

Ferdinand Bohlmann und Winfried Karl

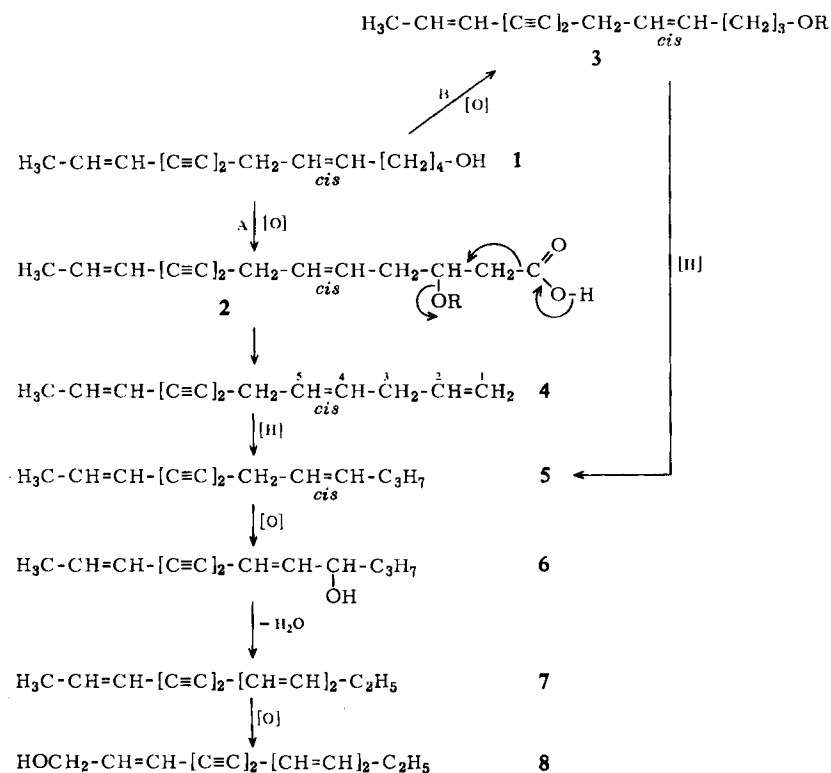
Polyacetylenverbindungen, 202¹⁾

Notiz über die Biogenese des Äthusins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 18. August 1971)

Die Polyine der Familie *Umbelliferae* unterscheiden sich von denen der *Compositen* vor allem dadurch, daß hier die bei *Compositen*-Polyinen so häufige Vinyl-Endgruppe fehlt. Um die Frage zu klären, wie die gesättigten Kettenenden bei den *Umbelliferen*-Verbindungen gebildet werden, haben wir uns erneut der Biogenese des Äthusins (7) zugewandt. Es war bereits sichergestellt, daß dieser Kohlenwasserstoff sowohl aus 1 als auch aus 5 gebildet wird²⁾. Offen war lediglich die Frage, ob die hypothetische Zwischenstufe 4 wirklich durchlaufen wird, oder ob die Bildung nach dem Schema B erfolgt.



1) 201. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 104, 2354 (1971).

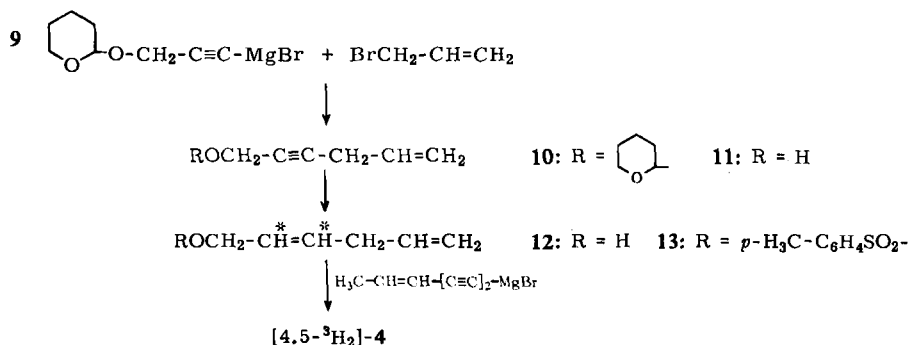
2) F. Bohlmann, L. Fanghänel, M. Wotschokowsky und J. Laser, Chem. Ber. 101, 2510 (1968).

Da diese Frage bei den *Umbelliferen*-Polyinen von genereller Bedeutung ist, haben wir 4.5- $^3\text{H}_2$ -markiertes **4** synthetisiert und an *Äthusa cynapium* L. verfüttert. Sowohl das Äthusin (**7**) als auch die Alkohole **6** und **8** zeigten einen klaren Einbau, wobei der Einbau in **6** am höchsten ist, während der Hauptinhaltsstoff **7** erwartungsgemäß die geringste Aktivität aufweist, da hier die stärkste Verdünnung mit schon in der Pflanze vorhandenem Material erfolgt.

Da bisher noch in keinem Falle bei der Biogenese von Polyinen festgestellt wurde, daß zwei verschiedene Wege durchlaufen werden können, ist es sehr unwahrscheinlich, daß auch Weg B in Betracht zu ziehen ist.

Der Übergang von **1** über **2** und **4** in **5** ist demnach wahrscheinlich typisch für *Umbelliferen*.

[4.5- $^3\text{H}_2$]-**4** haben wir auf folgendem Wege dargestellt. Ausgehend von der Grignard-Verbindung **9** erhält man mit Allylbromid nach anschließender Hydrolyse den Alkohol **11**, der mit $^3\text{H}_2$ partiell hydriert wird (**12**). Nach Überführung in das Tosylat **13** setzt man mit der Grignard-Verbindung des Hepten-(2)-diins-(4.6) um und erhält in mäßiger Ausbeute [4.5- $^3\text{H}_2$]-**4**:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) gemessen. Die Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemp. (Kugelrohr). Die Aktivitätsmessungen wurden im Beckman-Szintillationszähler ausgeführt.

[4.5- $^3\text{H}_2$]/Tridecatrien-(1.4.11)-diin-(7.9) ([4.5- $^3\text{H}_2$]-**4**): Die Grignard-Lösung aus 14 g Propargylalkohol-[tetrahydropyranyl-(2)-äther] in 120 ccm absol. Äther/THF (2:1) versetzte man unter Rühren mit 50 mg Cu_2Cl_2 und 12.2 g Allylbromid in 40 ccm absol. THF. Nach 12stdg. Erwärmen auf 40° zersetzte man mit Eis und verd. Salzsäure. Den Ätherextrakt nahm man in Methanol/Wasser (3:1) auf und erwärmte mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 Stdn. zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak., Sdp.₁₅ $70\text{--}100^\circ$, Ausb. 47% **11**.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (96.1) Ber. C 74.96 H 8.39 Gef. C 74.51 H 8.22

NMR: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ — ddt τ 4.94 (1) ($J = 10, 2, 2$ Hz), ddt 4.74 (1) ($J = 15, 2, 2$), m 4.2 (1); $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ m 7.04 (2), t 5.82 (2) ($J = 2.1$), s (br) 6.84 (1).

0.5 g **11** in 2 ccm Äther schüttelte man unter Zusatz von 350 mg Lindlar-Katalysator mit einem Gemisch aus $H_2/3H_2$ bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2 . Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen erhielt man praktisch reines $[4.5\text{-}^3H_2]\text{-12}$.

NMR: $H_2C=CH-$ m τ 5.0 (2), m 4.3 (1); $CH_2CH=CHCH_2OH$ dd 7.21 (2) ($J = 6 + 6$ Hz), m 4.5 (2), dd 5.93 (2) ($J = 7, 2$), s (br) 6.81 (1).

500 mg $[4.5\text{-}^3H_2]\text{-12}$ in 20 ccm absol. Äther versetzte man unter Rühren bei 0° mit 50 mg KOH und 1.4 g *p*-Toluolsulfochlorid und anschließend portionsweise mit insgesamt 1.5 g KOH-Pulver. Nach 4stdg. Rühren versetzte man mit Wasser und setzte das erhaltene Tosylat $[4.5\text{-}^3H_2]\text{-13}$ ohne weitere Reinigung mit einer Grignard-Lösung aus 450 mg Hepten-(2)-diin-(4.6) in THF um. Nach Zugabe von 50 mg Cu_2Cl_2 erwärmte man 3 Stdn. zum Sieden. Nach Zersetzen mit Eis und NH_4Cl -Lösung wurde ausgeäthert und der erhaltene Extrakt in Petroläther ($30-50^\circ$) über Al_2O_3 filtriert. Das Eluat destillierte man i. Vak., Sdp._{0.3} 100° , Ausb. 37 mg, spezif. Akt. 6.8×10^{10} tpm/mMol.

NMR: $H_3CCH=CH-$ d τ 8.16 (3) ($J = 7$ Hz), m 4.0–4.7 (2); $-CH_2CH=CHCH_2CH=CH_2$ d 6.90 (2) ($J = 8$), m 4.6 (2) dd 7.11 (2) ($J = 7 + 7$), m 4.3 (1), m 5.0 (2).

Verfütterung von $[4.5\text{-}^3H_2]\text{-4}$ an *Äthusa cynapium* L.: 3.5 mg $[4.5\text{-}^3H_2]\text{-4}$ (1.4×10^9 tpm) emulgierte man in 200 ccm Wasser mit Saccharose-monopalmitat als Emulgator. In diese Emulsion stellte man intakte Pflanzen 48 Stdn. ein. Anschließend extrahierte man die zerkleinerten Wurzeln (150 g) zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 1) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 (Akt.-St. II). Mit Petroläther eluierte man 38 mg **7**, das nach Verdünnen mit 256 mg inaktivem Material in Benzol im Rohr mit *N*-Phenyl-maleinimid 20 Stdn. auf 90° erwärmt wurde. Das erhaltene Addukt reinigte man durch Chromatographie und kristallisierte bis zur konstanten Aktivität aus Benzol/Äther, spezif. Akt. 4.4×10^5 tpm/mMol³⁾. Farblose Kristalle, Schmp. 136° (Zers.) (aus Benzol/Äther).

Mit Äther/Petroläther (1 : 5) eluierte man 4.4 mg **6**, das nach Verdünnen mit 84 mg inaktivem Material mit MnO_2 oxydiert wurde. Das erhaltene Keton wurde nach Chromatographie bis zur konstanten Aktivität kristallisiert, spezif. Akt. 2.9×10^7 tpm/mMol³⁾, Schmp. 69° (Lit.⁴⁾: 69°).

Der mit Äther/Petroläther (1 : 3) eluierte Alkohol **8** wurde ebenfalls nach Verdünnen mit 70 mg inaktivem Material mit MnO_2 oxydiert und der erhaltene Aldehyd chromatographisch gereinigt. Nach Boranat-Reduktion kristallisierte man den erhaltenen Alkohol **8** bis zur konstanten Aktivität, spezif. Akt. 7.0×10^6 tpm/mMol³⁾, Schmp. $70-72^\circ$ (Lit.⁴⁾: $69-72^\circ$).

³⁾ Berechnet auf unverdünntes Material.

⁴⁾ F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und P. Herbst, Chem. Ber. **93**, 981 (1960).