

aus diesen Messungen Werte ($6,5 \cdot 10^{-5}$ atm $^{-1}$ bzw. $3,0 \cdot 10^{-2}$ Grad $^{-1}$), die größer sind als die für reines NH₃ ($4,0 \cdot 10^{-5}$ atm $^{-1}$ und $1,9 \cdot 10^{-2}$ Grad $^{-1}$). Die solvatisierten Elektronen stehen damit im Gegensatz zu normalen solvatisierten Ionen, deren Kompressibilität und thermische Ausdehnung kleiner sind als die des solvatisierenden Lösungsmittels.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 20. Januar 1967] [VB 65]

Biosynthese aromatischer Systeme

Von G. Billek [*]

Aromatische Naturstoffe entstehen fast ausnahmslos auf folgenden Wegen:

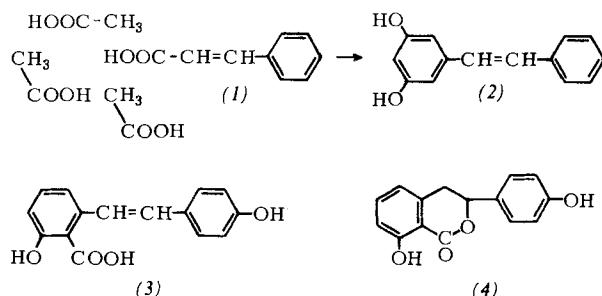
1. Durch Kondensation von Acetat- und Malonateinheiten („Polyacetat-Regel“ [1]).
2. Aus Zwischenstufen des Kohlenhydratstoffwechsels über Shikimi-, Chorismin- und Prephensäure („Shikimisäure-Weg“ [2]). Beispiele sind die aromatischen Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin und deren Desaminierungsprodukte Zimtsäure und *p*-Cumarsäure.

Am Beispiel der pflanzlichen Stilbene wird gezeigt, daß beide Reaktionswege gemeinsam zum Aufbau eines aromatischen Naturstoffs beitragen können.

Mehr als die Hälfte der 14 Stilben-Derivate, die heute als Inhaltsstoffe höherer Pflanzen bekannt sind, wurde auf ihre Biosynthese untersucht [3]. Die Synthese verläuft selbst in sehr verschiedenen Pflanzenarten stets analog, und zwar durch Kondensation einer Zimtsäure (1) mit drei Acetat-Einheiten, wobei nach Abspaltung einer Carboxygruppe das 3,5-Di-

hydroxystilben (2) (Pinosylvin) entsteht. Hydroxylierte Zimtsäuren (*p*-Cumarsäure, 2,4-Dihydroxyzimtsäure, Kaffeesäure und Isoferulasäure) bilden die entsprechend substituierten 3,5-Dihydroxystilbene Resveratrol (3,5,4'-Trihydroxy-), Oxyresveratrol (3,5,2',4'-Tetrahydroxy-), Piceatannol (3,5,3',4'-Tetrahydroxy-) und Rhapontigenin (3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxystilben).

Ohne Abspaltung einer Carboxygruppe, aber mit intermediärer Reduktion, verläuft die Biosynthese der Hydrangeasäure (3) und des Hydrangenols (4).



Die in höheren Pflanzen weit verbreiteten Benzoesäuren entstehen nicht, wie früher angenommen, durch Aromatisierung von Dehydroshikimisäure oder Shikimisäure, sondern durch Abbau von Zimtsäuren [4]. Im Verlauf der Biosynthese hydroxylierter Benzoesäuren kann das Substitutionsmuster bereits auf der Stufe der Zimtsäuren festgelegt werden, denn Übergänge wie *p*-Cumarsäure \rightarrow 4-Hydroxybenzoesäure oder Ferulasäure \rightarrow Vanillinsäure sind bekannt. Hingegen wurde für die Biosynthese der Gentisinsäure die Reaktionsfolge Zimtsäure \rightarrow Benzoesäure \rightarrow Salicylsäure \rightarrow Gentisinsäure nachgewiesen, d.h. in einigen Fällen tritt die Hydroxylierung erst auf der Stufe der Benzoesäuren ein [5].

[Vortrag im Chemischen Staatsinstitut Hamburg, am 24. Februar 1967] [VB 67]

[1] A. J. Birch, Fortschr. Chem. org. Naturst. 14, 186 (1957); F. Lynen u. M. Tada, Angew. Chem. 73, 513 (1961).

[*] Doz. Dr. G. Billek

Unilever-Forschungslaboratorium
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

[2] D. B. Sprinson, Adv. Carbohydrate Chem. 15, 235 (1960).

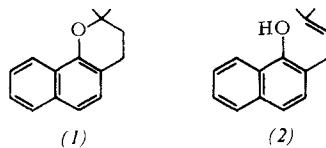
[3] G. Billek u. H. Kindl, Mh. Chem. 92, 493 (1961); 93, 814 (1962); G. Billek u. W. Ziegler, ibid. 93, 1430 (1962); G. Billek u. A. Schimpl, ibid. 93, 1457 (1962).

[4] H. Kindl u. G. Billek, Österr. Chem.-Ztg. 63, 290 (1962); Mh. Chem. 95, 1044 (1964).

[5] G. Billek u. F. P. Schmook, unveröffentlicht.

RUNDSCHEAUF

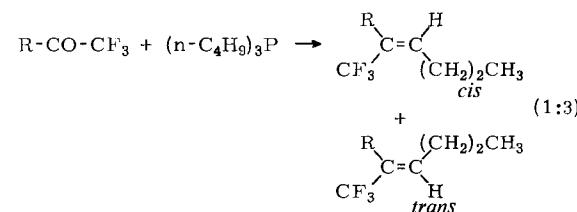
Eine biogenetisch wichtige Komponente des Teakholzes ist 2,2-Dimethylbenzo[*h*]chroman (1), wie H. W. Sandermann und M. H. Simatupang fanden. Mit der Isolierung von (1) (Fp des Pikrats: 135–137 °C) wird eine frühere Hypothese gestützt, wonach 2-Prenyl-1-naphthol (2) Vorstufe der verschiedenen prenyl-substituierten Naphthochinone, des Tectols, des DehydroTECTols und eventuell auch der 2-Methylanthrachinone ist. Wahrscheinlich wird also der Prenylrest



schon auf einer 2-Naphthol-, nicht aber erst auf einer Naphthochinon-Stufe eingeführt. / Naturwissenschaften 54, 118 (1967) / –Jg. [Rd 689]

Die Reaktion von Aryl-trifluormethylketonen mit Trialkylphosphinen untersuchten D. J. Burton, F. E. Herkes und K. J. Klabunde. Hierbei werden in siedendem n-Hexan (20 Std.) unter Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs des Ketons durch eine Alkylen-Gruppe Trifluormethylolefine gebildet. Octa-

nal, Benzaldehyd oder Acetophenon reagieren unter diesen Bedingungen nicht. In den Trifluormethylketonen ist der elektrophile Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffs durch die elektronenentziehende Wirkung der CF₃-C-Gruppe erhöht. Triphenylphosphin reagiert nicht.



Die Reaktion ist das erste Beispiel einer Olefinierung bei der Umsetzung zwischen einem Keton und einem Trialkylphosphin (Ausbeute mit R = C₆H₅: 43%; R = p-CH₃–C₆H₄: 64%). / J. Amer. chem. Soc. 88, 5042 (1966) / –Ma. [Rd 639]

Über den Edman-Abbau von Peptiden, die an Träger gebunden sind, berichtet R. A. Laursen. Das am N-terminalen Ende mit Methylisothiocyanat geschützte Peptid wird in Dimethylformamid mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol aktiviert, mit einem substituierten Polystyrol-Träger gekoppelt und mit Trifluor-