

REFERENCES

1. Miyazawa, M. and Kameoka, H. (1975) *Phytochemistry* 14, 1126.
2. Miyazawa, M. and Kameoka, H. (1975) *Phytochemistry* 14, 1874.
3. Miyazawa, M. and Kameoka, H. (1976) *Phytochemistry* 15, 223.
4. Miyazawa, M. and Kameoka, H. (1976) *Phytochemistry* 15, 1987.
5. Arima, J. and Okamoto, S. (1930) *Nippon Kagaku Zasshi* 51, 781; Harada, R. (1957) *Nippon Kagaku Zasshi* 78, 410.
6. Harada, R. (1956) *Nippon Kagaku Zasshi* 77, 990.
7. Imai, K. (1956) *Yakugaku Zasshi* 76, 405.
8. Harada, R., Noguchi, S., Sugiyama, N., Ithinomiya, A. and Okada, J. (1960) *Nippon Kagaku Zasshi* 81, 136.
9. Fujita, Y., Ueda, T. and Maruyama, S. (1963) *Nippon Kagaku Zasshi* 84, 429.
10. Ishibashi, K., Katuhara, J., Hashimoto, H. and Kobayashi, M. (1965) *Kogyo Kagaku Zasshi* 68, 1224.
11. Tsubaki, N., Nishimura, K. and Hirose, Y. (1966) *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 312.
12. Yano, K. (1970) *Flavour Ind.* 1, 328.
13. Matuo, A., Hara, H., Nakayama, M. and Hayashi, S. (1973) *Flavour Ind.* 3, 343.
14. Mitzner, B. M., Mancini, V. J., Lemberg, S. and Theimer, E. T. (1968) *Appl. Spectry*, 22, 34; Bernard, M., Mitzner, M. and Mancini, V. (1969) *American Perfumer and Cosmetics* 84, 37.
15. Stenhagen, E., Abrahamsson, S. and McLafferty, F. W., eds. (1969) *Atlas of Mass Spectral Data*. Wiley, New York; Cornu, A. and Massot, R. (1966) *Compilation of Mass Spectral Data*. Heyden, London.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 1057–1059. Pergamon Press. Printed in England.

TERPENGLUCOSIDE AUS *SYNEILESIS ACONITIFOLIA**

FERDINAND BOHLMANN und MICHAEL GRENZ

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

(Eingegangen 8 November 1976)

Key Word Index—*Syneilesis aconitifolia*; Senecioneae; Compositae; terpene glucosides.

Vertreter der Gattung *Syneilesis* sind bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Die Wurzeln von *S. aconitifolia* enthalten neben Lachnophylloster (1) [1] und dem Acetat 2 [1] ein Glucosid der Summenformel $C_{26}H_{30}O_8$. Im Massenspektrum beobachtet man allerdings nur den Peak $M-H_2O$. Bei chemischer Ionisation mit Isobuten erhält man jedoch den $M + 1$ -Peak. Die säurekatalysierte Methanolyse liefert D- α -Terpineolmethylether und die Diangelicate von α - und β -D-Glucosemethylether, die als Diacetate getrennt werden. Die 1H -NMR-Spektren des Naturstoffs, des 6-Acetats, des Tetraacetats und der Methylglucoside zeigen, daß der Glucosidrest in 3- und 4-Stellung mit Angelicasäure verestert ist, so daß dem Naturstoff die Konstitution 3 zukommt. Die oberirdischen Teile liefern neben Germacren D (10) ebenfalls 3 sowie ein weiteres Glucosid, dem die analoge Konstitution 9 zukommen dürfte.

Die hier isolierten Inhaltsstoffe finden in denen der Nachbargattungen keine Analogie. 1 und 2 sind bisher nur aus der Tribus Asteraceae isoliert worden [1], während 3 und 9 unbekannt waren. Angelicaester von

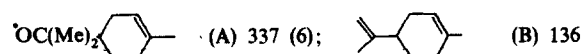
Glycosiden von Thymolderivaten haben wir aus *Melampodium divaricatum* isoliert [2].

EXPERIMENTELLES

Pflanzen und Herkunft. *Syneilesis aconitifolia* Maxim., Tribus Senecioneae, angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Vilar bei Moskau, Herbar Nr. 76–306.

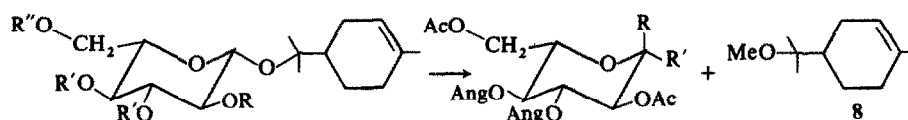
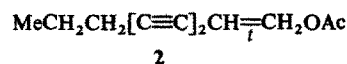
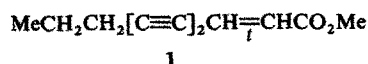
IR. Beckman IR 9, CCl_4 ; 1H -NMR. Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard, $CDCl_3$; MS. Varian MAT 711 und 311 A, 70 eV, Direkteinlaß. Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (=E-Pe)-Gemische. 300 g Wurzeln ergaben 30 mg 1, 2 mg 2 und 100 mg 3 (E-Pe 1:1). 1 kg oberirdische Teile lieferten 15 mg 7, 20 mg 3 und 15 mg 6 (E-Pe 1:1).

D- α -Terpineol- β D-O-glucopyranosid-3,4-diangelicat (3). Zähes farbloses Öl. IR. OH 3610; $C=CCO_2R$ 1730, 1650 cm^{-1} . MS. $M^+ - H_2O$ 462.262 (0.1%) (ber. für $C_{26}H_{38}O_7$, 462.260);—



* Mitt. 99. in Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate', Mitt. 98. s. F. Bohlmann, D. Ehlers, C. Zdero und M. Grenz (1976) *Chem. Ber.* (im Druck).

(100); $C_4H_7CO^+$ 83 (65). CI-Spektrum (Isobuten). $M + 1$ 481; —A 337; B + 1 137, ($M-H_2O$ nicht vorhanden) 10 mg



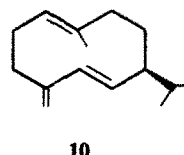
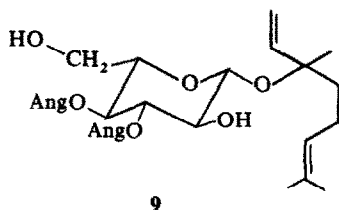
3: R=R''=H, R'=COC(Me)=CHMe (cis = Ang)

4: R=H, R''=Ac, R'=Ang

5: R=R'=R''=Ac

6: R=H, R'=OMe

7: R=OMe, R'=H



3 erwärmte man 1 hr mit 1 ml Acetanhydrid auf 70°. Nach DC (E-Pe 1:1) erhielt man 10 mg 4, farbloses Öl (4). IR, OH 3600; OAc 1750, 1230; C=CCO₂R 1730, 1650 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 502 (<0.05%) —H₂O 504, 272 (0.1%) (ber. für C₂₈H₄₀O₈ 504.271); —A 369 (12), B 136 (82); C₄H₇CO⁺ 83 (100). 20 mg 3 in 2 ml absol. Ether reduzierte man mit 20 mg LiAlH₄. Das Reaktionsprodukt erwärmte man 3 hr mit 2 ml Acetanhydrid auf 70°. Nach DC (E-Pe 1:1) erhielt man 15 mg 5, farblose Kristalle aus E-Pe, Schmp. 138° (5). IR. OAc 1760, 1230 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 484 (<0.05%);

—H₂O 466.220 (0.1%) (ber. für C₂₄H₃₄O₉ 466.220); —CH₂=C=O 424 (0.05); —AcOH 406 (0.05); 424 —AcOH 364 (0.2); —A 331 (6); 364 —CH₂=C=O 322 (2); 331 —AcOH 271 (2); 271 —CH₂=C=O 229 (2); B 136 (100); MeCO⁺ 43 (64). CI-Spektrum. M + 1 485 (2%); —A 331 (90); B + 1 137 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{+324} \frac{578}{+330} \frac{546}{+331} \frac{436}{+349} (c) = 0.2, \text{CHCl}_3$$

50 mg 3 erwärmte man in 3 ml MeOH 3 hr mit 50 mg

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 3–7 und 9 (δ-Werte, TMS als innerer Standard, CDCl₃)

	3	4	5	6	7	9
1—H	—	—	—	—	—	dd 5.22
1'—H	—	—	—	—	—	dd 5.26
2—H	s(br) 5.37	s(br) 5.37	s(br) 5.37	—	—	dd 5.85
6—H	m 1.9	m 1.9	m 1.9	—	—	s(br) 5.07
7—H	s(br) 1.64	s(br) 1.64	s(br) 1.64	—	—	—
8—H	—	—	—	—	—	s(br) 1.58
9—H	s 1.24	s 1.23	s 1.19	—	—	s(br) 1.67
10—H	s 1.22	s 1.22	s 1.16	—	—	s 1.39
1'—H	d 4.65	dd 4.61	dd 4.68	dd 4.52	d 4.99†	d 4.56
2'—H	dd 3.60*	dd 3.60	dd 4.97	dd 5.07	dd 5.00†	m 3.62
3'—H	dd 5.09	dd 5.16	dd 5.02	dd 5.27	dd(br) 5.68†	dd 5.08
4'—H	dd 5.37	dd 5.32	dd 5.21	dd 5.41	dd 5.26	dd 5.34
5'—H	ddd 3.55*	ddd 3.74	ddd 3.69	ddd 3.79	ddd 4.06	ddd 3.51
6 ₁ —H	dd 3.68*	dd 4.21	dd 4.21	dd 4.28	dd 4.26	—
6 ₂ —H	dd 3.60*	dd 4.10	dd 4.10	dd 4.20	dd 4.25	m 3.62
OCOR	qq 6.11, 6.06 dq 1.94 (6) dq 1.84, 1.82	qq 6.08, 6.06 dq 1.93 (6) dq 1.83, 1.82	— — —	qq 6.08, 6.06 dq 1.93, 1.90 dq 1.82, 1.81	qq 6.09, 6.01 dq 1.93, 1.89 dq 1.83, 1.80	qq 6.12, 6.06 dq 1.93 (6) dq 1.84, 1.82
OAc	—	s 2.05	s 2.07, 2.03, 2.02 2.01	s 2.10, 2.04 s 3.54	s 2.11, 2.06 s 3.45	—

* Diese Signale sind nur in C₆D₆, besonders nach Zusatz von Eu(fod)₃ klar interpretierbar; † nicht 1. Ordnung. Alle Zuordnungen und Kopplungen wurden durch Doppelresonanzmessungen gesichert.

Kopplungen in Hz 3–7 und 9: 1', 2' = 8; 2', 3' = 9.5; 3', 4' = 9.5; 4', 5' = 9.5; 5', 6₁ = 2; 5', 6₂ = 5; 6₁, 6₂ = 12.5; 7: 1,1 = 1; 1c,2 = 10; 1t, 2 = 17; 3', 4' = 4'; 5', 6₁ = 2; 5', 6₂ = 5; 6₁, 6₂ = 12.5.

p-Toluolsulfonsäure zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser neutralisierte man mit K_2CO_3 , etherte aus und erhielt 15 mg α -Terpienolmethylether, nach NMR-Spektrum identisch mit authentischem Material, sowie 20 mg eines Gemisches von α - und β -D-Methylglucosid-3,4-diangelicat, das nach Acetylierung mit Acetanhydrid nach DC (E-Pe 1:3) je 5 mg 6 und 7 lieferte. 6. Farbloses Öl. IR. OAc 1750; $C=CCO_2R$ 1720, 1650 cm^{-1} .

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+76} \frac{578}{+79} \frac{546}{+89} \frac{436}{+149} (c) = 0.5$$

Linalool- β -D-o-glucosid-3,4-diangelicat (6). Farbloses Öl. IR. OH 3615; $C=CCO_2R$ 1730, 1650 cm^{-1} . MS. $M^+ -$; $-(Me)_2$

$C=CHCH_2CH_2C(Me)CH=CH_2$ 343.139 (ber. für $C_{16}H_{23}O_8$ 343.140). $[\alpha] = +27.5^\circ$ ($c = 0.6$).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press London.
2. Bohlmann, F. und Le Van Ngo, unveröffentlicht.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 1059–1061. Pergamon Press. Printed in England.

SYNTHESIS OF TRITIATED ABSCISIC ACID OF HIGH SPECIFIC ACTIVITY

DANIEL WALTON*, ROBERT WELLNER* and ROGER HORGAN†

*Department of Chemistry, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, NY 13210, U.S.A.; †Department of Botany and Microbiology, University College of Wales, Aberystwyth, U.K.

(Revised received 21 February 1977)

Key Word Index—Tritiated abscisic acid; high specific radioactivity abscisic acid; basic alumina catalyzed proton exchange; synthesis.

Abstract—Stable abscisic acid (RS)- $[^3H]$ was synthesized at a specific activity of 21 Ci/mmol using a basic alumina catalyzed proton exchange of 1-hydroxy-4-keto- α -ionone with T_2O followed by a Wittig reaction. Abscisic acid $[^3H]$ of specific activity 102 mCi/mmol was synthesized after carrying out a base catalyzed tritium exchange in solution.

INTRODUCTION

Abscisic acid (ABA) is a naturally occurring plant growth regulator which may be involved in the control of various plant processes. Since its discovery in 1965 [1, 2] extensive research has been carried out on its chemical, biochemical and physiological properties [3]. The absence of reports, however, concerning its cellular localization and binding may be due to the lack of a stable high sp. act. radioactive compound [4]. Both ^{14}C [5–7] and 3H [8, 9] have been incorporated into ABA with a sp. act. of 6.5 Ci/mmol reported for tritiated ABA [8]. Since the tritium may begin to reexchange in aqueous solutions at pH 8 [10], this material is unsatisfactory for use in cellular localization studies.

We report the synthesis of stable ABA (RS)- $[^3H]$ at a sp. act. of 21 Ci/mmol. We have used the ability of certain protons in a synthetic precursor to ABA, 1-hydroxy-4-keto- α -ionone (HKI), to exchange with those in an aqueous medium. These protons are no longer readily exchangeable after ABA is synthesized.

RESULTS

When HKI was treated with D_2O at pH 14, PMR showed that it had exchanged 9 C-borne H atoms. Six of the H were those which exchange when ABA is treated in the same way [10], while the other 3 were on the side-chain Me group ($\delta = 2.43$). When ABA was subsequently synthesized from deuterated HKI by a Wittig reaction [11], PMR indicated that the 3 deuterons on the side-chain Me group ($\delta = 2.05$) had not been re-exchanged although the other 6 deuterons had been. The re-exchange presumably occurred when the ABA Et ester obtained from the Wittig reaction was hydrolyzed to ABA with N NaOH. The apparent lack of re-exchange of the 3 side-chain deuterons suggested to us that stable tritiated ABA might be synthesized in the same way.

Synthesis of ABA (RS)- $[^3H]$ after treatment of HKI with tritiated H_2O of sp. act. 110 mCi/mmol resulted in a product with a sp. act. of 102 mCi/mmol, indicating that 1.8 protons had been exchanged. A portion of this material was mixed with ABA-2- $[^{14}C]$ and shaken