

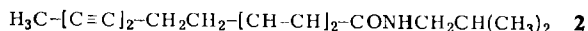
## Notiz über die Biogenese von Polyinamiden<sup>1)</sup>

Ferdinand Bohlmann\* und Elke Dallwitz

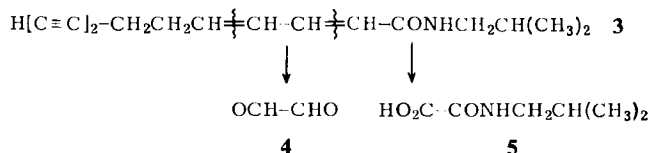
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 25. Januar 1974

Polyinamide sind in der Familie *Compositae* häufiger anzutreffen<sup>2)</sup>. Bemerkenswert ist bei einigen Vertretern (**1**–**3**) die Lage der ungesättigten Bindungen. Es war daher von Interesse, festzustellen, ob sich diese Verbindungen in das allgemeine Schema der Polyin-Biogenese einordnen lassen, oder ob hier andere Wege beschritten werden.



**2** und **3** kommen in *Echinacea purpurea* Moench. vor<sup>3)</sup>. Um zu klären, ob diese Amide auch aus Ölsäure gebildet werden, haben wir [10-<sup>14</sup>C]Ölsäure-methylester an diese Pflanzen verfüttert. Das isolierte **3** war eindeutig aktiv. Durch Abbau konnte gezeigt werden, daß die C-Atome 1–4 keine Aktivität enthalten:

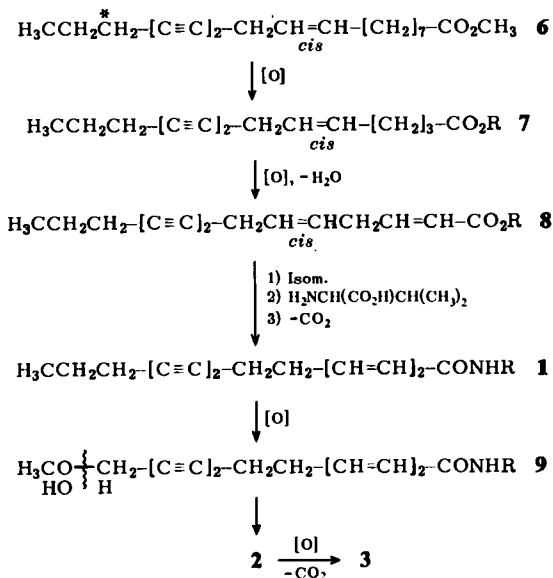


Damit war auszuschließen, daß **2** bzw. **3**, das zweifellos durch oxidative Eliminierung der endständigen Methylgruppen aus **2** gebildet wird, direkt aus den C-Atomen 7–18 der Ölsäure entsteht. Naheliegend war, daß **1** durch Abbau in **2** übergeführt wird. Wir haben daher [12-<sup>14</sup>C]-**1** (Anacyclin) dargestellt und ebenfalls an *Echinacea purpurea* Moench. verfüttert. Das isolierte Amid **2** ist in der Tat aktiv, und der Kuhn-Roth-Abbau zeigt, daß die Aktivität im C-Atom 12 lokalisiert ist. Damit war gezeigt, daß **2** durch Abbau von **1** unter Eliminierung der C-Atome 13 und 14 gebildet wird. Um die Verknüpfung mit der allgemeinen Polyin-Biogenese abzusichern, haben wir auch den [16-<sup>14</sup>C]-C<sub>18</sub>-Ester **6** an *Echinacea purpurea* Moench. verfüttert. Wiederum ist das isolierte **2** aktiv, so daß das folgende Schema für die Biogenese der Amide **1**–**3** wahrscheinlich ist:

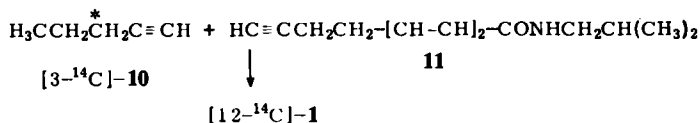
<sup>1)</sup> Polyacetylenverbindungen, 228. Mitteil.; 227. Mitteil.: F. Bohlmann und J. Kocur, Chem. Ber. 107, 2115 (1974), vorstehend.

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occuring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

<sup>3)</sup> F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. 99, 3197 (1966).



[12-<sup>14</sup>C]-1 haben wir wie folgt dargestellt:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ-Werte) aufgenommen. Die Aktivitätsmessungen führte man mit dem Beckman-Szintillationszähler durch. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) benutzte man SiO<sub>2</sub> PF 254 und Äther/Petroläther (30–60°C)(= Ä/PÄ)-Gemische als Laufmittel. Die Substanzen wurden durch Vergleich der Spektren und durch Misch-Schmelzpunkte mit authent. Material identifiziert.

Die Verfütterung wurde wie folgt durchgeführt. Die markierte Substanz emulgierte man unter Zusatz von Saccharosemonostearat in Wasser und stellte intakte Pflanzen für 48 h in diese Emulsion ein, wobei nach ca. 24 h das Wasser ergänzt wurde. Anschließend zerkleinerte man die Wurzeln, extrahierte mit Äther und isolierte die Amide durch Chromatographie und DC.

[12-<sup>14</sup>C]Anacyclin ([12-<sup>14</sup>C]-1): 760 mg **11**<sup>4)</sup> und 1 mmol [3-<sup>14</sup>C]-**10**<sup>5)</sup> in 54 ml CH<sub>3</sub>OH versetzte man mit 6 g Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 18 g NH<sub>4</sub>Cl in 50 ml Wasser (auf pH 5 eingestellt) und

<sup>4)</sup> F. Bohlmann und R. Mieth, Chem. Ber. **100**, 3861 (1967).

<sup>5)</sup> Dissertation, C. Krause, Techn. Univ. Berlin 1972.

schüttelte 5 h mit O<sub>2</sub>. Anschließend nahm man in Äther auf und chromatographierte an SiO<sub>2</sub>. Mit Ä/PÄ (1:1) eluierte man 139 mg [12-<sup>14</sup>C]-1, Schmp. 121°C (Ä/PÄ). Spezif. Akt.  $1.7 \cdot 10^9$  cpm/mmol. — UV:  $\lambda_{\max} = 258.5$  nm ( $\epsilon$  34800). — IR: C $\equiv$ C 2150; CONHR 3450, 1650, 1520; C=C 1650, 1620, 1000 cm<sup>-1</sup>.

*Verfütterung von [10-<sup>14</sup>C]Ölsäure-methylester:* 8.4 mg [10-<sup>14</sup>C]Ölsäure-methylester (spezif. Akt.  $1.9 \cdot 10^8$  cpm/mmol) in 500 ml Emulsion wurden an intakte Pflanzen (610 g Wurzeln) verfüttert. Die Chromatographie lieferte 310 mg 2 und 3. Nach DC (Ä/PÄ 1:2) trennte man 3 als Ag-Salz ab<sup>3)</sup>. Nach Spaltung mit Kaliumcyanid-Lösung reinigte man das erhaltene 3 erneut durch DC und erhielt 160 mg 3, spezif. Akt.  $9.7 \cdot 10^4$  cpm/mmol.

50 mg 3 oxidierte man in 25 ml Wasser und 5 ml Aceton mit 1.4 g KMnO<sub>4</sub> bei 50°C. Nach Ansäuern und Abfiltrieren des Mangandioxids wurde das Wasser i. Vak. eingedampft. Den Rückstand extrahierte man mit Äther und sublimierte die gebildete Oxamsäure i. Vak. Nach Umkristallisation aus Äthylacetat erhielt man 10 mg 5, Schmp. 108°C, inaktiv.

10 mg 3 ozonisierte man in 20 ml Äthanol bei 0°C. Anschließend versetzte man mit salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung. Das ausgefallene Bis-hydrazon wurde nach Auskochen mit Äthanol zur Entfernung von Monohydrazonen aus Nitrobenzol kristallisiert. Man erhielt 3 mg Glyoxal-bis(dinitrophenylhydrazon), Schmp. 328°C, inaktiv.

*Verfütterung von [12-<sup>14</sup>C]-1:* 15 mg [12-<sup>14</sup>C]-1, in 100 ml Wasser emulgiert, verfütterte man an intakte Pflanzen (490 g Wurzeln). Der Extrakt wurde wie oben aufgearbeitet. Man erhielt 60 mg 2 und 30 mg 3. 30 mg 2 erhitzte man mit 4 ml Chromschwefelsäure (aus 7.5 g CrO<sub>3</sub> und 14 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 30 min im Rohr auf 135°C. Die gebildete Essigsäure wurde mit Wasser überdestilliert und das Destillat mit 0.1 N NaOH neutralisiert. Nach Eindampfen wurde das erhaltene Natriumacetat bei 150°C i. Vak. getrocknet und anschließend in den *p*-Bromphenacyl ester übergeführt. Farblose Kristalle, Schmp. 85°C, spezif. Akt.  $4.2 \cdot 10^5$  cpm/mmol, Einbaurate 0.1%.

*Verfütterung von [16-<sup>14</sup>C]-6:* 15 mg [16-<sup>14</sup>C]-6<sup>5)</sup> (spezif. Akt.  $1.2 \cdot 10^9$  cpm/mmol), in 500 ml Wasser emulgiert, verfütterte man an intakte Pflanzen (400 g Wurzeln). Der Extrakt lieferte 62 mg 2 und 22 mg 3. 2 wurde wie oben durch Kuhn-Roth-Oxidation abgebaut und das erhaltene Natriumacetat (10 mg) in den *p*-Bromphenacyl ester übergeführt (Ausb. 9 mg). Spezif. Akt.  $1.2 \cdot 10^6$  cpm/mmol, Einbaurate 0.05%.

[24/73]