

Synthese des Sexuallockstoffs von *Ectocarpus siliculosus*^[**]

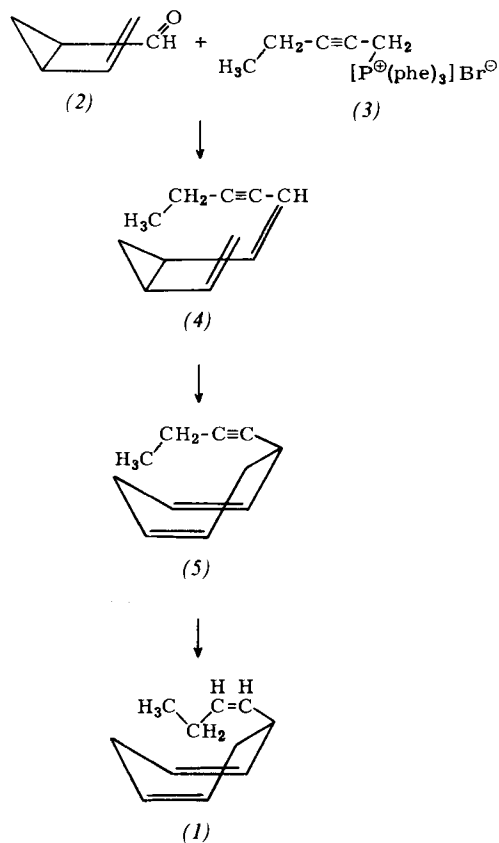
Von Lothar Jaenicke, Timothy Akintobi und Dieter G. Müller^[*]

Der Lockstoff (Sirenin) der Weibchen-Gameten der Braunalge *Ectocarpus siliculosus* ist ein Kohlenwasserstoff C₁₁H₁₆ 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, C₁₁H₁₆, 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 Sirens 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-Vinylcyclopropan-carbonsäure-äthylester wurde nach Vogel^[4] aus Diazoessigester und Butadien dargestellt. Reduktion mit Lithiumalanat zum Carbinol und dessen Oxidation mit MnO₂ 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-Siliconummi auf Chromosorb W) die vier zu erwartenden isomeren cyclischen Kohlenwasserstoffe C₁₁H₁₄. 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*-Sirens 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 Sirens auf polaren und apolaren Säulen. – NMR-Spektrum: Ein drei Protonen entsprechendes Triplet um $\tau = 9.05$ ppm (—CH₃); ein zwei Protonen entsprechendes Multiplett um 8.0 ppm (CH₃—CH₂—); ein zwei Protonen entsprechendes Multiplett um 4.7 ppm (CH₃—CH₂—CH=CH—);



ein komplexes Multiplett um 6.55 ppm (ein Proton) [—CH=CH—CH(CH=CH—)₂]; ein vier Protonen entsprechendes Multiplett um 4.45 ppm (—CH=CH—CH₂—CH=CH—); ein komplexes Multiplett um 7.2 ppm (zwei Protonen) [(—CH=CH—)₂CH₂]; ein zwei Protonen entsprechendes Multiplett um 7.8 ppm (—CH=CH—CH₂—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.

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. Gaude-mar 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-phosphorsäuredialkylester (1) durch Umsetzung der entsprechenden

[*] 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.

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