

Polyacetylenverbindungen, 222¹⁾

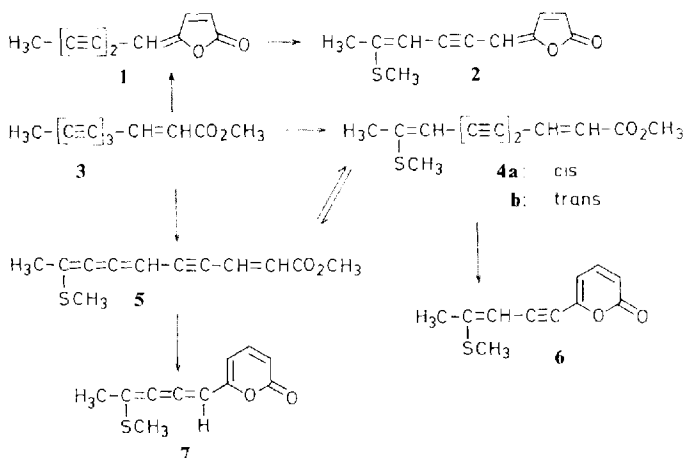
Notiz über die Biogenese des aus *Anthemis austriaca* Jacq. isolierten Kumulens

Ferdinand Bohlmann* und Paul-Dieter Hopf

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 8. August 1973

Der in der Tribus *Anthemideae* weitverbreitete Dehydromatricariaester (3) wird in der Gattung *Anthemis* in zahlreiche Schwefelverbindungen umgewandelt. So konnten wir schon früher zeigen, daß die Thioenoläther vom Typ 4 aus 3 gebildet werden^{2–4)}. Ebenso entsteht das Pyron 6 aus 3⁵⁾. Die Butenolide vom Typ 2 und das Pyron 7 dürften ebenfalls aus 3 entstehen. Dabei ist naheliegend, daß die Butenolide über 1 und die Pyrone aus 4 bzw. 5 gebildet werden:



Alle diese Verbindungen kommen in *Anthemis*-Arten vor⁶⁾. Wir haben daher 4 ³H-markiert synthetisiert und an *Anthemis austriaca* Jacq. verfüttert. Ausgehend von 8⁴⁾ erhält man durch Glaser-Kupplung mit 2-Propin-1-ol die chromatographisch trennbaren Alkohole 9 und 10. Die NMR-Daten erlauben eine eindeutige Zuordnung der Konfigurationen. 9 gibt mit Mangandioxid den Aldehyd 11, der mit dem ³H-markierten Phosphoran 12 das 2-*cis,trans*-Isomerengemisch 4a und 4b liefert:

¹⁾ 221. Mittcil.: F. Bohlmann und P.-D. Hopf, Chem. Ber. 106, 3621 (1973).

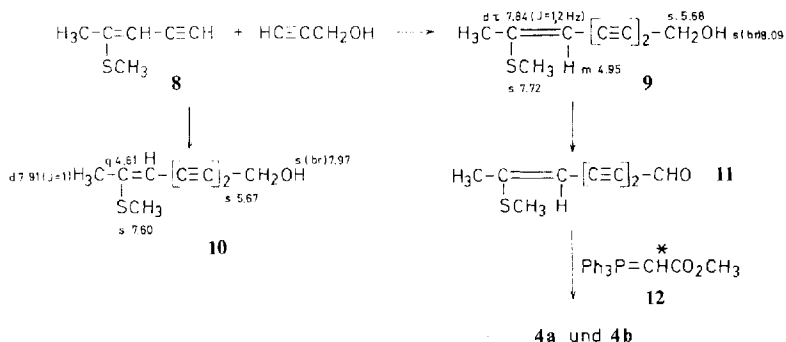
²⁾ F. Bohlmann und W. Skuballa, Chem. Ber. 103, 1886 (1970).

³⁾ F. Bohlmann und T. Burkhardt, Chem. Ber. 101, 861 (1968).

⁴⁾ F. Bohlmann, W. v. Kapherr, C. Rybak und J. Repplinger, Chem. Ber. 98, 1736 (1965).

⁵⁾ F. Bohlmann, H. C. Hummel und J. Laser, Chem. Ber. 101, 3562 (1968).

⁶⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.



Die Verfüterung von $[2\text{-}^3\text{H}]$ -**4a** und **-4b** ergibt einen 3,2proz. Einbau in das Kumulen **7**. Damit dürfte die eingangs diskutierte Biogenese gesichert sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 (τ -Werte, TMS als innerer Standard) und die Aktivitätsbestimmungen im Beckman-Szintillationszähler ausgeführt. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Äther/Petroläther (30–50°C)-Gemische (= Ä/PÄ) dienten als Laufmittel.

cis- und *trans*-7-Methylthio-6-octen-2,4-diin-1-ol (**9** und **10**): 160 mg 4-Methylthio-3-penten-1-in⁵⁾ und 850 mg 2-Propin-1-ol in 20 ml CH_3OH schüttelte man 2 h mit 365 mg Cu_2Cl_2 und 1.1 g Ammoniumchlorid in 12 ml Wasser (auf pH 5 eingestellt) in O_2 -Atmosphäre. Nach Einengen i. Vak. nahm man in Äther auf und trennte den Eindampfrückstand durch SC. Mit Ä/PÄ (1:2) eluierte man i. Verhältnis 1:1 in 38proz. Ausb. **9** und **10**.

9: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 45°C. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 305.5, 291, 237.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 23600, 22600, 10500$). — IR: OH 3625; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2235, 2140; $\text{C}=\text{C}-\text{SR}$ 1580 cm^{-1} .

10: Farblose Kristalle aus CCl_4 , Schmp. 50°C. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 310.5, 296, 234.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 15900, 13900, 5000$). — IR: OH 3620; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2230, 2140; $\text{C}=\text{C}-\text{SR}$ 1585 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OS}$ (166.2) Ber. C 65.02 H 6.07 S 19.28

9: Gef. C 64.74 H 6.08 S 18.98

10: Gef. C 64.91 H 5.93 S 18.75

$[2\text{-}^3\text{H}]$ -9-Methylthio-2,8-decadien-4,6-diinsäure-methylester (**4**): 90 mg **9** in 10 ml Äther rührte man 8 h mit 1.3 g MnO_2 . Den sehr instabilen Aldehyd **11** reinigte man durch SC (Ä/PÄ 1:10), Ausb. 45%.

39 mg **11** in 12 ml Benzol/ CH_3OH (1:1) rührte man 12 h bei 50°C mit 160 mg $[2\text{-}^3\text{H}]$ -**12**. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch SC (Ä/PÄ 1:4). Das erhaltene Δ^2 -*cis,trans*-Isomerengemisch von **4** zeigte ein NMR-Spektrum, das ein 1:3-Verhältnis erkennen ließ und mit den NMR-Daten von authent. **4a** und **4b** übereinstimmte. Spezif. Akt. $3.96 \cdot 10^7$ cpm/mmol.

Verfütterung von $[2\text{-}^3\text{H}]\text{-4}$ an *Anthemis austriaca* Jacq.: 12.5 mg $[2\text{-}^3\text{H}]\text{-4a}$ und **-4b** suspendierte man unter Zusatz von Saccharose-monostearat in 1000 ml Wasser und stellte für 48 h intakte Pflanzen ein. Die gewaschenen und zerkleinerten Wurzeln (98 g) extrahierte man dreimal mit Äther und trennte den erhaltenen Extrakt durch DC (Ä/PÄ 1:2). Man isolierte 1.5 mg **7**, das nach Verdünnen mit 13 mg inaktivem Material bis zur konstanten Aktivität kristallisiert wurde. Spezif. Akt. $1.23 \cdot 10^5$ cpm/mmol (Einbaurate $3.2\% \pm 0.2$).

[307/73]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1973 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 — Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 480. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 50. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 900440, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.