

ÜBER DIE BIOGENESE VON  $\alpha$ -PINEN IN PINUS NIGRA AUSTRIACA

W. Sandermann und W. Schweers

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft  
Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes  
Reinbek/Bez.Hamburg

(Received 16 February 1962; in revised form 21 March 1962)

NACH Stanley<sup>1</sup> und Birch<sup>2</sup> wird Mevalonsäure (MVA) zum Aufbau cyclischer Monoterpene in Pflanzen herangezogen. Als Zwischenprodukt tritt dabei nach Lynen<sup>3</sup> Geranylpyrophosphat (I) auf. Der Mechanismus der Cyclisierung von I ist bisher experimentell nicht untersucht worden. Nach Ruzicka<sup>4</sup> entsteht aus I zunächst das Carboniumion III, das unter Aufrichtung der Doppelbindung cyclisiert und unter anschließender Abspaltung eines Protons in Pinen (V) umgewandelt wird. Andererseits kann III unter direkter Abspaltung eines Protons reagieren, wie Ruzicka<sup>4</sup> dies für die Entstehung von Caren (VII) fordert. Ein solcher Reaktionsweg kann jedoch auch für die Bildung des Pinens angenommen werden. Um zwischen den beiden möglichen Wegen für die Cyclisierung von I zu Pinen entscheiden zu können, wurde <sup>14</sup>C<sub>2</sub> - MVA einer Pinus nigra austriaca durch Nadeln infundiert (0.1 mC). Nach Ablauf einer Wachstumszeit von acht Tagen wurde das aktive Pflanzenmaterial (ca. 60 g) geerntet und daraus durch Destillation das ätherische Öl gewonnen. Aus diesem wurde nach Zusatz von inaktivem Material reines  $\alpha$ -Pinen gaschromato-

<sup>1</sup> R.G. Stanley, Nature, Lond. 182, 738 (1958).

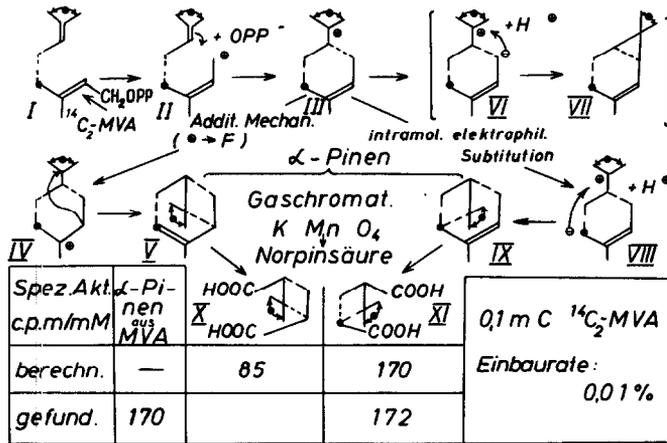
<sup>2</sup> A.J. Birch, D. Boulter, R.I. Fryer, P.J. Thomson und J.L. Willis, Tetrahedron Letters No. 3, 1 (1959).

<sup>3</sup> F. Lynen, Chem. Weekb. 56, 581 (1960).

<sup>4</sup> L. Ruzicka, Experientia 9, 357 (1953).

graphisch abgetrennt. Durch oxydativen Abbau des Pinens mit  $\text{KMnO}_4$  wurde Norpinsäure erhalten.

Der Vergleich der spezifischen Aktivitäten von  $\alpha$ -Pinen ( $170 \pm 7$  Imp/min/mM) und der Norpinsäure ( $172 \pm 4$  Imp/min/mM) zeigte, dass die Pinenbildung auf dem im nachstehenden Schema gezeigten Weg  $\text{III} \rightarrow \text{IX} \rightarrow \text{XI}$  verläuft.



Dem Bundesministerium für Atomkernenergie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.