

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

Polyacetylenverbindungen, LXXIX¹⁾

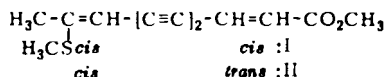
Synthese und Biogenese von *Anthemis*-thioäthern

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

(Eingegangen am 11. Dezember 1964)

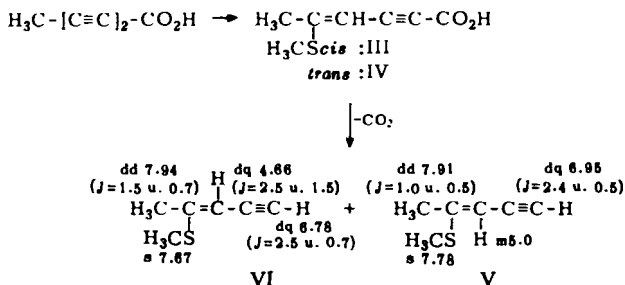
Es wird der Aufbau von vier isomeren Thioenoläthern beschrieben, von denen zwei natürlich vorkommen. Die Konfigurationen werden durch die Synthesen und eine eingehende Analyse der NMR-Spektren endgültig sichergestellt. Durch Verfütterung von ¹⁴C-markiertem Dehydromatricariaester kann gezeigt werden, 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 I²⁾ sowie das *cis-trans*-Isomere II¹⁾ 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 werden³⁾. Die erhaltenen Thioäther V und VI lassen sich durch sorgfältige Chromatographie



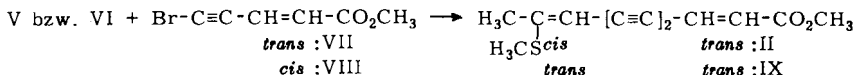
¹⁾ LXXVIII. Mitteil.: F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE, C. ARNDT und S. KÖHN, Chem. Ber. **98**, 1616 [1965].

²⁾ 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.

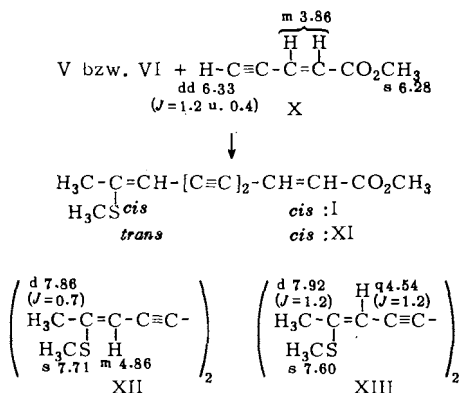
³⁾ F. BOHLMANN, W. SUCROW und I. QUECK, Chem. Ber. **97**, 2586 [1964].

trennen. Sowohl die IR- als auch die NMR-Spektren⁴⁾ 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. CHODKIEWICZ⁵⁾ 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 fehlgeschlagen⁶⁾. Zur Synthese von entsprechenden *cis*-Ethern 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



⁴⁾ Die NMR-Spektren wurden im Varian HR 100 oder A 60 in CCl₄ oder CDCl₃ mit TMS als innerem Standard vermessen. Die gefundenen Signale sind in die Formeln eingesetzt, in Klammern sind die Kopplungskonstanten in Hertz angegeben.

⁵⁾ Ann. Chimie 1957, 819.

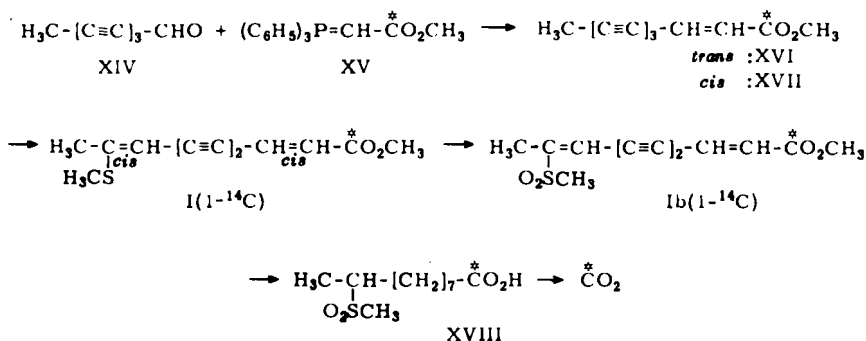
⁶⁾ J. BELL, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1958, 1313.

(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.

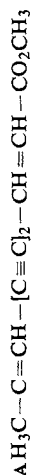
Um die Gesetzmäßigkeit der NMR-Spektren eindeutig interpretieren zu können, haben wir von den vier isomeren Thioäthern auch die Sulfone dargestellt. Das Sulfon von II ist identisch mit dem aus natürlichem Material erhaltenen⁷⁾. Die NMR-Signale der Thioäther und der zugehörigen Sulfone sind in der Tabelle 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 Thioenoläthern liegt das Signal des zur SCH₃-Gruppe *cis*-ständigen Protons stets bei höheren Feldstärken als das des *trans*-ständigen Protons, während bei den entsprechenden Enoläthern genau das Umgekehrte beobachtet wurde⁷⁾. In den Sulfonen wird, bedingt durch Wechselwirkung der SO₂-Gruppe mit einem *cis*-ständigen Proton, das entsprechende Signal sehr viel stärker zu niederen Feldstärken verschoben als bei *trans*-ständigen Wasserstoffen. Die Signale der SO₂-CH₃-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*-[1-¹⁴C]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 [1-¹⁴C]Bromessigsäure-methylester in guter Ausbeute den ¹⁴C-markierten Ester XVI. Nach Verfütterung des Esters erhält man aus dem Wurzelextrakt den Thioäther I (1-¹⁴C), der als Sulfon Ib (1-¹⁴C) gereinigt wird. Ib (1-¹⁴C) 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.



⁷⁾ F. BOHLMANN, C. ARNDT und J. STARNICK, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1605.

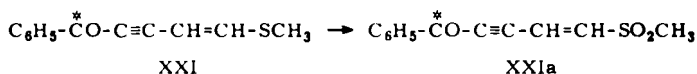
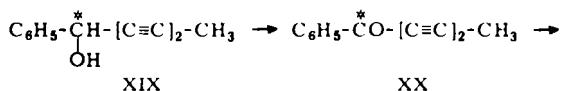
Zugeordnete NMR-Signale der isomeren Thioäther und Sulfone



	$\Delta^{8,9}$	$\Delta^{2,3}$	A	B	C	D	E	F
a) $X = S$								
I	cis	cis	d 7.78 ($J = 0.7$ Hz)	s 7.60	m 4.82	ABq 3.87		s 6.25
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) $X = \text{SO}_2$								
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 konnte⁸⁾, 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 Benzoesäure 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 CCl_4 oder CHCl_3 gemessen. Für die Chromatographie verwandte man Al_2O_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 Dimethylsulfoxyd mit 1.3 g Natriummethylmercaptid in 50 ccm Dimethylsulfoxyd versetzt. Nach 10 Min. fügte man Wasser und verd. Schwefelsäure zu. Die wäbr. Phase wurde ausgeäthert, die Ätherphase mit gesätt. KCl-Lösung gewaschen und getrocknet. Die nach Verdampfen des Äthers i. Vak. zurückbleibende rohe 5-Methylmercaptohexen-(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 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.₁₂ 70°. Ausb. 500 mg (40%) V und VI. Das Gemisch wurde an 250 g Al_2O_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.

⁸⁾ F. BOHLMANN, U. HINZ, A. SEYERBLICH und J. REPPLINGER, 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; $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}=\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-$ 1590, 1135/cm. Sdp.₁₂ 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; $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}=\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-$ 1585, 1135/cm. Sdp.₁₂ 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*⁹⁾ 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/cm.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_2$ (189.0) Ber. C 38.12 H 2.66 Br 42.28 Gef. C 37.99 H 2.69 Br 41.70

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_2O_3 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/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_2Cl_2 , 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*⁹⁾ 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, Apiezonssäule 6 Fuß; 80°; 15 psi) getrennt. Ausb. 400 mg (27%) X, Sdp.₁₂ 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/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 erwärmte 2 Stdn. auf ca. 45°. Dann wurde in Wasser gegossen und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die wäbr. 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)-dimethylester⁹⁾.

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; $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}=\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-$ 1580; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.3) Ber. C 65.41 H 5.49 Gef. C 65.84 H 5.55

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; $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}=\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-$ 1580; *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1620, 957/cm.

⁹⁾ 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; $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-$ 1580; *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; $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-$ 1580/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.3) Ber. C 65.41 H 5.49 Gef. C 65.50 H 5.67

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 *Monoperphthalsäure* in Äther versetzt. Man erwärmte 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; CO_2R 1730; $-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-$ 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; $-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-$ 1625, 962; $-\text{SO}_2-$ 1330/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (252.3) Ber. C 57.12 H 4.80 S 12.70 Gef. C 57.47 H 5.08 S 12.57

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; $-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-$ 1630, 1610, 958; $-\text{SO}_2-$ 1335/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (252.3) Ber. C 57.12 H 4.80 S 12.70 Gef. C 57.34 H 4.96 S 12.63

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; $-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-$ 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; $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-$ 1580, 1130/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (222.4) Ber. C 64.82 H 6.35 Gef. C 64.78 H 6.40

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; $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-$ 1580, 1135/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (222.4) Ber. C 64.82 H 6.35 Gef. C 64.76 H 6.40

Octatriin-(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 Cu_2Cl_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 10 n H_2SO_4 20 Min. unter Stickstoff. Der erhaltene *Aldehyd XIV* kristallisierte aus Petroläther und polymerisierte beim Erhitzen. Ausb. 30%, $\lambda_{\max} = 337, 314.5, 295.5, 278.5, 263.5, 233, 226.5 \text{ m}\mu$.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}$ (116.1) Ber. C 82.75 H 3.47 Gef. C 82.23 H 4.03

[1-¹⁴C]Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen (XV): [1-¹⁴C]Bromessigsäure-methylester (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°.

[1-¹⁴C]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 Al₂O₃ und eluierte mit Petroläther/2 % Äther XVI, Ausb. 50 %, Schmp. 105°, Aktivität 4.5 · 10⁸ ipm/mMol.

Fütterung von *Anthemis tinctoria* L. mit XVI: 25 mg XVI in 1 ccm Baumwollsaatöl emulgierte man unter Zusatz von 1 g Nitto-Ester¹⁰⁾ 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 (1-¹⁴C), der zur Reinigung in das Sulfon Ib (1-¹⁴C) übergeführt wurde. Ausb. 5.85 mg, Schmp. 89°, Aktivität 5.17 · 10⁴ ipm/mMol.

Abbau von Ib (1-¹⁴C): 5.85 mg Ib (1-¹⁴C) verdünnte man mit 51 mg inaktivem Material und hydrierte in Methanol mit PtO₂. Das Hydrierungsprodukt verseifte man mit 10-proz. methanol. Kalilauge auf dem Wasserbad. Die erhaltene 9-Methansulfonyl-caprinsäure XVIII destillierte man im Kugelrohr, Sdp._{0.02} 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 CO₂ wurde als Bariumcarbonat isoliert. Aktivität 4500 ipm/mMol. Das ebenfalls isolierte Amin zeigte praktisch keine Aktivität (193 ipm/mMol).

[6-¹⁴C]Capillin (XX): 1.3 mMol [1-¹⁴C]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 · 10⁷ 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 Monoperphthalsäure in das Sulfon (XXIa). Aktivität 5.96 · 10⁴ ipm/mMol. 7 mg XXIa wurden mit 0.6 ccm 20-proz. Natronlauge und 64 mg Kaliumpermanganat in 3 ccm Wasser 2 1/2 Stdn. auf 120° erwärmt. Die nach Ansäuern erhaltene Benzoesäure reinigte man durch Sublimation. Gefundene Aktivität: 4.1 · 10⁴ ipm/mMol. [564/64]

¹⁰⁾ Emulgator aus gemischtem Fettsäureester der Saccharose.