

Diss. Nr. 5157

Analogien und Unterschiede in der Biosynthese von α - und β -Amyrin

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

RUDOLF GIGER

dipl. Chem. ETH

geboren am 1. Juni 1943

von Quarten (SG) und Strada i. O. (GR)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. D. Arigoni, Referent
PD Dr. H. Gerlach, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1973

ZUSAMMENFASSUNG

Die Biosynthese der Ursolsäure (3 β -Hydroxy-urs-12-en-28-säure) in *Catharanthus roseus* wurde mit Hilfe von radioaktiv indizierten Präparaten eingehend studiert. Der chemische Abbau zeigte, dass im letzten biosynthetischen Schritt - im Gegensatz zu den Voraussagen der Theorie - das 12 β -ständige Proton abgespalten wird. Im übrigen wurden die vom klassischen biogenetischen Schema postulierten Hydridverschiebungen verifiziert.

Ein Einbauexperiment in *Pisum sativum*, der neben β -Amyrin (3 β -Hydroxy-olean-12-en) auch α -Amyrin (3 β -Hydroxy-urs-12-en) produziert, bestätigte, dass zur Ausbildung der Ring-C-Doppelbindung im Falle von α -Amyrin das "falsche" 12 β -Proton eliminiert wird, während im Falle von β -Amyrin, die nach der Theorie erwartete Abspaltung des 12 α -Protons stattfindet.

Das gewonnene biosynthetische Bild für die Ursolsäure und die Amyrine erlaubt ferner folgende Rückschlüsse zu ziehen:

- a) Die Stereochemie der Dimerisierung von Farnesylpyrophosphat zu Squalen in *Catharanthus roseus* und in *Pisum sativum* ist dieselbe wie in Rattenleberhomogenaten.
- b) Die Biosynthese der untersuchten Triterpene wickelt sich in beiden pflanzlichen Systemen über freies (nicht enzym-gebundenes) Squalen ab; ~~die Symmetrisierung~~
- c) In *Catharanthus roseus* findet wie in Rattenleberhomogenaten bei der Verlängerung der ersten C-5-Grundeinheit auf dem Wege zu Squalen eine Inversion der Konfiguration am C-Atom, welches die Pyrophosphat-ester-Gruppierung trägt, statt.

In Zusammenhang mit den ausgeführten Abbaureaktionen wurden - im Gegensatz zu den in der Literatur veröffentlichten Daten - stereochemische Unterschiede in der Umwandlung der Ring-C-Doppelbindung der untersuchten Triterpene zu den entsprechenden Epoxy- und 12-Keto-Derivaten

gefunden.

Die verschiedenen Vorschläge für die biosynthetische Ausbildung des Ringes E der Amyrine wurden diskutiert. Im Hinblick auf eine biogene- tische Untersuchung konnte eine Reaktionsfolge für die spezifische Er- fassung des Kohlenstoffatoms 29 von α -Amyrin entwickelt werden; da- bei wurde durch Bestrahlung von 3-Acetoxy-12-keto-13 β -ursan mit UV- Licht ein selten beobachtbarer Ringschluss zu einem Cyclopentanol-Deri- vat verwendet.