schmelzen, polymerisieren.

UV: λ_{max} 402, 372, 347.5, 325, 302, 285, 267, 253, 241.5 μm ⁶⁾.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2200, 2160, 2120, $-\text{C}=\text{CH}-$ 1610/cm.

M^+ 194.073 (Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ 194.073).

2-Methoxy-tridecadien-(2t.12)-tetrain-(4.6.8.10) (6): Gelbe Kristalle aus Petroläther, die, ohne zu schmelzen, polymerisieren.

UV: λ_{max} 405, 374, 349, 326.5, 302.5, 287, 268, 254, 242.5 μm ⁶⁾.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210, 2200, 2160, 2120; $-\text{C}=\text{CH}-$ 1615/cm.

M^+ 194.073 (Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ 194.073).

3-Methoxy-tridecadien-(1.3c)-tetrain-(5.7.9.11) (7): Aus Petroläther gelbe Nadeln, Schmp. ca. 130° (Zers.).

UV: λ_{max} 395.5, 367, 343.5, 322, 302, 283 μm . ($\epsilon = 17600, 24000, 16200, 9800, 69200, 50700$).

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230, 2170, 2140, 2080; $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1635, 1575, 990, 940/cm.

M^+ 194.073 (Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ 194.073). OCH_3

1-Methoxy-tridecapentain-(3.5.7.9.11) (8): Aus Petroläther gelbe Kristalle, die, ohne zu schmelzen, polymerisieren.

UV: λ_{max} 261, 247.5, 235.5, 225 μm ⁶⁾.

IR: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220, 2170, 2140, 2080/cm.

M^+ 194.072 (Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ 194.073).

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

⁶⁾ Die Instabilität erlaubte kein quantitatives UV-Spektrum.