

Zur Biosynthese pflanzlicher Stilbene, 4. Mitt.:
Die Bildung von Ring A des Oxyresveratrols
(Kurze Mitteilung)

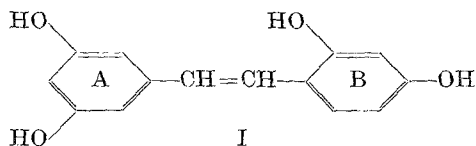
Von

G. Billek und Anneliese Schimpl

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. November 1962)

In früheren Arbeiten über die Biosynthese pflanzlicher Stilbene konnten wir für Hydrangenol¹ und Pinosylvinmonomethyläther² eine Bildung aus einer Phenylpropan- und drei Acetateinheiten beweisen. Dasselbe Ergebnis berichteten *Ibrahim* und *Towers*³ für Hydrangenol und *Hillis* und *Hasegawa*⁴ für Resveratrol und Rhaponticin, die als Glucoside in einer Eucalyptusart gefunden wurden. Die Biosynthese der bisher untersuchten Vertreter der pflanzlichen Stilbene⁵ verläuft demnach entsprechend dem seinerzeit von *Birch* und *Donovan*⁶ vorgeschlagenen Schema.



Das 3,5,2',4'-Tetrahydroxystilben Oxyresveratrol (I) zeigt eine von den bisher untersuchten Stilbenderivaten abweichende Verteilung der Hydroxylgruppen. *Robinson*⁷ hat deshalb auch für diesen Struktur-

¹ *G. Billek* und *H. Kindl*, Mh. Chem. **92**, 493 (1961); **93**, 814 (1962).

² *G. Billek* und *W. Ziegler*, Mh. Chem. **93**, 1430 (1962).

³ *R. K. Ibrahim* und *G. H. N. Towers*, Canad. J. Biochem. Physiol. **38**, 627 (1960); **40**, 449 (1962).

⁴ *W. E. Hillis* und *M. Hasegawa*, Chem. and Ind. **1962**, 1330.

⁵ Zusammenfassendes Referat: *G. Billek* und *H. Kindl*, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 273 (1962).

⁶ *A. J. Birch* und *F. W. Donovan*, Austral. J. Chem. **6**, 360 (1953).

⁷ *R. Robinson*, „The Structural Relations of Natural Products“ Oxford: Clarendon Press (1955).

typus, der übrigens auch im Chlorophorin (vgl. ⁵) auftritt, eine Bildung ausschließlich aus Acetateinheiten in Betracht gezogen.

I wurde erstmals in geringer Menge neben Resveratrol aus den Wurzeln von *Veratrum grandiflorum*, einer japanischen Art der „weißen Nießwurz“ isoliert⁸. In den letzten Jahren konnte I auch in mehreren Gattungen der Maulbeergewächse (*Moraceae*) gefunden werden und scheint einen typischen Inhaltsstoff dieser Familie darzustellen. Das Vorkommen⁹ von I im Kernholz des „weißen Maulbeerbaumes“ (*Morus alba*) in der beträchtlichen Menge von 2% ermöglichte eine experimentelle Untersuchung der Biosynthese dieser Verbindung.

Wir ließen 2,0 mC Natriumacetat-1-¹⁴C (3 mC/mM) in wäfr. Lösung von 5 Seitenästchen der Art *Morus alba* aufsaugen und isolierten nach 4 Tagen aus dem Holzteil aktives I. Hierzu wurde das Holz gemahlen (20 mesh) und erschöpfend mit Äther (15 Stdn.) extrahiert. Aus dem Rückstand des Extraktes wurde mit siedendem Wasser eine Lösung erhalten, die fast nur I enthielt. Papierchromatographie in Essigsäure—H₂O—Benzol (8:2:1, einphasig, aufsteigend) ließ neben I (*R_F* 0,50) auch ein unbekanntes Phenol (*R_F* 0,90, Maclurin?) erkennen. Nach Einengen der Lösung auf 1 ml wurde mit inaktivem I (20 mg) versetzt und anschließend dreimal aus Wasser umkristallisiert, wobei papierchromatographisch reines I erhalten wurde. Die sehr geringe Einbaurate (0,01%) beruht möglicherweise auf der ungünstigen Jahreszeit; die Versuche wurden im Herbst durchgeführt.

I wurde mit Dimethylsulfat methyliert und der Tetramethyläther II (Schmp. 80—82°) mit KMnO₄ oxydiert. Das Gemisch von 3,5-Dimethoxy- und 2,4-Dimethoxybenzoesäure (III und IV) trennten wir papierchromatographisch unter Verwendung von n-Butanol—wäfr. NH₃—Äthanol—Benzol (5:3:2:1, einphasig, aufsteigend; *R_F*: III 0,54, IV 0,44). Nach Elution vom Papier wurden die Säuren auf Al-Plättchen sublimiert und die Aktivitäten in „endlicher Schichte“ gemessen. Die Meßwerte sind in Tab. 1 wieder gegeben.

Tabelle 1

	mg	Aktivität	
		dpm/mg	dpm/mM
I Oxyresveratrol	13,5	16 000	39 040 000
II 3,5,2',4'-Tetramethoxystilben	8,2	15 200	48 600 000
III 3,5-Dimethoxybenzoesäure	2,5	25 600	46 600 000
IV 2,4-Dimethoxybenzoesäure	3,8	< 20	< 3 600

Wie Tab. 1 zeigt, trägt Acetat nur zum Aufbau des Ringes A von I bei. Die Hypothese, wonach derartig substituierte Stilbene ausschließlich aus Acetateinheiten aufgebaut werden, ist damit widerlegt worden. Die Biosynthese von I dürfte ähnlich verlaufen wie die Bildung der

⁸ M. Takaoka, J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. **3**, 1 (1940); Chem. Zbl. **1940** II, 1301.

⁹ R. A. Laidlaw und G. A. Smith, Chem. and Ind. **1959**, 1604.

anderen, bereits untersuchten pflanzlichen Stilbene. Es bleibt allerdings die Frage offen, auf welcher Stufe die Hydroxylierung des Ringes B, insbesondere die Einführung der Hydroxylgruppe in Position 2', eintritt. Ein Flavonolderivat mit jener für I typischen 2',4'-Substitution des Ringes B, das Morin, wurde in vielen Arten der Familie der *Moraceae* gefunden. Es ist dies ein weiterer Hinweis für die Annahme⁹, daß Stilbene und Flavonoide durch verschiedene Aggregation derselben Vorstufen gebildet werden, was bereits durch das gemeinsame Vorkommen von Pinosylvin und Pinocembrin in vielen Kiefernarten¹⁰ glaubhaft gemacht wurde. In vorliegendem Fall könnte die gemeinsame Vorstufe ein Phenylpropankörper sein, der außerdem in engem Zusammenhang mit der Biosynthese des Umbelliferons bzw. anderer 7-Hydroxycumarine steht. Umbelliferon konnten wir in Holz und Rinde von *Morus alba* nachweisen. Da aber dieses Cumarin sehr verbreitet ist und in zahlreichen Pflanzengattungen vorkommt, läßt dieser Nachweis vorerst keine weiteren Schlüsse zu.

¹⁰ H. Erdtman, in K. Kratzl und G. Billek „Biochemistry of Wood“, S. 1, London: Pergamon Press (1959).