

ÜBER DIE BIOGENESE VON LONGIFOLEN IN PINUS LONGIFOLIA ROXB.

W. Sandermann und K. Bruns

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes

Reinbek/Bez.Hamburg

(Received 16 February 1962)

DIE regelmässige Verknüpfung der C_5 -Bausteine im Longifolen deutet auf einen ohne Umlagerungen verlaufenden Biogeneseweg hin. Nach den biogenetischen Hypothesen von Ourisson¹ und Hendrickson² hingegen soll eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts gemäss IIa - IIc unter Neubildung von 3-7-, bzw. 2-4-Bindungen und gleichzeitiger Sprengung der 3-4-Bindung eintreten. Durch Einführung von 1 - ^{14}C -Natriumacetat in Zweigspitzen von Pinus longifolia Roxb. bei Belüftung und Belichten (96 Stunden) wurde durch Ausheizen des aktiven Pflanzenmaterials (84 g) im Ölpumpenvakuum das ätherische Öl gewonnen, woraus durch gaschromatographische Reinigung radioaktives Longifolen isoliert wurde, das eine spez. Aktivität von $165,090 \pm 1\%$ Imp/min/mM besass (Gasphasenmessung³). Das entspricht einer Einbaurate von etwa 0.07%. Da nach Versuchen von Bloch⁴ einerseits und Cornforth und Popjak⁵ andererseits sich im Kohlenstoffgerüst der Terpene Methyl- und Carboxylkohlenstoff aus Essigsäure abwechseln und seitenständige C-Atome ausschliesslich aus der Methylgruppe der Essigsäure stammen, muss die Aktivität die in den Formeln

¹ G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. Fr. 895 (1955).

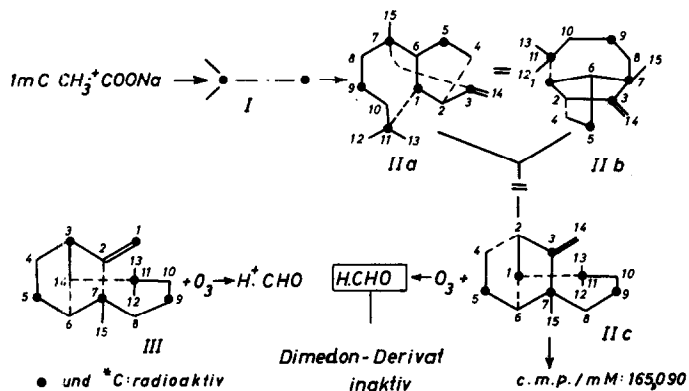
² J.B. Hendrickson, Tetrahedron 7, 82 (1959).

³ H. Simon, H. Daniel und J.F. Klebe, Angew. Chem. 71, 303 (1959).

⁴ K. Bloch, Harvey Lectures 48, 68 (1954).

⁵ P. Popjak, Ann. Rev. Biochem. 27, 533 (1958) (Übersicht).

I - III (I = Mevalonsäure) angegebene Verteilung aufweisen. Die Ozonisierung und anschließende katalytische Hydrierung des radioaktiven Longifolens lieferte einen Formaldehyd (Dimedonderivat: spez. Aktivität 441.4 ± 8 Imp/min/mM), der nur 1.6% der für den ohne Umlagerungen verlaufenden Biogeneseweg (III) aufwies. Damit erhalten die Hypothesen von Ourisson und Hendrickson eine experimentelle Stütze.



Dem Bundesministerium für Atomenergie und Wasserwirtschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit und den Herren S.C. Bhattacharyya (Poona), Prof. G. Brus (Bordeaux), Dir. P. Legendre (Bordeaux), Dr. H. Schubert (Gersthofen), dem Govt. Jallo Rosin and Turpentine Factory (Lahore) sowie der Indian Turpentine and Rosin Ltd. (Bareilly) für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial.