

Die Stereochemie von Fucoserraten, dem Gametenlockstoff der Braunalge *Fucus serratus* L.

Lothar Jaenicke* und Konstantin Seferiadis

Institut für Biochemie der Universität Köln, D-5000 Köln, An der Bottmühle

Eingegangen am 16. Juli 1974

Fucoserraten (C_8H_{12}), der Gametenlockstoff (Gynogamon) der Eier des Seetangs *Fucus serratus* L. ist 1,3-*trans*,5-*cis*-Octatrien, wie durch Vergleich mit den synthetisierten Stereoisomeren bewiesen wird. Die systematische Synthese aller vier *cis,trans*-isomeren 1,3,5-Octatriene und ihre Eigenschaften werden beschrieben.

Stereochemistry of Fucoserraten, the Gamete Attractant of the Brown Alga

Fucus serratus L.

Fucoserraten, the female sex attractant (gynogamone) from the ova of the seaweed *Fucus serratus* L. is 1,3-*trans*,5-*cis*-octatriene, as proven by comparison with the synthesized stereoisomer. The systematic synthesis of all four *cis,trans* isomers of 1,3,5-octatriene and their physical properties are described.

Die Spermatozoen der oogamen Braunalge *Fucus serratus* L. werden beim Befruchtungsvorgang von den Eiern durch einen chemischen Signalstoff¹⁾ angelockt, der flüchtig ist und von uns als ein 1,3,5-Octatrien identifiziert wurde²⁾. Offenbleiben mußte allerdings seinerzeit wegen der sehr geringen Substanzmengen (ca. 0.7 mg aus 9.8 Liter *Fucus*-Eiern) die Stereochemie der Doppelbindungen in diesem konjugiert-ungesättigten Kohlenwasserstoff. Wir haben nun durch systematische Synthese der vier Stereoisomeren und Vergleich mit dem natürlichen Fucoserraten³⁾ die 3-*trans*,5-*cis*-Konfiguration festgestellt. Zur weiteren Kontrolle wurden alle sechs stereomeren 2,4,6-Octatriene dargestellt, deren Eigenschaften jedoch so stark von denjenigen des Naturstoffs abweichen, daß auch dadurch die angegebene Struktur erhärtet wird. Zur Synthese der stereomeren 1,3,5-Octatriene⁴⁾ haben wir zwei Wege benutzt, um jeweils ein Isomeren-Paar zu erhalten, das sich durch Gaschromatographie auftrennen und reinigen ließ.

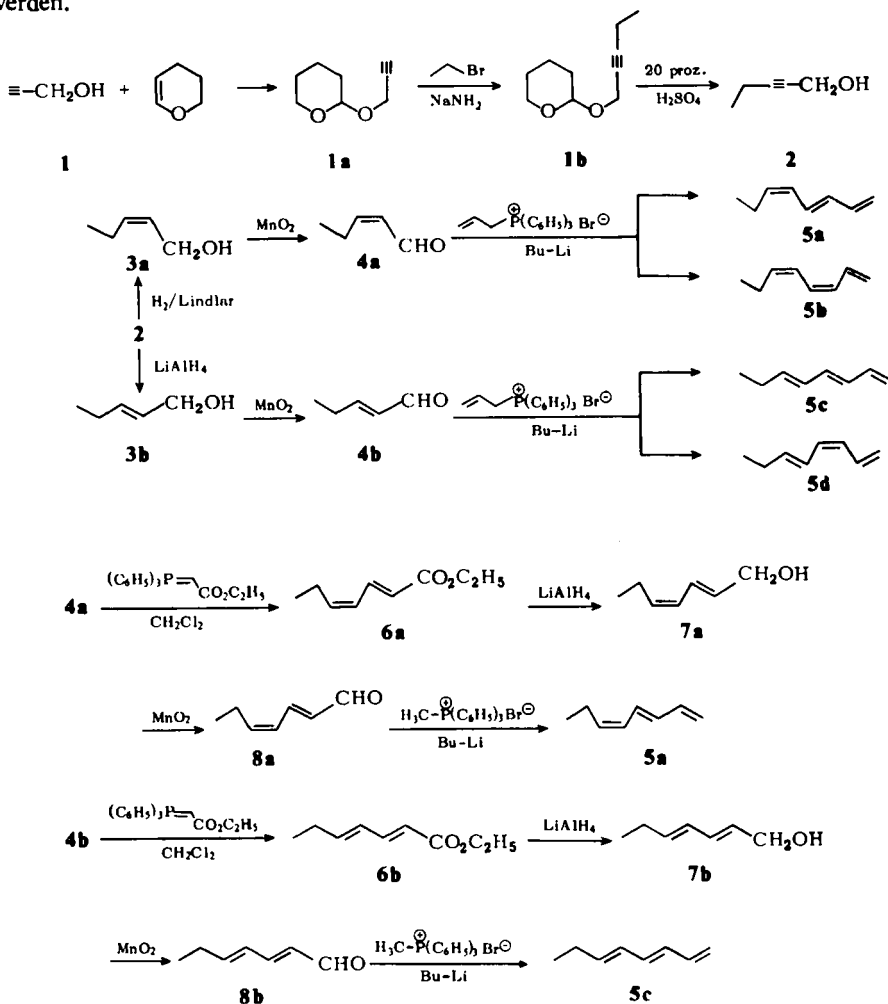
1) L. Jaenicke und D. G. Müller, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe 30, 61 (1973).

2) D. G. Müller und L. Jaenicke, FEBS Lett. 30, 137 (1973).

3) Der zuerst vorgeschlagene Name „Serraten“ (L. Jaenicke, Rhein. Westf. Akademie der Wissensch. Nr. 217, Westd. Verl., Köln-Opladen 1972) für den Sexuallockstoff von *Fucus serratus* wurde zugunsten von „Fucoserraten“ geändert, um Konfusionen mit den pentacyclischen Triterpen-Inhaltsstoffen von *Lycopodium serratum* (vgl. Y. Inubushi, Tetrahedron Lett. 1964, 1303) zu vermeiden.

4) *All-trans*-1,3,5-Octatrien haben zuerst K. Alder und H. von Brachel (Liebigs Ann. Chem. 608, 195 (1956)) dargestellt, indem sie 2,4-Octadien-6-ol mit Al_2O_3 behandelten. Ein Gemisch von 68% *all-trans*- und 32% *cis,trans*-1,3,5-Octatrien wurde von C. W. Spangler und D. L. Boles (J. Org. Chem. 37, 1020 (1972)) durch Hofmann-Abbau von Benzyl-dimethyl-4-(1,5-octadienyl)ammoniumbromid erhalten, jedoch nicht getrennt und charakterisiert.

Die Darstellung geht aus vom 2-Propin-1-ol (1), das mit Dihydropyran geschützt und mit Äthylbromid in Gegenwart von Natriumamid in flüssigem Ammoniak zum geschützten 2-Pentin-1-ol (1b) umgesetzt wurde. Das nach Säurespaltung erhaltene 2-Pentin-1-ol (2)⁵ ergab bei der Reduktion mittels Lindlar-Katalysator 2-cis-Penten-1-ol (3a); bei der Reduktion mit Lithiumalanat 2-trans-Penten-1-ol (3b). Die beiden stereomeren ungesättigten Alkohole werden mit aktivem Mangandioxid zu 2-cis- bzw. 2-trans-Penten-1-al (4a, 4b) oxidiert (vgl. Lit.⁶), sodann mit Allyltriphenylphosphonium-bromid nach Wittig olefiniert, wobei man die zwei Stereomeren-Paare 5-cis,3-trans/cis- und 5-trans,3-trans/cis-1,3,5-Octatrien (5a, b und 5c, d) erhält. Diese können gaschromatographisch zu einer Stereomeren-Reinheit von 99% getrennt werden.

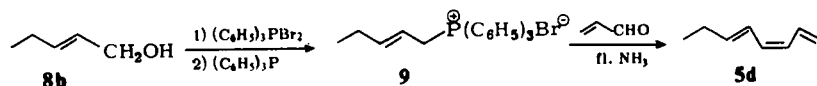


5) L. Jaenicke, T. Akintobi und F. J. Marnier, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1252.

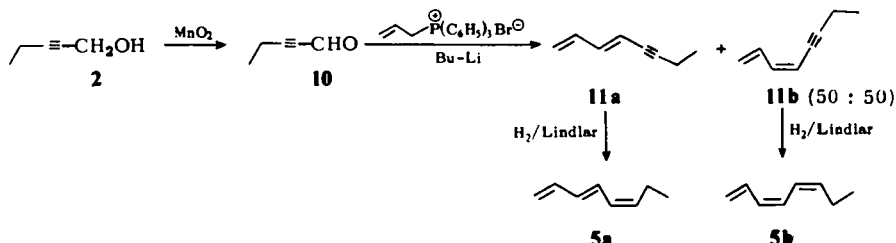
6) D. A. Thomas und W. K. Warburton, J. Chem. Soc. 1965, 2988.

Zur Kontrolle und Sicherung der stereochemischen Zuordnung (IR-Spektren der Octatriene) wurden die beiden in C-3 *trans*-angeordneten Isomeren durch *trans*-stereoselektive *Wittig*-Synthese (in Anlehnung an l. c.⁷⁾) dargestellt, indem 2-*cis*- bzw. 2-*trans*-Penten-1-al (**4a** bzw. **4b**) mit (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran in Methylchlorid zu den beiden stereomeren 2,4-Heptadiensäure-äthylestern (**6a**, **b**) kondensiert wurden. Diese konnten mit Lithiumalanat zu den entsprechenden Alkoholen **7a**, **b** reduziert, diese wiederum mittels Mangandioxid zu den beiden 2-*trans*,4-*cis*- und 2-*trans*,4-*trans*-Heptadienalen (**8a** und **8b**) oxidiert werden. Schließliche *Wittig*-Olefinierung mit Methyltriphenylphosphonium-bromid gibt das reine 1,3-*trans*,5-*cis*- und 1,3-*trans*,5-*trans*-Octatrien (**5a** und **5c**).

Entsprechend ergab stereoselektive *cis*-*Wittig*-Olefinierung von (2-*trans*-Pentenyl)-triphenylphosphonium-bromid (**9**) (Darstellung in Anlehnung an l. c.⁸⁾) mit Acrolein in flüssigem Ammoniak⁹⁾ 1,3-*cis*,5-*trans*-Octatrien (**5d**) in 80proz. sterischer Reinheit.



Zum weiteren unabhängigen Beweis der Stereochemie der beiden 1,3-*trans*,5-*cis*- und 1,3-*cis*,5-*cis*-Octatriene (**5a** und **5b**) wurde ein Syntheseweg beschritten, der im letzten Reaktionsschritt durch selektive *Lindlar*-Hydrierung die oben genannten Octatriene aus den entsprechenden Dien-inen (**11a**, **b**) lieferte. Diese wurden, ausgehend von **2**, durch Oxidation mit Mangandioxid zu 2-Pentin-1-al (**10**) und *Wittig*-Reaktion des Aldehyds mit Allyltriphenylphosphonium-bromid und Butyllithium erhalten. Das hierbei entstandene Gemisch von 1,3-*trans*-Octadien-5-in (**11a**) und 1,3-*cis*-Octadien-5-in (**11b**) wurde säulenchromatographisch getrennt. Die anschließende *Lindlar*-Hydrierung lieferte **5a** bzw. **5b** in 90proz. sterischer Reinheit.



Die Massenspektren aller vier isomeren 1,3,5-Octatriene zeigen keinerlei Unterschiede. In Tab. 1 sind diejenigen von Fucoserraten und 1,3-*trans*,5-*cis*-Octatrien (**5a**) verglichen. Man erkennt die Identität der Fragmentierungsmuster und der Isotopenverhältnisse der C₈-Kohlenwasserstoffe.

Die UV-Absorptionsspektren zeigen die typischen dreigipfligen Profile der konjugierten Triene mit der Schulter an der aufsteigenden Flanke und dem Bandenabstand von jeweils 10 nm. Die UV-Spektren von Fucoserraten und 1,3-*trans*,5-*cis*-Octatrien (**5a**) zeigt die Abbildung.

⁷⁾ H. House und G. R. Musson, J. Org. Chem. **26**, 4278 (1961).

⁸⁾ L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **626**, 26 (1959).

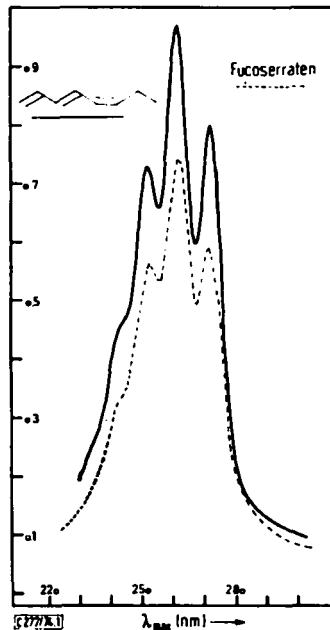
⁹⁾ K. Eiter und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. **682**, 62 (1965).

Tab. 1. Massenspektren ⁹⁾ von Fucoserraten und 1,3-*trans*-5-*cis*-Octatrien

Fucoserraten: MS (70 eV): $m/e = 37$ (17%), 38 (12%), 40 (12%), 43 (15%), 50 (1%), 65 (2%), 66 (8%), 77 (44%), 78 (17%), 79 (100%), 91 (23%), 92 (2%), 93 (21%), 108 (36%), 109 (3%).

1,3-*trans*-5-*cis*-Octatrien (**5a**): MS (70 eV): $m/e = 27$ (55%), 28 (33%), 29 (20%), 39 (64%), 40 (15%), 41 (60%), 50 (16%), 51 (39%), 52 (22%), 53 (40%), 54 (12%), 63 (14%), 65 (51%), 66 (54%), 67 (21%), 77 (79%), 78 (59%), 79 (100%), 80 (49%), 91 (70%), 92 (16%), 93 (65%), 108 (73%, M^+), 109 (6%).

⁹⁾ Gemessen an CH5-MS, Säule: 1% OV 101, Chromosorb W, AW, DMCS, 1.5 m, CT = 60°C, He = 30 ml/min.



UV-Spektren — — — von natürlichem Fucoserraten in n-Hexan ($c = \text{ca. } 2.5 \mu\text{g/ml}$) und — von 1,3-*trans*-5-*cis*-Octatrien (**5a**) in n-Hexan ($c = 3.25 \mu\text{g/ml}$)

Die Extinktionswerte und Lage der Banden enthält Tab. 2. Die Verhältnisse der kurzwelligen zur langwelligen Seitenbande zeigen eine für die Identifizierung der reinen Substanzen brauchbare Charakteristik: sie sind bei den 3-*cis*-Verbindungen >1 , bei den 3-*trans*-Verbindungen <1 . Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dagegen lassen sich ebensowenig wie die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren für die Stereoisomeren-Zuordnung heranziehen, da Vergleichssubstanzen fehlen; jedoch lassen sie sich einwandfrei als Spektren von 1,3,5-Octatrien interpretieren. Völlig eindeutig kann hingegen die Zuordnung auf Grund der *Kovats*-Indices an verschiedenen Säulenmaterialien getroffen werden (s. Tab. 3¹⁰⁾).

¹⁰⁾ Die durch sinngemäße Kombination von *Wittig*-Reaktionen erhaltenen isomeren 2,4,6-Octatriene haben an Apiezon L und PEG wesentlich höhere *Kovats*-Indices (vgl. Tab. 3, K. Seferiadis, unveröff.).

Tab. 2. UV-Spektren der isomeren 1,3,5-Octatriene^{a)}

5a : λ (log ϵ) = 253.5 (4.36), 262.6 (4.51), 273.2 nm (4.41)
5b : λ (log ϵ) = 252.2 (4.34), 261.4 (4.44), 272.1 nm (4.31)
5c : λ (log ϵ) = 251.2 (4.36), 260.7 (4.65), 271.5 nm (4.55)
5d : λ (log ϵ) = 251.7 (4.41), 261.1 (4.51), 271.5 nm (4.39)
Fucoserraten: λ (E) = 254 (0.450), 264 (0.620), 274.5 nm (0.477)

^{a)} Lösungsmittel: n-Hexan.

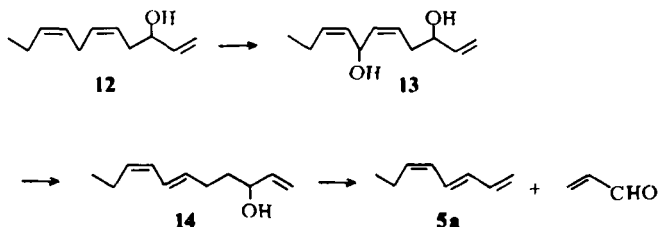
Tab. 3. Kovats-Indices der Octatriene
(Mittlere Abweichung: $s = 0.04$)

	10% Apiezon L + 1% Igepal (60°C)	10% PEG (60°C)
5a	883.51 \pm 0.04	1075.11 \pm 0.04
5b	890.52 \pm 0.04	1086.27 \pm 0.04
5c	888.84 \pm 0.04	1076.89 \pm 0.04
5d	890.25 \pm 0.04	1086.36 \pm 0.04
Fucoserraten	883.12 \pm 0.04	1074.33 \pm 0.04
Alle sechs isomeren 2,4,6-Octatriene	> 920.00	> 1200.00

Die 3-*trans*,5-*cis*-Verbindung **5a** erscheint etwas früher als die übrigen an der Apiezon-L-Säule, während an der PEG-Säule die 3-*trans*-Paare (**5a**, **c**) den 3-*cis*-Paaren (**5d**, **b**) zuvorkommen.

Damit steht fest, daß Fucoserraten 1,3-*trans*,5-*cis*-Octatrien (**5a**) ist.

Diese Struktur läßt sich auch in einen vernünftigen und plausiblen Biogenese-Zusammenhang mit den anderen Gameten-Lockstoffen der Braunalgen bringen¹¹⁾: Aus einer dreifach ungesättigten Fettsäure entsteht durch β -Oxidation und oxidative Decarboxylierung als Zwischenprodukt 1,5,8-Undecatrien-3-ol (**12**). Dieses kann entweder in der Synthese der C₁₁H₁₆-Kohlenwasserstoffe eingehen¹¹⁾ oder aber durch Hydroxylierung an C-7 (**13**) und anschließende *trans*-Dehydratisierung in 1,6-*trans*,8-*cis*-Undecatrien-3-ol (**14**) umgelagert werden. Dessen heterolytische Fragmentierung¹²⁾ wird neben Acrolein 1,3-*trans*,5-*cis*-Octatrien (**5a**) geben, die gleiche Struktur, die nach der hier gegebenen Identifizierung der Naturstoff besitzt:



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten.

¹¹⁾ L. Jaenicke, D. G. Müller und R. E. Moore, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3324 (1974).

¹²⁾ C. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1 (1967).

Experimenteller Teil

Die angegebenen Siede- und Schmelzpunkte (Kofler-Block) sind nicht korrigiert.

Die analytische Gaschromatographie wurde mit dem Hewlett-Packard Research Chromatograph 5750 G (Detektor: FID, Glas-Kapillarsäulen 1,5 m × 3 mm) ausgeführt. Die verwendeten Phasen waren: 10% Apiezon L auf Chromosorb W (80–100 mesh), NAW, DMCS; 20% PEG 4 M auf Chromosorb P (60–80 mesh), DMCS; 20% Fractonitril III, Chromosorb P (60–80 mesh), DMCS. Für die präparative Gaschromatographie wurde der Wilkens Aerograph 1520 mit Stahlsäulen 2 m × 4 mm verwendet. Trägergas Helium. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 Hochauflösungs-Kernresonanzspektrometer, die Massenspektren mit einem Varian CH5-GC, die UV-Spektren mit dem Varian Cary-14 Spektrophotometer, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 457 aufgenommen, die Verbrennungsanalysen von Fr. I. Beetz, 8640 Kronach, Postfach 460, durchgeführt.

2-Pentin-1-ol (2): 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl)oxy-2-pentin (**1b**) erhält man aus 282 g (2 mol) 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl)oxy-2-propin (**1a**, Sdp. 73°C/18 Torr, $n_D^{25} = 1.4567$) und 218 g (2 mmol) Äthylbromid mit 46 g (2 mol) Natrium in fl. Ammoniak in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ als Katalysator (in Anlehnung an Lit.¹³). Ausb. 268.8 g (80%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 107–108°C/15 Torr, $n_D^{25} = 1.4637$.

¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.15$ ppm (t, CH_3), 1.6 (m, Ringprotonen), 2.2 (q, CH_2), 3.6 (mc, OCH_2), 4.1 (t, CH_2O), 4.75 (m, OCH).

Zur Spaltung werden 148 g (1 mol) des Acetals **1b** in 225 ml Methanol mit 48 ml 20proz. Schwefelsäure versetzt und bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach Zurückgewinnung des nicht umgesetzten Acetals **1b** erhält man 60.5 g (83%) **2**. Sdp. 62°C/29 Torr, $n_D^{25} = 1.4508$ (Lit.⁵ 1.4496).

¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.2$ ppm (t, CH_3), 2.2 (q, CH_2), 3.9 (s, OH), 4.2 (t, CH_2OH).

2-cis-Penten-1-ol (4a): 25 g (0.30 mol) **2** werden in 200 ml Methanol mit 0.3 g Lindlar-Katalysator¹³ und 0.1 ml Chinolin bei Raumtemp. hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Filtrat mit 0.5 M H_2SO_4 sowie gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und das 2-cis-Penten-1-ol (**3a**) i. Vak. destilliert. Ausb. 20 g (81%), Sdp. 50°C/15 Torr, $n_D^{25} = 1.4348$ (Lit.⁶) $n_D^{25} = 1.4380$.

Die Oxidation von 19 g (0.22 mol) **3a** erfolgt mit aktivem MnO_2 , Gewichtsverhältnis 1:10, in Äther so lange, bis die gaschromatographische Analyse kompletten Umsatz zeigt. Das MnO_2 wird abfiltriert, sorgfältig mit Äther gewaschen, die vereinigten Filtrate werden eingengt und der Aldehyd **4a** i. Vak. destilliert. Ausb. 10.2 g (55%), Sdp. 43°C/40 Torr, $n_D^{25} = 1.4410$ (Lit.⁶) $n_D^{25} = 1.4413$.

2-trans-Penten-1-ol (4b): 30 g (0.23 mol) **2** in 40 ml Äther werden in eine Lösung von 9 g LiAlH_4 in 500 ml wasserfreiem Äther unter Eiskühlung eingetropt. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wird 6 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt wieder und fügt so lange Eiswasser zu, bis kein H_2 mehr entwickelt wird. Die Ätherschicht wird dann abgetrennt und die wäbr. Schicht zum Auflösen des Niederschlags mit verd. Schwefelsäure versetzt. Nach Extraktion der wäbr. Phase mit Äther werden die vereinigten Ätherextrakte neutral gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Ausb. 15 g (75%) **3b**, Sdp. 45–46°C/15 Torr, $n_D^{25} = 1.4323$ (Lit.⁶) $n_D^{25} = 1.4335$.

Der Alkohol **3b** wird wie oben beschrieben mit aktivem MnO_2 (1:10) in Äther oxidiert und aufgearbeitet. Sdp. 54°C/60 Torr, $n_D^{25} = 1.4469$ (Lit.⁶) $n_D^{25} = 1.4400$.

¹³) E. Trusheit und K. Eiter, Liebigs Ann. Chem. 658, 65 (1962).

Umsetzung von 4a und 4b mit Allyltriphenylphosphonium-bromid: Zu einer Suspension von 38.5 g (0.1 mol) Allyltriphenylphosphonium-bromid (aus Allylbromid und Triphenylphosphin in Benzol dargestellt¹⁴) in 250 ml wasserfreiem Äther werden unter Rühren und Einleiten von N₂ bei Raumtemp. äquimolare Mengen von n-Butyllithium in Pentan getropft. Nach 1 h Rühren ist die Ylid-Bildung abgeschlossen. Eine Lösung von 10.0 g (0.12 mol) Aldehyd 4a bzw. 4b in 40 ml Äther wird langsam zugegeben, wobei sich die dunkelrote Farbe der Lösung rasch entfärbt. Nach weiterem 1 stdg. Rühren wird das Gemisch mit Eiswasser hydrolysiert, der Äther abgetrennt und die wäbr. Schicht dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert.

Die Ätherphase wird neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Äther wird vorsichtig über eine 50-cm-Füllkörper-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand nach dem Abkühlen mit kaltem n-Pentan versetzt. Dabei fällt der größte Teil des Triphenylphosphins aus. Nach Filtration und nochmaligem Einengen wird der Rückstand über eine Kieselgel-60-Säule (1 m × 25 mm) mittels n-Pentan chromatographiert.

Ausb. (nach Destillation): 5a + 5b = 3.2 g (30%); im Kolben verbleibt ein beträchtlicher Rückstand, bestehend aus Autoxidations- und Polymerisationsprodukten. Sdp. 56–57°C/40 Torr, $n_D^{25} = 1.5090$.

Ausb. 5c + 5d = 4.0 g (37%), Sdp. 66°C/100 Torr, $n_D^{25} = 1.5182$ (Lit.⁴) $n_D^{25} = 1.5200$. Die vier stereoisomeren 1,3,5-Octatriene lassen sich mit einer Reinheit von ca. 99% gaschromatographisch an Fracitonitrit III trennen (CT = 55°C, IP = 150°C, WLD = 125°C, Helium = 40 ml/min, R_f = 20 min).

IR von 5a: 1462 (m), 1440 (w), 1010 (s), 975 (m), 900 (s), 645 (w) cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.0 ppm (t, J = 7 Hz, CH₃), 2.2 (q, CH₂), 5.0–7.0 (m, olefinische Protonen).

C₈H₁₂ (108.2) Ber. C 88.83 H 11.17 Gef. C 86.88 H 11.08

Mol.-Gew. Ber. 108.093 896 Gef. 108.093 103

IR von 5b: 1465 (m), 1440 (m), 1010 (w), 999 (w), 975 (s), 945 (s), 905 (s), 800 (m), 647 (s) cm⁻¹.

IR von 5c: 1460 (s), 1440 (m), 1417 (w), 973 (s), 945 (w), 890 (s) cm⁻¹.

IR von 5d: 1460 (m), 1440 (s), 970 (s), 940 (m), 895 (s), 795 (s), 645 (m) cm⁻¹.

Die 1,3,5-Octatriene sind leicht flüchtige farblose Flüssigkeiten mit Leinöl-artigem Geruch. Sie sind nur beständig, wenn sie in Lösung (z. B. Pentan), unter Stickstoff und im Dunkeln unterhalb –10°C aufbewahrt werden. Oberhalb dieser Temperatur, bei Luft- und Lichtzutritt oder in Substanz polymerisieren sie rasch und liefern ein weißes, in den gängigen Lösemitteln unlösliches, Polymerisat. Physikalische Daten und Spektren stammen daher von frisch destillierten bzw. gaschromatographisch isolierten Substanzen.

1,3-trans,5-cis-Octatrien (5a): Eine Lösung von 0.84 g (0.01 mol) 4a in 20 ml Methylchlorid wird unter N₂-Einleitung bei Raumtemp. zu einer Lösung von 3.48 g (0.01 mol) (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran¹⁵ in 200 ml Methylchlorid getropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wird die Lösung eingeengt und das entstandene Triphenylphosphinoxid mit Petroläther (30–40°C) ausgefällt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, Petroläther) wird der 2-trans,4-cis-Heptadiensäure-äthylester (6a) (90% trans-Isomeres) i. Vak. destilliert. Ausb. 1.5 g (90%), Sdp. 87°C/12 Torr, $n_D^{25} = 1.4883$.

IR: 2980 (m), 1715 (s), 1640 (m), 1305 (s), 1270 (s), 1182 (s), 1140 (s), 1045 (m), 999 (m), 870 (m) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.17 ppm (2 × CH₃, 6H), 2.15 (mc, 2H, CH₂), 4.15 (q, 2H, OCH₂), 5.9 (mc, 3H, CH=CH), 7.2 (mc, 1H, =CH–CO–).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.11 H 9.14 Gef. C 70.04 H 9.14

¹⁴ G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

¹⁵ O. Isler, H. Guttman, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957).

Die Reduktion von 6.50 g (42.20 mmol) Ester **6a** zum 2-*trans*,4-*cis*-Heptadien-1-ol (**7a**) erfolgt mit LiAlH₄ in wasserfreiem Äther (1 mol Ester/0.5 mol LiAlH₄). Ausb. 3.50 g (84%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 80°C/14 Torr, $n_D^{25} = 1.4898$.

C₇H₁₂O (112.2) Ber. C 74.96 H 10.77 Gef. C 74.82 H 10.70

Zur Oxidation von **7a** werden 35 g aktives Mangandioxid in 400 ml wasserfreiem Äther suspendiert und eine Lösung von 3.50 g (31.25 mmol) **7a** in 10 ml Äther langsam zugetropft. Bereits 15 min nach Zugabe des Alkohols ist die Reaktion beendet. Ausb. 3.30 g (65%) **8a**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°C/18 Torr, $n_D^{25} = 1.4990$.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.1 ppm (t, 3H, CH₃), 2.25 (q, 2H, CH₂), 6.1 (mc, 3H, CH=CH), 7.25 (mc, 1H, CH-CO), 9.6 (d, 1H, CHO).

C₇H₁₀O (110.2) Ber. C 76.33 H 9.14 Gef. C 75.24 H 9.37

Für die Wittig-Olefinierung werden 1.80 g (5.04 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 200 ml wasserfreiem Äther suspendiert und unter N₂-Einleitung bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium in n-Pentan versetzt. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. ist die Ylid-Bildung abgeschlossen. Es wird sodann eine Lösung von 0.55 g (5.00 mmol) **8a** in 20 ml Äther langsam eingerührt und das Reaktionsgemisch nach 4 h mit Eiswasser hydrolysiert. Man arbeitet weiter wie vorher angegeben auf. Nach vorangehender säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, n-Pentan) wird das 1,3-*trans*,5-*cis*-Octatrien (**5a**) i. Vak. destilliert. Ausb. 0.16 g (30%), Sdp. 56°C/40 Torr.

all-trans-1,3,5-Octatrien (**5c**) wird, ausgehend von **4b**, analog dargestellt.

1,3-*cis*,5-*trans*-Octatrien (**5d**): 10.85 g (26 mmol) **9** (Schmp. 200°C, zur Darstellung vgl. Lit.⁸⁾) und 2.25 g (40 mmol) frisch dest. Acrolein werden in 50 ml Acetonitril gelöst und bei -50°C mit 100 ml Ammoniak versetzt⁹⁾. Es wird 4 h bei -50°C gerührt, dann das Ammoniak langsam unter Rühren abgedampft, mit 50 ml Äther versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Reaktionsgemisch in kaltem Pentan aufgenommen und das Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Ausb. 1.12 g (40%), Sdp. 68°C/100 Torr (80%) *cis*-Isomeres.

1,3-*trans*-Octadien-5-*in* (**11a**) und 1,3-*cis*-Octadien-5-*in* (**11b**): 10 g (0.12 mol) **2** werden mit Mangandioxid (1:15) in Äther oxidiert. Ausb. 6.0 g (60%) **10**, Sdp. 52°C/50 Torr, farblose Flüssigkeit (sie wird an der Luft sehr bald gelb), $n_D^{25} = 1.4439$. Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 96°C (aus Äthanol). — IR: 2940 (m), 2270 (w), 2195 (s), 1655 (s), 1132 (m), 950 (m), 780 (s) cm⁻¹.

8.2 g (0.1 mol) 2-Pentin-1-al (**10**) werden mit 38.3 g (0.1 mol) Allyltriphenylphosphoniumbromid und 112 ml 0.9 N Butyllithium wie oben beschrieben nach Wittig umgesetzt. Ausb. 6.36 g (60%) **11a** + **11b**, Sdp. 70–71°C/50 Torr. Die beiden Isomeren lassen sich säulenchromatographisch gut trennen (Kieselgel 60, n-Pentan, Säule: 1.5 m × 3.5 cm). **11a**: $n_D^{25} = 1.5090$. — IR: 2200 (m), 1620 (m), 1315 (s), 995 (s), 940 (s), 900 (s) cm⁻¹. **11b**: $n_D^{25} = 1.5137$. — IR: 2200 (m), 1620 (m), 1315 (s), 997 (s), 900 (s), 782 (s), 665 (s), 440 (m) cm⁻¹.

C₈H₁₀ (106.2) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 88.79 H 9.65

Die getrennten Isomeren (je 300 mg **11a** bzw. **11b**) werden mit 0.1 ml Chinolin und 20 mg Lindlar-Katalysator (0.2 g Bleiacetat auf 10 g Pd/CaCO₃ 5%) in Methanol zu **5a** bzw. **5b** hydriert.