

Synthese des Sexuallockstoffs von

Ectocarpus siliculosus [**]

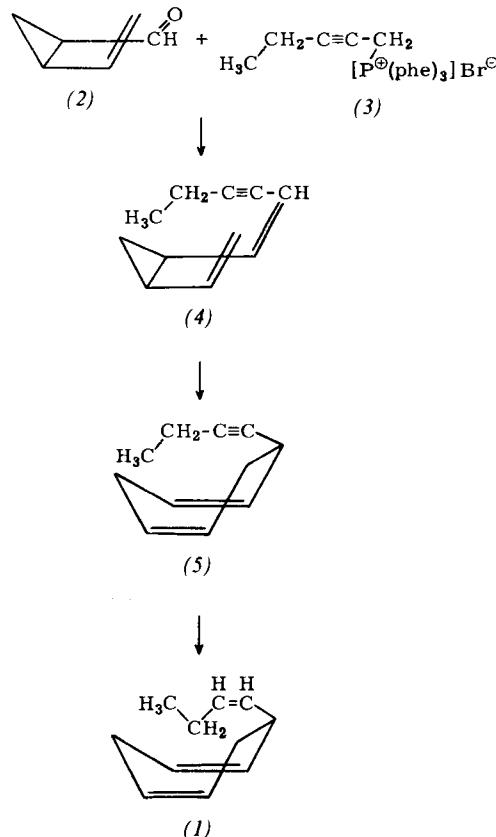
Von Lothar Jaenicke, Timothy Akintobi und
Dieter G. Müller^[*]

Der Lockstoff (Sirenin) der Weibchen-Gameten der Braunalge *Ectocarpus siliculosus* ist ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ mit der Struktur eines all-*cis*-1-(Cyclohepta-2,5-dienyl)but-1-ens (1)^[1]. Er hat ein Asymmetriezentrum am Verzweigungs-Kohlenstoff; die optische Drehung ließ sich aber wegen der sehr geringen Substanzmengen, die von den befruchtungsfähigen Algen nur während einer kurzen Zeit der Reife gebildet und ausgeschieden werden, nicht messen. Auf Grund der leichten Flüchtigkeit schreiben wir der Verbindung die in (1) angegebene kugelförmige (S)-Struktur zu^[2].

Die Substanz ist mit den Dictyopterinen, die jüngst von Moore^[3] aus der Meeresalge *Dictyopteris* isoliert wurden, nah verwandt. Diese sind Cyclopropan-Derivate, $C_{11}H_{16}$, die sich bei geeigneter Konformation der *cis-trans*-Isomere durch Cope-Umlagerung in die entsprechenden Cycloheptadiene umwandeln lassen. Das Sirenin aus *Ectocarpus* dagegen wird bereits als Cycloheptadien ausgeschieden: Sehr schonend unterhalb Raumtemperatur aufgearbeitete Fraktionen des Sirensen zeigen keine UV-Absorption oberhalb 200 nm und das gleiche NMR-Spektrum wie die gaschromatographisch gereinigte Substanz^[2]. Besonders fehlen im Bereich von 8.8 bis 9.7 ppm alle Anzeichen für eine Cyclopropan-Struktur.

Inzwischen haben wir das Racemat des all-*cis*-1-(Cyclohepta-2,5-dienyl)but-1-ens auf folgendem Weg synthetisiert: *cis, trans*-2-Vinylcyclopropancarbonsäure-äthylester wurde nach Vogel^[4] aus Diazoessigester und Butadien dargestellt. Reduktion mit Lithiumalanat zum Carbinol und dessen Oxidation mit MnO_2 gibt *cis, trans*-2-Vinylcyclopropan-carbaldehyd (2). Dieser wird durch Wittig-Reaktion^[5] mit dem Triphenylphosphonium-Salz (3) aus 1-Brom-2-pentin^[6] in Benzol umgesetzt. Das Produkt (4) wird im Vakuum (80 bis 91 °C/9 Torr) destilliert (Ausbeute 51%). Es enthält gemäß gaschromatographischer Analyse (10% OV-225-Cyan-Silicongummi auf Chromosorb W) die vier zu erwartenden isomeren cyclischen Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$. Das Isomeren-Gemisch wird mit Lindlar-Katalysator in Methanol hydriert. Durch präparative Gaschromatographie (10% Apiezon L auf Chromosorb B) wird aus dem Gemisch der isomeren Produkte die Fraktion mit der Retentionszeit des *Ectocarpus*-Sirensen abgetrennt (Ausbeute: 30% der eingesetzten Menge). Sie erweist sich in den physikalischen Eigenschaften und im Geruch als identisch mit dem natürlichen Kohlenwasserstoff (1) aus *Ectocarpus siliculosus*.

Die Retentions-Indices des synthetischen Cycloheptadienyl-butens (1) entsprechen denjenigen des natürlichen Sirensen auf polaren und apolaren Säulen. – NMR-Spektrum: Ein drei Protonen entsprechendes Triplet um $\tau = 9.05$ ppm ($-\text{CH}_3$); ein zwei Protonen entsprechendes Multiplett um 8.0 ppm (CH_3-CH_2-); ein zwei Protonen entsprechendes Multiplett um 4.7 ppm ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$);



ein komplexes Multiplett um 6.55 ppm (ein Proton) $[-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}-)_2]$; ein vier Protonen entsprechendes Multiplett um 4.45 ppm $(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-)$; ein komplexes Multiplett um 7.2 ppm (zwei Protonen) $[(-\text{CH}=\text{CH}-)_2\text{CH}_2]$; ein zwei Protonen entsprechendes Multiplett um 7.8 ppm $(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}<)$. Für das NMR-Spektrum des Naturstoffs vgl.^[1].

Damit ist die für das *Ectocarpus*-Sirenin angegebene Struktur (1)^[1] durch die Synthese bestätigt worden.

Ein eingegangen am 2. April 1971 [Z 409]

[1] D. G. Müller, L. Jaenicke, M. Donike u. T. Akintobi, *Science* 171, 815 (1971).

[2] T. Akintobi, Diplomarbeit, Universität Köln 1970.

[3] J. A. Pettus jr. u. R. E. Moore, *Chem. Commun.* 1970, 1093.

[4] E. Vogel, R. Erb, G. Lenz u. A. A. Bothner-By, *Liebigs Ann. Chem.* 682, 1 (1965).

[5] L. D. Bergelson u. M. M. Schemjakin, *Angew. Chem.* 76, 113 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 250 (1964).

[6] Aus Propargylalkohol und Bromäthan: R. Couffignal, M. Gaudemar u. P. Perrot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 3909.

N,N-Dichloramido-phosphorsäure-dimethylester – eine Warnung

Von Hans-Dieter Block und Reinhard Schliebs^[*]

Zwierzak et al. haben *N,N*-Dichloramido-phosphorsäure-dialkylester (1) durch Umsetzung der entsprechenden

[*] Dr. H.-D. Block und Dr. R. Schliebs
Anorganisch-wissenschaftliche Abteilung,
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

[*] Prof. Dr. L. Jaenicke und Dipl.-Chem. T. Akintobi
Institut für Biochemie der Universität
5 Köln, An der Bottmühle 2

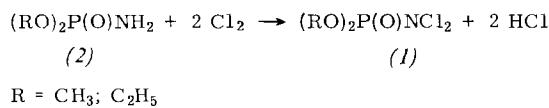
Dr. D. G. Müller
Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung
5 Köln-Vogelsang, Egelspfad

[**] Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Amido-phosphorsäure-dialkylester (2) mit Chlor in wässriger, acetatgepufferter Lösung synthetisiert^[11].

Wir stellten fest, daß der Diäthylester von (I) nach destillativer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes eine stabile Verbindung ist, deren Herstellung auch im kg-Maßstab problemlos ist.

Die Herstellung der Methylverbindung (1), $R = \text{CH}_3$, im 0.5-mol-Maßstab verlief ebenfalls erwartungsgemäß. Da-



gegen detonierte ein 1.5-mol-Ansatz heftig, nachdem die Reaktion beendet und das Gemisch noch eine Stunde geführt worden war.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Ansätzen lag in einer längeren Reaktionszeit beim 1.5-mol-Ansatz (6 Stunden gegenüber 2 Stunden). Es ist zu vermuten, daß unter diesen Bedingungen entweder das Amid (2), $R = \text{CH}_3$, oder das *N,N*-Dichloramid (1), $R = \text{CH}_3$, an der P—N-Bindung teilweise hydrolytisch gespalten wurde, wobei explosive Stickstoff-Chlor-Verbindungen entstanden sein könnten.

Zwierzak^[2] hat selbst nie einen explosiven Zerfall von (1), $R = \text{CH}_3$, beobachtet, allerdings auch keine Ansätze mit mehr als 0.15 mol hergestellt.

Es dürfte daher zu empfehlen sein, bei der Synthese von (1), $R = \text{CH}_3$, eine Ansatzgröße von etwa 0.2 mol nicht zu überschreiten, die Reaktionszeiten kurz (1 bis 1.5 Std) zu halten und die bei der Bearbeitung explosiver Substanzen üblichen Sicherheitsmaßnahmen zu beachten.

Eingegangen am 2. April 1971 [Z 410]

[1] A. Zwierzak et al., *Angew. Chem.* **80**, 285 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 292 (1968); *Tetrahedron* **26**, 3521, 3527 (1970).

[2] A. Zwierzak, persönliche Mitteilung.

Kristallisierte germaniumhaltige π -Radikale^[**]

Von *Hartmut B. Stegmann, Klaus Scheffler und
Fritz Stöcker*^[*]

Versuche, Lösungen paramagnetischer Organogermaniumverbindungen – insbesondere durch Dissoziation von Hexaaryldigermanen^[1] – herzustellen, blieben bisher erfolglos. Sowohl bei ESR-Untersuchungen germaniumhaltiger Radikal anionen^[2] als auch Ge-substituierter Alkylradikale^[3-5] konnte in den Spektren keine Hyperfeinstruktur gefunden werden, die auf eine magnetische Kopplung zwischen freiem Elektron und ⁷³Ge zurückzuführen ist. Es ist uns nun gelungen, germaniumhaltige paramagnetische Verbindungen als Produkte der Reaktion von 2-Amino-4,6-di-tert.-butylphenoxy (1) mit Diarylgerma-

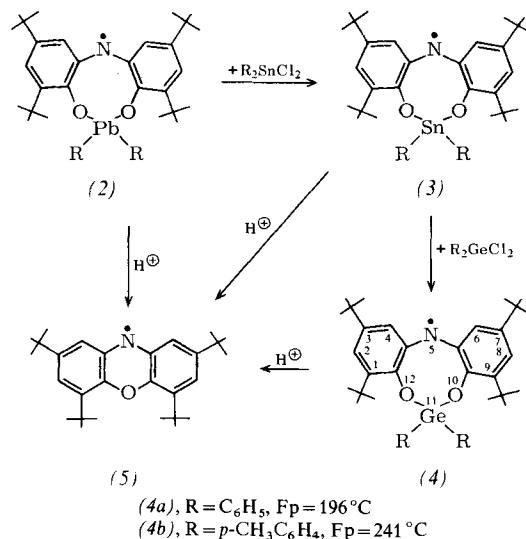
[*] Priv.-Doz. Dr. H. B. Stegmann und F. Stöcker
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstr. 33

Dr. K. Scheffler
Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire
CH-1211 Genf-Meyrin (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

niumdihalogeniden zu isolieren. Die Ergebnisse der Elementaranalysen^[6], die Massenspektren und das chemische Verhalten sprechen für die Struktur (4).

Die neuen Verbindungen lassen sich auch aus den entsprechenden Zinn^[7] und Blei-Verbindungen^[8] darstellen, wenn diese mit Diarylgermaniumhalogeniden umgesetzt werden.



Die Radikale (2) bis (4) sind stabil, so daß sie ohne besondere Vorkehrungen isoliert werden können. Bei Reduktion mit H_2/Pt entstehen die diamagnetischen $N-H$ -Heterocyclen, die durch Luftsauerstoff sofort wieder zu den Radikalen oxidiert werden. Bei Einwirkung von konzentrierten Mineralsäuren werden die Radikale abgebaut. Durch Eliminierung der metallorganischen Gruppe entsteht das Phenoxazinylradikal (5)^[9], ohne daß ein Verlust des Paramagnetismus zu beobachten ist.

Die Radikale (4a) und (4b) zeigen in Äthanol oder Benzol zunächst ein 15-Linien-ESR-Signal. Diese Hyperfeinstruktur (HFS) (Abb. 1) lässt sich durch magnetische Kopplung des freien Elektrons mit zwei Protonenpaaren und einem ^{14}N -Kern interpretieren.

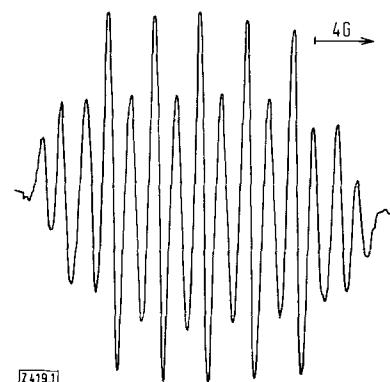


Abb. 1. ESR-Spektrum von (4a) in Benzol bei Raumtemperatur

HFS-Komponenten, die auf eine Ge-Kopplung zurückgeführt werden könnten, sind erst bei erhöhter Verstärkung zu erwarten. Im natürlichen Isotopengemisch ist nur ein magnetischer Kern, ^{73}Ge , zu 7.6% vorhanden. Dieses Isotop hat den Kernspin $I = 9/2$, so daß die zehn Ge-HFS-Komponenten mit sehr geringer Intensität nur an den Spektrenändern beobachtet werden können und weiter