

ÜBER DIE BIOGENESE VON THUJON IN THUJA OCCIDENTALIS

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)

WIE bereits in der vorhergehenden Mitteilung¹ erwähnt, wird Mevalonsäure (MVA) über Geranylpyrophosphat als Zwischenprodukt zum Aufbau cyclischer Monoterpene der Pflanze herangezogen.^{2,3,4} Die Cyclisierung des Geranylpyrophosphats verläuft dabei nach Ruzicka⁵ über das hypothetische Carboniumion I als Zwischenstufe. Dieses reagiert im Falle der Thujonbildung zunächst unter Aufrichtung der Doppelbindung und Schliessung des Cyclopropanringes zu dem intermediären Produkt II, welches anschliessend unter Oxydation in Thujon (IIIa) übergeht. Experimentelle Befunde für einen solchen Reaktionsverlauf liegen jedoch nicht vor. Die Bildung des Cyclopropanringes könnte auch unter direkter Abspaltung eines Protons aus I verlaufen. Dann wurde Thujon (VIIIb) über die Zwischenstufe VII entstehen.

Um zwischen beiden Bildungsmöglichkeiten zu unterscheiden, liessen wir eine wässrige Lösung von $^{14}\text{C}_2$ - MVA (0.1 mC) durch die Schnittflächen etwa 10 cm langer frischgeschnittener Zweigenden von Thuja occidentalis aufsaugen.

¹ W. Sandermann und W. Schweers, Tetrahedron Letters 257 (1962).

² R.G. Stanley, Nature, Lond. 182, 738 (1958).

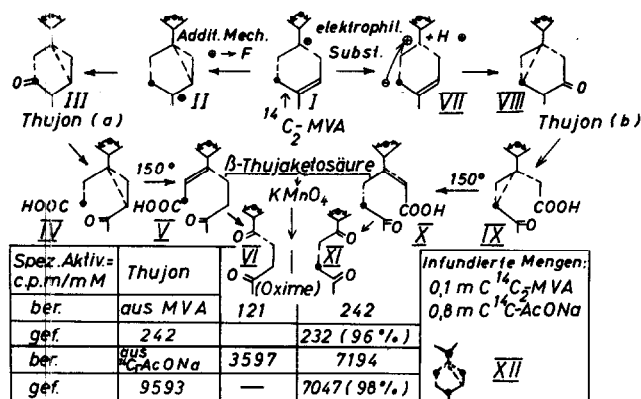
³ A.J. Birch, D. Boulter, R.I. Fryer, P.J. Thomson und J.L. Willis, Tetrahedron Letters No. 3, 1 (1959).

⁴ F. Lynen, Chem. Weekb. 56, 581 (1960).

⁵ L. Ruzicka, Experientia 9, 357 (1953).

Nach wenigen Tagen wurde aus dem Pflanzenmaterial (ca. 100 g) das ätherische Öl durch Ausheizen im Vakuum isoliert. Nach Verdünnen mit inaktivem Material wurde daraus reines Thujon gaschromatographisch abgetrennt. Es wurde zunächst zu β -Thujaketosäure (V, X) und weiter zu 2-Methylheptandion -3,6 (VI, XI) abgebaut.⁶ Aus dem Vergleich der spez. Aktivitäten der Säure (242 ± 5 Imp/min/mM) und des Diketons (232 ± 6 Imp/min/mM) geht hervor, dass die Thujonbildung auf dem Wege I \rightarrow VII \rightarrow VIII verläuft.

Weiterhin wurde der Einbau der ^{14}C Carboxyl - Na - Acetat in Thujon untersucht. Die Ergebnisse sind im nachstehenden Schema ebenfalls wiedergegeben und entsprechen der zu erwartenden Aktivitätsverteilung wie sie in Formel XII wiedergegeben ist.



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

^{6,7} J. Werner und M.I. Bogert, J. Org. Chem. **3**, 578 (1939); O. Wallach, Liebigs Ann. **336**, 247 (1904).