

FERDINAND BOHLMANN, WALTHER VON KAP-HERR,  
CHRISTEL RYBAK und JOACHIM REPLINGER

## Polyacetylenverbindungen, LXXIX<sup>1)</sup>

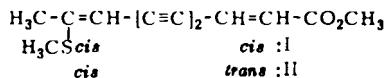
## Synthese und Biogenese von *Anthemis*-thioäthern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität  
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 11. Dezember 1964)

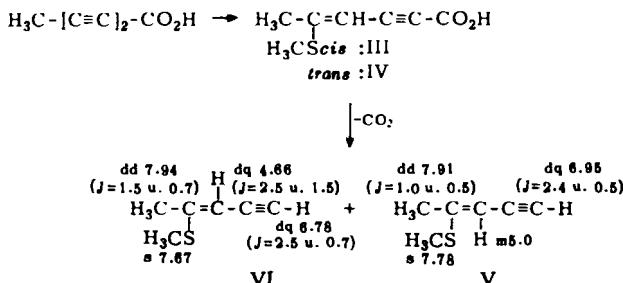
Es wird der Aufbau von vier isomeren Thioenoläthern beschrieben, von denen zwei natürlich vorkommen. Die Konfigurationen werden durch die Synthesen und eine eingehende Analyse der NMR-Spektren endgültig sichergestellt. Durch Verfütterung von <sup>14</sup>C-markiertem Dehydromatricariaester kann gezeigt werden, daß der aus *Anthemis tinctoria* L. isolierte Thioäther biogenetisch aus diesem weitverbreiteten Ester gebildet wird. Die Biogenese eines weiteren Thioäthers wird ebenfalls geklärt.

Aus verschiedenen *Anthemis*-Arten haben wir den Thioäther I<sup>2)</sup> sowie das *cis-trans*-Isomere II<sup>1)</sup> isoliert.



Obwohl die Strukturen weitgehend gesichert waren, schien eine Bestätigung durch Synthesen aller Isomeren wünschenswert.

Ausgehend von Hexadiin-(2,4)-säure erhält man durch Methylmercaptan-Anlagerung die isomeren Säuren III und IV, die als Gemisch decarboxyliert werden<sup>3)</sup>. Die erhaltenen Thioäther V und VI lassen sich durch sorgfältige Chromatographie



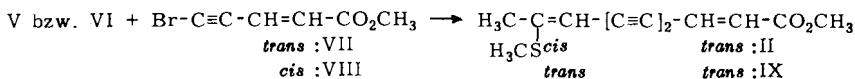
<sup>1)</sup> LXXXVIII. Mitteil.: F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE, C. ARNDT und S. KOHN, Chem. Ber. 98, 1616 [1965].

<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **96**, 1485 [1963]. Die Konfiguration der Thioenoläthergruppierung in I wurde früher unrichtig als *trans*- angegeben.

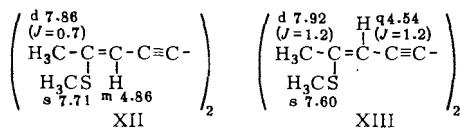
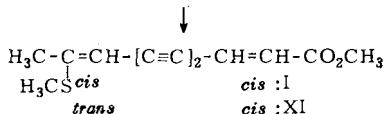
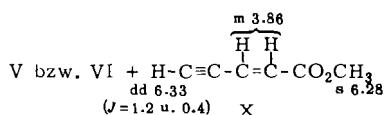
<sup>3)</sup> F. BOHLMANN, W. SUCROW und J. QUECK, Chem. Ber. 97, 2586 [1964].

trennen. Sowohl die IR- als auch die NMR-Spektren<sup>4)</sup> der beiden Isomeren unterscheiden sich deutlich und erlauben eine eindeutige Konfigurationszuordnung. Wie schon früher festgestellt, liegt auch im *cis*-Isomeren V das Signal für das olefinische Proton bei höheren Feldstärken als beim *trans*-Isomeren.

Auch die UV-Spektren stehen im Einklang mit dieser Zuordnung. Wie zu erwarten, ist die Resonanz des Enin-Chromophors mit den einsamen Elektronen am Schwefel in V stärker ausgeprägt als in VI. Entsprechend ist die Extinktion des UV-Maximums bei V höher. Die Umsetzung von V bzw. VI mit *trans*-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester (VII) nach der Methode von W. CHODKIEWICZ<sup>5)</sup> ergibt in guter Ausbeute die beiden Isomeren II bzw. IX.



Zur Darstellung der beiden fehlenden Isomeren mußte zunächst der *cis*-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester (VIII) zugänglich gemacht werden. Alle bisherigen Versuche, *cis*-Penteninsäureester darzustellen, sind fehlgeschlagen<sup>6)</sup>. Zur Synthese von entsprechenden *cis*-Estern wurde daher stets der Umweg über die Umsetzung mit *cis*-Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) gewählt und anschließend zur Säure oxydiert. Die Umsetzung von V und VI mit dem Tetrahydropyranyläther des *cis*-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-ols-(1) ergibt zwar den gewünschten *cis*-Alkohol, jedoch erfolgt in diesem Falle bei der Oxydation Isomerisierung der 2.3-*cis*-Doppelbindung. Wir haben uns daher erneut der direkten Darstellung des *cis*-Esters zugewandt. Es zeigt sich, daß *trans*-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester (VII) durch UV-Bestrahlung zur *cis*-Verbindung VIII isomerisiert wird. Jedoch tritt bei der Umsetzung mit V bzw. VI wiederum Isomerisierung der 2.3-*cis*-Doppelbindung ein, offensichtlich bedingt durch das notwendige stark basische Reaktionsmedium. Schließlich führt die Umsetzung von V bzw. VI in Pyridin mit Kupfer(II)-acetat mit *cis*-Penten-(2)-in-(4)-säure-methylester



<sup>4)</sup> Die NMR-Spektren wurden im Varian HR 100 oder A 60 in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als innerem Standard vermessen. Die gefundenen Signale sind in die Formeln eingesetzt, in Klammern sind die Kopplungskonstanten in Hertz angegeben.

<sup>5)</sup> Ann. Chimie 1957, 819.

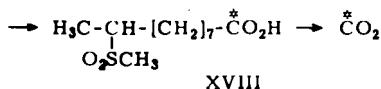
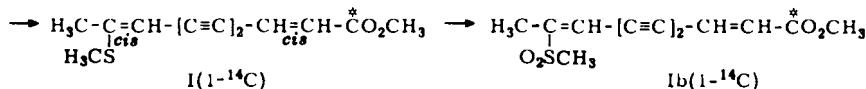
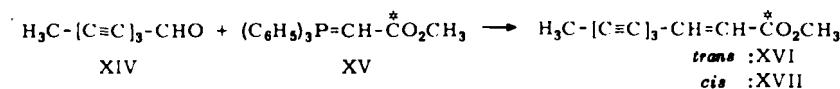
<sup>6)</sup> J. BELL, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1958, 1313.

(X), der ebenfalls durch UV-Isomerisierung erhältlich ist, zum Erfolg, und man erhält ein Gemisch der gewünschten Ester I bzw. XI mit den symmetrischen Umsetzungsprodukten XII bzw. XIII.

Durch sorgfältige Chromatographie lassen sich die Reaktionsprodukte trennen. Der erhaltene *cis,cis*-Ester I ist identisch mit dem Naturstoff.

Um die Gesetzmäßigkeit der NMR-Spektren eindeutig interpretieren zu können, haben wir von den vier isomeren Thioäthern auch die Sulfone dargestellt. Das Sulfon von II ist identisch mit dem aus natürlichem Material erhaltenen<sup>1)</sup>. Die NMR-Signale der Thioäther und der zugehörigen Sulfone sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Konfiguration der 2.3-Doppelbindung ergibt sich sofort aus der Kopplungskonstanten. Die Konfiguration der 8.9-Doppelbindung ist sowohl in den Thioäthern als auch in den Sulfonen klar zuzuordnen. In den Thienoläthern liegt das Signal des zur  $\text{SCH}_3$ -Gruppe *cis*-ständigen Protons stets bei höheren Feldstärken als das des *trans*-ständigen Protons, während bei den entsprechenden Enoläthern genau das Umgekehrte beobachtet wurde<sup>7)</sup>. In den Sulfonen wird, bedingt durch Wechselwirkung der  $\text{SO}_2$ -Gruppe mit einem *cis*-ständigen Proton, das entsprechende Signal sehr viel stärker zu niederen Feldstärken verschoben als bei *trans*-ständigen Wasserstoffen. Die Signale der  $\text{SO}_2 - \text{CH}_3$ -Gruppen werden dagegen in den *cis*-Isomeren zu höheren Feldstärken verschoben, bedingt durch die nur hier mögliche Wirkung der Anisotropie der Dreifachbindungen.

Zur Überprüfung der naheliegenden Vermutung, daß die Thioäther biogenetisch durch Methylmercaptan-Anlagerung an Dehydromatricariaester entstehen, haben wir *trans*-[ $1-^{14}\text{C}$ ]Dehydromatricariaester an *Anthemis tinctoria* L. verfüttert. In Vorversuchen war bereits geklärt, daß der *trans*-Ester in der Pflanze schnell zur *cis*-Verbindung isomerisiert wird, so daß der leichter zugängliche *trans*-Ester aufgebaut wurde. Ausgehend von Octatriin-(2.4.6)-al-(1) (XIV) erhält man durch WITTIG-Reaktion mit dem Ylen XV aus dem Phosphoniumsalz von [ $1-^{14}\text{C}$ ]Bromessigsäure-methylester in guter Ausbeute den  $^{14}\text{C}$ -markierten Ester XVI. Nach Verfütterung des Esters erhält man aus dem Wurzelextrakt den Thioäther I ( $1-^{14}\text{C}$ ), der als Sulfon Ib ( $1-^{14}\text{C}$ ) gereinigt wird. Ib ( $1-^{14}\text{C}$ ) zeigt eine Aktivität von  $5.17 \cdot 10^4$  ipm/mMol. Nach katalytischer Hydrierung wird der erhaltene gesättigte Sulfonester zu XVIII verseift und dieses nach SCHMIDT abgebaut.



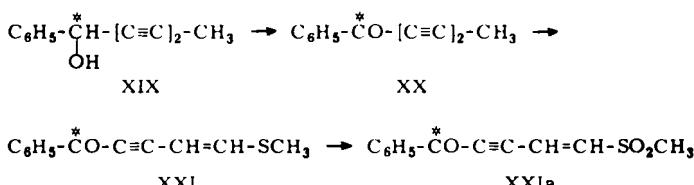
<sup>7)</sup> F. BOHLMANN, C. ARNDT und J. STARNICK, *Tetrahedron Letters* [London] 1963, 1605.

Zugeordnete NMR-Signale der isomeren Thioäther und Sulfone  
 $\text{A} \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}-[\text{C}\equiv\text{Cl}_2-\text{CH}\equiv\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$   
 $\text{B} \text{H}_3\text{C}-\overset{\Delta^{3.9}}{\underset{\text{F}}{\text{X}}} \text{C}$   
 $\text{D} \Delta^{2.3} \text{E}$

	$\Delta 8.9$	$\Delta 2.3$	A	B	C	D	E	F
<b>a) <math>X = S</math></b>								
I	cis	cis	d 7.78 ( $J = 0.7$ Hz)	s 7.60	m 4.82		ABq 3.87	
II	cis	trans	d 7.83 ( $J = 1.1$ Hz)	s 7.70	m 4.84	dd 3.22 ( $J = 15; 1.1$ Hz)	d 3.77 ( $J = 15$ Hz)	s 6.28
XI	trans	cis	d 7.81 ( $J = 1.3$ Hz)	s 7.51	dq 4.60 ( $J = 1.3; 0.8$ Hz)	dd 3.92 ( $J = 11; 0.8$ Hz)	d 3.99 ( $J = 11$ Hz)	s 6.26
IX	trans	trans	d 7.93 ( $J = 1.5$ Hz)	s 7.61	dq 4.46 ( $J = 1.5; 1.1$ Hz)	dd 3.16 ( $J = 15; 1.1$ Hz)	d 3.68 ( $J = 15$ Hz)	s 6.28
<b>b) <math>X = SO_2</math></b>								
Ib	cis	cis	d 7.74 ( $J = 1.2$ Hz)	s 7.07	m 3.30		ABq 3.70	s 6.20
IIb	cis	trans	d 7.73 ( $J = 1.4$ Hz)	s 7.08	dq 3.28 ( $J = 1.4; 0.7$ Hz)	dd 3.13 ( $J = 16; 0.7$ Hz)	d 3.58 ( $J = 16$ Hz)	s 6.19
XIb	trans	cis	d 7.78 ( $J = 1.5$ Hz)	s 6.90	m 3.78		m 3.78	s 6.21
IXb	trans	trans	d 7.75 ( $J = 1.7$ Hz)	s 6.90	dq 3.70 ( $J = 1.7; 1.2$ Hz)	dd 3.12 ( $J = 16; 1.2$ Hz)	d 3.52 ( $J = 16$ Hz)	s 6.22

Das erhaltene Kohlendioxyd zeigt 94% der im Sulfon gefundenen Aktivität, so daß damit sichergestellt ist, daß XVI nach Isomerisierung zu XVII direkt durch Methylmercaptan-Anlagerung in I übergeführt wird.

Ein anderer Thioäther (XXI), dessen Bildung aus Benzoyldiacetylen bereits gezeigt werden konnte<sup>8)</sup>, wird über Benzoylmethyldiacetylen gebildet. Durch Umsetzung von markiertem Benzaldehyd mit Lithium-methyldiacetylen erhält man das Carbinol XIX, das nach Mangandioxyd-Oxydation das Keton XX ergibt. Die Verfütterung von XX an *Chrysanthemum segetum* L. ergibt nach Aufarbeitung des Wurzelextraktes den Thioäther XXI, der als Sulfon (XXIa) gereinigt wird. Das  $5.96 \cdot 10^4$  ipm/mMol Aktivität aufweisende Sulfon XXIa wurde oxydativ zu Benzoësäure abgebaut, die 70% der gefundenen Aktivität enthält. Damit ist gezeigt, daß biogenetisch das Keton XX (Capillin) unter Eliminierung der Methylgruppe und Methylmercaptan-Anlagerung in XXI übergeht.



Dem ERP-SONDERVERMÖGEN, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Förderung der Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther und die IR-Spektren im Beckman IR 4 und IR 9 in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CHCl}_3$  gemessen. Für die Chromatographie verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II). Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen sind die des Luftbades. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS. Die Aktivitätsbestimmungen, die im Gaszählrohr mit einem Zählgerät der Firma Prof. Berthold ausgeführt wurden, verdanken wir Herrn G. BIESHALSKI.

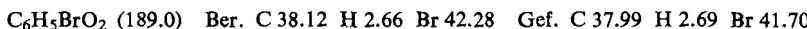
*cis- und trans-4-Methylmercapto-penten-(3)-in-(1) (V und VI):* 1.22 g *Hexadiin-(2,4)-säure* wurden in 30 ccm Dimethylsulfoxid mit 1.3 g *Natriummethylmercaptid* in 50 ccm Dimethylsulfoxid versetzt. Nach 10 Min. fügte man Wasser und verd. Schwefelsäure zu. Die wäßr. Phase wurde ausgeäthert, die Ätherphase mit gesätt.  $\text{KCl}$ -Lösung gewaschen und getrocknet. Die nach Verdampfen des Äthers i. Vak. zurückbleibende rohe *5-Methylmercapto-hexen-(4)-in-(2)-säure-(1)* (III + IV) wurde in 50 ccm Aceton unter starkem Rühren mit 4 g *Kupfertetramminsulfat* bei ca. 60° Wasserbadtemp. decarboxyliert. Nach 10 Min. war die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung beendet. Man goß in Wasser und extrahierte mit Äther. Die Ätherphase wurde neutral gewaschen, getrocknet und über eine Einstichkolonne mit aufgesetztem Dephlegmator eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert, Sdp.<sub>12</sub> 70°. Ausb. 500 mg (40%) V und VI. Das Gemisch wurde an 250 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther (25–35°) chromatographiert. Das Lösungsmittel der einzelnen Fraktionen (je 25 ccm) verdampfte man vorsichtig über eine kleine Einstichkolonne und prüfte den Rückstand UV-spektroskopisch und dünn-schichtchromatographisch. Einheitliche Fraktionen wurden vereinigt und destilliert.

<sup>8)</sup> F. BOHLMANN, U. HINZ, A. SEYERBLICH und J. REPLLINGER, Chem. Ber. 97, 809 [1964].

*cis-4-Methylmercapto-penten-(3)-in-(1) (V):*  $\lambda_{\max} = 264 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 15000$ ); IR-Spektrum:  $\equiv \text{CH} 3320$ ;  $-\text{C} \equiv \text{C}- 2115, 2090$ ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}- 1590, 1135/\text{cm}$ . Sdp.<sub>12</sub> 70–75°.

*trans-4-Methylmercapto-penten-(3)-in-(1) (VI):*  $\lambda_{\max} = 273.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 12700$ ); IR-Spektrum:  $\equiv \text{CH} 3320$ ;  $-\text{C} \equiv \text{C}- 2120, 2090$ ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}- 1585, 1135/\text{cm}$ . Sdp.<sub>12</sub> 70–75°.

*trans- und cis-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester (VII und VIII):* 760 mg *trans-Penten-(2)-in-(4)-säure-methylester*<sup>9)</sup> wurden in 20 ccm Äther mit 3.5 ccm einer *Hypobromit*-Lösung (1 ccm Brom, 2.8 g KOH, 5 ccm Wasser und 12 g Eis) 20 Min. stark geschüttelt. Die Ätherphase wurde neutral gewaschen und getrocknet, der Äther i. Vak. verdampft. Es hinterblieben 610 mg (50%) *trans-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester* (VII), farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 54°.  $\lambda_{\max} = 257 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 17870$ ); IR-Spektrum:  $-\text{C} \equiv \text{C}- 2225, 2170$ ;  $-\text{CO}_2\text{R} 1740$ ; *trans*  $-\text{CH}=\text{CH}- 1625, 965/\text{cm}$ .



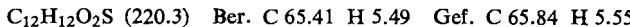
500 mg VII wurden in 150 ccm Äther unter Zusatz von 0.5 mg Jod 2 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Nach Verdampfen des Äthers chromatographierte man an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Petroläther als Elutionsmittel. Man erhielt 200 mg *cis-5-Brom-penten-(2)-in-(4)-säure-methylester* (VIII). Schmp. 34–35° (aus Methanol).  $\lambda_{\max} = 258.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 15200$ ); NMR: s 3.95 (2), s 6.30 (3); IR-Spektrum:  $-\text{C} \equiv \text{C}- 2200$ ;  $-\text{CO}_2\text{R} 1730$ ;  $-\text{CH}=\text{CH}- 1620/\text{cm}$ .

*Darstellung der isomeren Thioäther II und IX:* Jeweils 2 mMol V bzw. VI wurden in 20 ccm Methanol und 5 ccm Dimethylformamid mit 25 mg Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 mg Hydroxylamin·HCl und 0.3 ccm 50-proz. Äthylamin versetzt. Zu der Mischung tropfte man bei 30° 2 mMol VII in 20 ccm Methanol. Nach 1 stdg. Rühren versetzte man mit Wasser, nahm in Äther auf und chromatographierte den Eindampfrückstand. Ausb. an II bzw. IX 40–60%.

*cis-Penten-(2)-in-(4)-säure-methylester (X):* 1.5 g *trans-Penten-(2)-in-(4)-säure-methylester*<sup>9)</sup> wurden in 800 ccm Äther unter Zusatz von 3 mg Jod 2 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand im präparativen Gaschromatographen (Beckman Megachrom, Apiezonsäule 6 Fuß; 80°; 15 psi) getrennt. Ausb. 400 mg (27%) X, Sdp.<sub>12</sub> 55–60°,  $\lambda_{\max} = 242 \text{ m}\mu$ ; IR-Spektrum:  $\equiv \text{CH} 3300$ ;  $-\text{C} \equiv \text{C}- 2120$ ;  $-\text{CO}_2\text{R} 1745$ ;  $-\text{CH}=\text{CH}- 1625/\text{cm}$ .

*Darstellung der isomeren Thioäther I und XI:* 112 mg V bzw. VI und 110 mg X wurden in 56 ccm Methanol mit 44 ccm einer Lösung von 4.15 g *Kupfer(II)-acetat* in 50 ccm Wasser und 50 ccm Pyridin versetzt. Man rührte 3 Stdn. bei Raumtemp. und erwärme 2 Stdn. auf ca. 45°. Dann wurde in Wasser gegossen und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die wäßr. Phase wurde mit Äther extrahiert und nach Neutralwaschen und Trocknen i. Vak. eingedampft. Bei der Chromatographie des Rückstandes erhielt man mit Petroläther XII bzw. XIII, mit Petroläther/2% Äther I bzw. XI und schließlich mit Petroläther/4% Äther *Decadien-(2.8)-diin-(4.6)-disäure-(1.10)-dimethylester*<sup>9)</sup>.

*cis,cis-9-Methylmercapto-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-säure-methylester (I):* Schmp. 40.5° (aus Äther/Petroläther).  $\lambda_{\max} = 356, 339, 312, 288, 259 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 17400, 16300, 16700, 18800, 14800$ ); IR-Spektrum:  $-\text{C} \equiv \text{C}- 2200$ ;  $-\text{CO}_2\text{R} 1740, 1725$ ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}- 1580$ ;  $-\text{CH}=\text{CH}- 1620/\text{cm}$ .



*cis,trans-9-Methylmercapto-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-säure-methylester (II):* Schmp. 75° (aus Äther/Petroläther).  $\lambda_{\max} = 355, 327, 306, 289, 260 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 18700, 16800, 18100, 19500, 14300$ ); IR-Spektrum:  $-\text{C} \equiv \text{C}- 2200$ ;  $-\text{CO}_2\text{R} 1730$ ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}- 1580$ ; *trans*  $-\text{CH}=\text{CH}- 1620, 957/\text{cm}$ .

<sup>9)</sup> J. HEILBRON, E. R. H. JONES und F. SONDHEIMER, J. chem. Soc. [London] 1947, 1586.

*trans.trans-9-Methylmercapto-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-säure-methylester (IX)*: Schmp. 43° (aus Äther/Petroläther).  $\lambda_{\max} = 357, 329, 308, 291, 269 \text{ m}\mu (\epsilon = 14900, 13600, 14800, 15600, 13000)$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$  1580;  $-\text{trans}-\text{CH}=\text{CH}-$  1620, 958/cm.

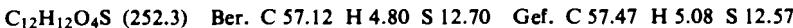
*trans.cis-9-Methylmercapto-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-säure-methylester (XI)*: Schmp. 41° (aus Äther/Petroläther).  $\lambda_{\max} = 363, 342, 292, 256 \text{ m}\mu (\epsilon = 12600, 11900, 13900, 12300)$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1740, 1725;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  1605;  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$  1580/cm.



*Darstellung der Sulfone von I, II, IX und XI (Ib, IIb, IXb und XIb)*: Jeweils ca. 0.25 mMol der Thioäther I, II, IX und XI wurden in 5 ccm absol. Äther mit 0.5 mMol *Monoperphthal-säure* in Äther versetzt. Man erwärme 30 Min. auf dem Wasserbad, neutralisierte, trocknete die Ätherlösung und erhielt nach Verdampfen des Äthers i. Vak. die entsprechenden Sulfone, die aus Methanol/Äther umkristallisiert wurden.

*Sulfon von I (Ib)*: Schmp. 89.5° (Lit. 2): 88°,  $\lambda_{\max} = 337, 314, 294, 265, 253 \text{ m}\mu (\epsilon = 21400, 23200, 15500, 30400, 30000)$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2140;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$  1620;  $-\text{SO}_2-$  1325/cm.

*Sulfon von II (IIb)*: Schmp. 119° (Lit. 1): 119–120°,  $\lambda_{\max} = 334.5, 313, 293, 264, 252 \text{ m}\mu (\epsilon = 28600, 30000, 18200, 29400, 29600)$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$  1625, 962;  $-\text{SO}_2-$  1330/cm.



*Sulfon von IX (IXb)*: Schmp. 101°,  $\lambda_{\max} = 337, 314, 294, 266, 255 \text{ m}\mu (\epsilon = 28200, 29800, 18600, 29000, 28300)$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2190;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$  1630, 1610, 958;  $-\text{SO}_2-$  1335/cm.

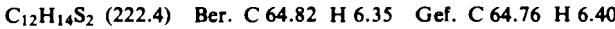


*Sulfon von XI (XIb)*: Schmp. 129.5°,  $\lambda_{\max} = 339.5, 316, 296.5, 268, 256.5 \text{ m}\mu (\epsilon = 19500, 20600, 13300, 25200, 24000)$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2140;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$  1625;  $-\text{SO}_2-$  1325/cm.

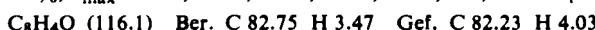
*cis.cis-2.9-Bis-methylmercapto-decadien-(2.8)-diin-(4.6) (XII)*: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 92°.  $\lambda_{\max} = 360.5, 337, 320, 293.5 \text{ m}\mu (\epsilon = 27100, 31400, 27500, 25000)$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200, 2130;  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$  1580, 1130/cm.



*trans.trans-2.9-Bis-methylmercapto-decadien-(2.8)-diin-(4.6) (XIII)*: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 80°.  $\lambda_{\max} = 367.5, 343.5, 322, 301 \text{ m}\mu (\epsilon = 16700, 19800, 18000, 16900)$ ; IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200, 2130;  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}=\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$  1580, 1135/cm.



*Octatrien-(2.4.6)-al-(I) (XIV)*: 1 mMol *Brompropargylaldehyd-diäthylacetal* in 10 ccm Methanol tropfte man zu 1 mMol *Methyldiacetylen* in 10 ccm Methanol, dem 20 mg  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 20 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 0.15 ccm 50-proz. Äthylamin zugesetzt waren. Nach 30 Min. wurde aufgearbeitet und das erhaltene Acetal chromatographisch gereinigt. Zur Spaltung schüttelte man in Petroläther/Eisessig (10:1) mit 10n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 Min. unter Stickstoff. Der erhaltene Aldehyd XIV kristallisierte aus Petroläther und polymerisierte beim Erhitzen. Ausb. 30%,  $\lambda_{\max} = 337, 314.5, 295.5, 278.5, 263.5, 233, 226.5 \text{ m}\mu$ .



[ $I\text{-}^{14}\text{C}$ ]Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen (*XV*): [ $I\text{-}^{14}\text{C}$ ]Bromessigsäure-methyl-ester (1 mMol) wurde mit überschüss. Triphenylphosphin in absol. Äther umgesetzt. Nach 5 Tagen isolierte man das ausgefallene Salz, löste in Wasser und fällte mit verd. Natronlauge das *Ylen*, Ausb. 60%, Schmp. 162°.

[ $I\text{-}^{14}\text{C}$ ]Dehydromatricariaester (*XVI*): 0.5 mMol *XV* in 10 ccm Benzol versetzte man mit 0.7 mMol *XIV* in 5 ccm Benzol und rührte 12 Stdn. bei 20°. Nach Aufarbeitung chromatographierte man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und eluierte mit Petroläther/2% Äther *XVI*, Ausb. 50%, Schmp. 105°, Aktivität  $4.5 \cdot 10^8$  ipm/mMol.

Fütterung von *Anthemis tinctoria L.* mit *XVI*: 25 mg *XVI* in 1 ccm Baumwollsaatöl emulierte man unter Zusatz von 1 g Nitto-Ester<sup>10)</sup> in 2 l Wasser und beließ in dieser Emulsion intakte Pflanzen für 38 Stdn. Die zerkleinerten Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther und chromatographierte den Extrakt. Mit Petroläther/2% Äther eluierte man den Thioäther *I* ( $I\text{-}^{14}\text{C}$ ), der zur Reinigung in das *Sulfon Ib* ( $I\text{-}^{14}\text{C}$ ) übergeführt wurde. Ausb. 5.85 mg, Schmp. 89°, Aktivität  $5.17 \cdot 10^4$  ipm/mMol.

Abbau von *Ib* ( $I\text{-}^{14}\text{C}$ ): 5.85 mg *Ib* ( $I\text{-}^{14}\text{C}$ ) verdünnte man mit 51 mg inaktivem Material und hydrierte in Methanol mit  $\text{PtO}_2$ . Das *Hydrierungsprodukt* verseifte man mit 10-proz. methanol. *Kalilauge* auf dem Wasserbad. Die erhaltene 9-Methansulfonyl-caprinsäure *XVIII* destillierte man im Kugelrohr, Sdp.<sub>0.02</sub> 210–220°, Ausb. 51 mg (91%). Aktivität 4810 ipm/mMol. 51 mg *XVIII* in 5 ccm Chloroform und 1 ccm konz. *Schwefelsäure* wurden mit 1 ccm 3.5-proz. *Stickstoffwasserstoffsäure* 2 Stdn. bei 40° gerührt. Das gebildete  $\text{CO}_2$  wurde als Bariumcarbonat isoliert. Aktivität 4500 ipm/mMol. Das ebenfalls isolierte *Amin* zeigte praktisch keine Aktivität (193 ipm/mMol).

[ $6\text{-}^{14}\text{C}$ ]Capillin (*XX*): 1.3 mMol [ $I\text{-}^{14}\text{C}$ ]Benzaldehyd wurden in flüss. Ammoniak mit 2 mMol Lithium-methyldiacetylen umgesetzt. Das erhaltene *Carbinol XIX* wurde in Äther mit 1 g *Mangandioxyd* gerührt. Nach Chromatographie des Reaktionsproduktes erhielt man 75 mg *XX*. Schmp. 80°, Gesamtaktivität  $3.03 \cdot 10^7$  ipm.

Fütterung von *Chrysanthemum segetum L.*: In eine Emulsion von 75 mg *XX* in 1 ccm Baumwollsaatöl in 500 ccm Wasser stellte man für 24 Stdn. intakte Pflanzen. Die zerkleinerten Wurzeln (122 g) extrahierte man zweimal mit Äther und isolierte nach Chromatographie 4.4 mg *XXI*. Nach Zusatz von 46 mg inaktivem *XXI* überführte man mit *Monoperphthal-säure* in das *Sulfon* (*XXIa*). Aktivität  $5.96 \cdot 10^4$  ipm/mMol. 7 mg *XXIa* wurden mit 0.6 ccm 20-proz. Natronlauge und 64 mg *Kaliumpermanganat* in 3 ccm Wasser  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf 120° erwärmt. Die nach Ansäuern erhaltene *Benzoesäure* reinigte man durch Sublimation. Gefundene Aktivität:  $4.1 \cdot 10^4$  ipm/mMol. [564/64]

10) Emulgator aus gemischtem Fettsäureester der Saccharose.