

Synthese von (2-<sup>14</sup>C)Dihydrojasmonsäure<sup>+</sup>)

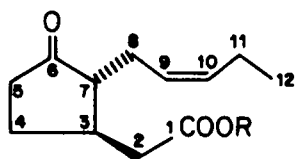
Alfons Unverricht und Dieter Gross  
 Institut für Biochemie der Pflanzen  
 der Akademie der Wissenschaften der DDR,  
 Halle (Saale), DDR

## SUMMARY

A short synthesis of (2-<sup>14</sup>C)(+)-dihydrojasmonic acid from 2-pentyl-cyclopent-2-enone and diethyl (2-<sup>14</sup>C)malonate is described.

Key words: (2-<sup>14</sup>C)Dihydrojasmonic acid; plant growth regulator

(-)-Jasmonsäure  $\int(1R:2R)-(-)-3$ -Oxo-2-pent-2Z-enyl-cyclopentyl-essigsäure $\int$  (1) und ihr Methylester sind als Inhaltsstoffe höherer Pflanzen weit verbreitet. Sie sind nicht nur für die Riechstoffindustrie als Duftkomponente von Bedeutung, sondern besitzen vor allem wegen ihrer pflanzenphysiologischen Wirkungen zunehmendes Interesse als endogene Wachstumsregulatoren (vgl. (2) und dort zitierte Literatur).

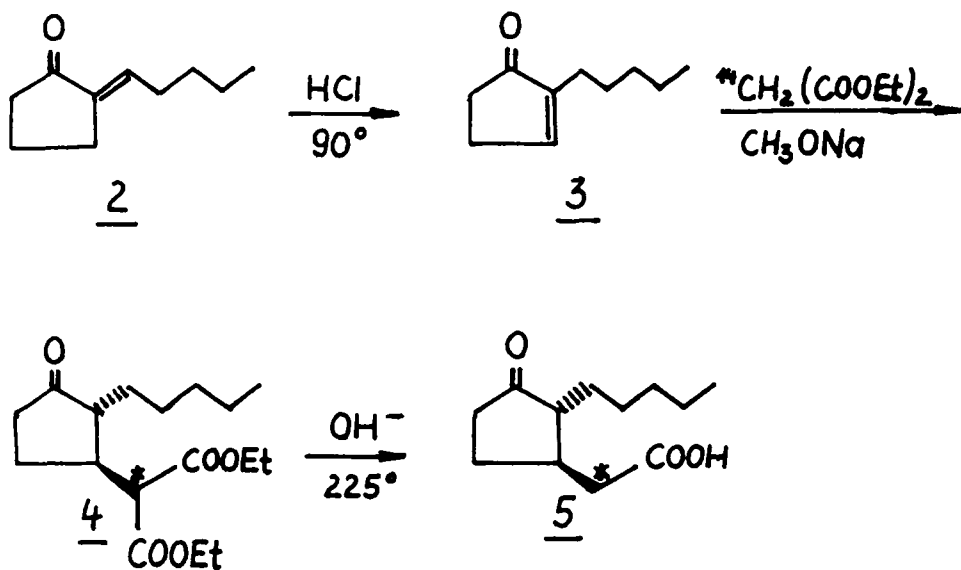


(1) R = H Jasmonsäure  
 R = Me Jasmonsäure-  
 methylester

<sup>+</sup>) Synthesen radioaktiv markierter Verbindungen. 53. Mitteilung. 52. Mitt. vgl. (1).

Bei unseren Untersuchungen über Aufnahme, Transport und Stoffwechsel der synthetisch leichter zugänglichen racemischen Dihydrojasmonsäure  $\underline{\underline{[(1RS:2RS)-3-Oxo-2-pentyl-cyclopentyl-essigsäure]}}$  (5) haben wir bisher WILZBACH-tritierte Dihydrojasmonsäure (3) eingesetzt und beschreiben nachstehend eine einfache Synthese zur Darstellung von (2- $^{14}\text{C}$ )Dihydrojasmonsäure.

Ausgangsprodukt ist das aus Cyclopentanon und Valeraldehyd darstellbare 2-Pentyliden-cyclopentanon (2) (4)<sup>++</sup>), das in ethanolscher Salzsäure leicht isomerisiert werden kann (4, 5).



Das unter Verschiebung der exocyclischen Doppelbindung entstehende 2-Pentyl-cyclopent-2-enon (3) läßt sich durch Umsetzung mit Malonsäurediethylester einer MICHAEL-Addition unterwerfen. Anschließend verseift man den erhaltenen Dicarbonsäurediethylester 4 und decarboxyliert zur Monocarbonsäure 5 (5 - 8). Durch Verwendung von (2- $^{14}\text{C}$ )Malonsäurediethylester und Modifizierung dieser Verfahren unter Anpassung an radiochemische Arbeitsweisen gelingt

<sup>++</sup>) Herrn Dr. E. Alder und Dr. W. Schmidt-Renner vom VEB Chemisches Werk Miltitz danken wir für die Bereitstellung des Pentylicyclopentanons und für wertvolle fachliche Diskussion.

die Darstellung von racemischer (2-<sup>14</sup>C)Dihydrojasmonsäure. Für eine Trennung der optischen Isomeren bietet sich eine kürzlich von NISHIDA et al. (9) angewandte Methode an.

Die analoge Synthese von racemischer (2-<sup>14</sup>C)Jasmonsäure (1) durch Umsetzung von 2-Pent-2Z-enyl-cyclopent-2-enon mit (2-<sup>14</sup>C)-Malonsäurediethylester haben wir in Bearbeitung.

#### Experimentelles

##### (1RS:2RS)-3-Oxo-2-pentyl-cyclopentyl-(2-<sup>14</sup>C)malonsäurediethylester (4).

Zu 320 mg (2-<sup>14</sup>C)Malonsäurediethylester (2 mMol; 36 MBq/mMol; Isocommerz GmbH Berlin-Buch) gibt man 324 mg 2-Pentylcyclopent-2-enon (3) (dargestellt nach (4, 5) aus 2) und 0,8 ml absolutes Methanol und setzt 0,4 ml Natriummethylat (0,2 mMol Na) zu. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei 35° in einem verschlossenen Gefäß gerührt und anschließend mit 0,03 ml Eisessig versetzt. Nach Abziehen des Methanols werden 2 ml Wasser zugesetzt, und das Gemisch wird mit Ether extrahiert. Nach Trocknen und Einengen des Etherextraktes verbleiben 630 mg Rohprodukt, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Kieselgel 60 Fa. Merck, Darmstadt; Laufmittel n-Hexan-Ether 3 : 1). Die Reinheitsüberprüfung erfolgt dünnschichtchromatographisch (Silufol UV<sub>254</sub>; Fa. Kavalier, CSSR; Laufmittel n-Hexan-Aceton 6 : 4, Rf 0,65). Die radiochemische Reinheit wird mit einem Dünnschichtscanner (LB II 2723, Fa. Berthold) überprüft. Ausbeute 310 mg (50 % radiochemische Ausbeute).

##### Rac-(2-<sup>14</sup>C)Dihydrojasmonsäure (5).

310 mg 4 und 0,5 ml Wasser werden in einer verschlossenen Glasbombe 20 h auf 225° erhitzt. Anschließend setzt man dem Hydrolysat 100 mg Na HCO<sub>3</sub> zu und schüttelt mit Ether aus. Die

verbleibende wäßrige Phase wird mit Salzsäure angesäuert und ausgeethert. Der etherische Extrakt wird getrocknet, eingeeengt und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (vgl. oben). Die Reinheitsüberprüfung erfolgt dünnschichtchromatographisch gegen authentische Testsubstanz (Silufol UV<sub>254</sub>; Laufmittel Hexan-Aceton 6 : 4 bzw. Chloroform-Ethylacetat-Eisessig 5 : 4 : 1, Rf 0,6).

Ausbeute 180 mg (88 % bezogen auf 4; 44 % bezogen auf (2-<sup>14</sup>C)-Malonsäurediethylester; spezifische Radioaktivität 33 MBq/mMol).

---

Wir danken Frau Monika Kummer für ihre zuverlässige technische Mitarbeit bei der Ausarbeitung und Durchführung der Synthese.

#### Literatur

1. Kaiser G. und Schütte H. R. - Isotopenpraxis 21: 442 (1985)
2. Sembdner G. und Klose C. - Biol. Rdsch. 23: 29 (1985)
3. Pleiß U., Teich A., Stock M., Gross D. und Schütte H. R.  
- J. Label Compds. Radiopharm. 20: 205 (1982)
4. Alder E. und Schmidt-Renner W. - Miltitzer Ber. 1980: 15
5. Alder E., Kraus W. und Schmidt-Renner W. - DD-PS 150 051
6. Lucius G., Alder E. und Achtelik K. H. - DD-PS 41 945
7. Büchi G. und Egger B. - J. Org. Chem. 36: 2021 (1971)
8. Celli C., Plattier M. und Teisseire J. P. - DE-OS 2 260 447
9. Nishida R., Acree T. E. und Fukami H. - Agric. Biol. Chem. 49: 769 (1985)