

995, 905 cm^{-1} . NMR.: 6,29 (1 H, *d/d*, $J = 17$ und 11 cps), 4,8–5,4 (6 H, *m*), 3,86 (2 H, *s* breit), 3,75 (1 H, *s*) (verschwindet nach Zugabe von D_2O), 2,1 (8 H, *m*) und 1,60 (6 H, *s* breit).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 82,03 H 11,14%

Säure 12. Analog der Darstellung der Säure **4** wurden 350 mg (1,6 mMol) β -Sinensal (**11**) mit 580 mg (3,4 mMol) Silbernitrat, 2 ml Äthanol, 1 ml Wasser und 7 ml 1N Natronlauge oxydiert. Dabei wurden 315 mg (84%) Säure **12** erhalten. IR.: 2400–3600, 1685, 1640, 1590, 990, 905 cm^{-1} . NMR.: 11,6 (1 H, *s*), 6,88 (1 H, *t*), 6,30 (1 H, *d/d*, $J = 17$ und 11 cps), 4,8–5,4 (5 H, *m*), 2,2 (8 H, *m*), 1,82 (3 H, *s*) und 1,61 (3 H, *s*).

Ester 13. Durch übliche Veresterung von 302 mg Säure **12** mit ätherischem Diazomethan wurden 320 mg Ester **13** erhalten. Eine Probe wurde gas-chromatographisch gereinigt. UV.: 222 nm ($\epsilon = 28700$). IR.: 1705, 1645, 1590, 995, 905 cm^{-1} . NMR.: 6,63 (1 H, *t*), 6,30 (1 H, *d/d*, $J = 17$ und 11 cps), 4,8–5,4 (5 H, *m*), 3,63 (3 H, *s*), 2,2 (8 H, *m*), 1,81 (3 H, *s*) und 1,60 (3 H, *s*). MS.: $M^+ = 248$.

LiAlH_4 -Reduktion des Esters 13. Die Reduktion von 170 mg Ester **13** mit LiAlH_4 in der für den Ester **5** beschriebenen Weise gab 128 mg Alkohol **14**, Sdp. $\sim 100^\circ/0,02$ Torr. Dieser war nach GC., DC., IR.- und NMR.-Spektren identisch mit dem durch NaBH_4 -Reduktion von β -Sinensal (**11**) erhaltenen Alkohol **14**.

SUMMARY

β -Sinensal, a flavor constituent of the Chinese orange, has been synthesized from myrcene by a four-step sequence of chemical operations.

Department of Chemistry,
Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Mass. 02139, USA

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. TERANISHI, A. F. THOMAS & P. SCHUDEL, Chem. Comm., im Druck.
- [2] K. L. STEVENS, R. E. LUNDIN & R. TERANISHI, J. org. Chemistry *30*, 1690 (1965).
- [3] R. DELABY & E. DUPIN, Bull. Soc. chim. France *5*, 931 (1938).
- [4] R. R. FRASER, Canad. J. Chemistry *38*, 549 (1960).
- [5] L. M. JACKMAN & R. H. WILEY, J. chem. Soc. *3*, 2886 (1960).
- [6] C. W. SMITH, D. G. NORTON & S. A. BALLARD, J. Amer. chem. Soc. *75*, 3316 (1953).
- [7] G. WITTIG & H.-D. FROMMELD, Chem. Ber. *97*, 3548 (1964).
- [8] G. STORK & S. R. DOWD, J. Amer. chem. Soc. *85*, 2178 (1963).
- [9] A. R. THOMAS, Chem. Comm., 1967, 947.
- [10] E. BERTELE & P. SCHUDEL, Helv. *50*, 2445 (1967).
- [11] R. TIOLLAIS, Bull. Soc. chim. France *14*, 708 (1947).

256. Synthese von α - und β -Sinensal¹⁾

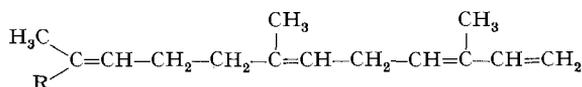
von E. Bertele und P. Schudel

(14. X. 67)

Aus dem Schalenöl von Orangen der Spezies *Citrus sinensis* L. haben TERANISHI und Mitarbeiter [1] [2] zwei Sesquiterpen-Aldehyde, welche mit α - und β -Sinensal bezeichnet wurden, isoliert. Die von den gleichen Autoren durchgeführte Struktur-aufklärung ergab eine in den Formelbildern **1** und **2** zum Ausdruck kommende,

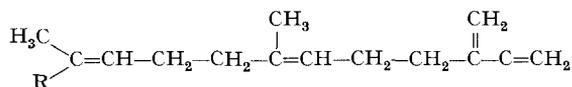
¹⁾ Auszugsweise vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schaffhausen (30. 9. 1967).

nahe Verwandtschaft zum Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff Farnesen. Die Stereochemie des α - bzw. β -Sinensals²⁾, welches theoretisch in 8 bzw. 4 geometrischen Isomeren vorliegen kann, blieb hingegen noch offen.



1a R = CHO: α -Sinensal²⁾

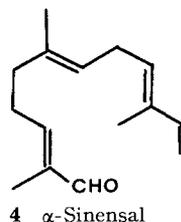
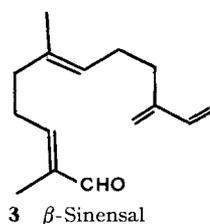
1b R = CH₃: α -Farnesen



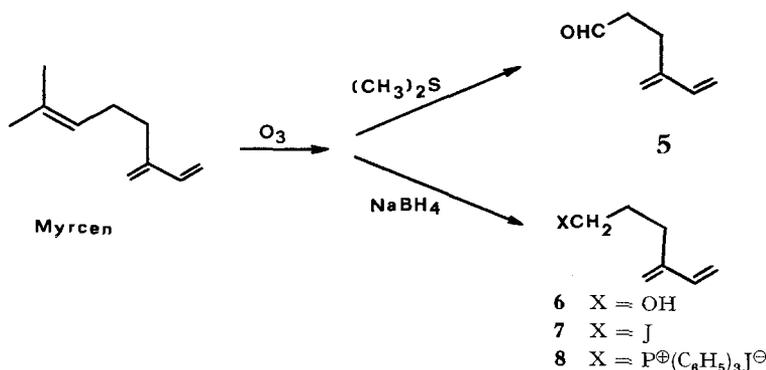
2a R = CHO: β -Sinensal²⁾

2b R = CH₃: β -Farnesen

Mit den nachfolgend beschriebenen Synthesen kann den beiden Sinensalen die *all-trans*-Konfiguration im Sinne der Formelbilder **3** und **4** zugeordnet werden.



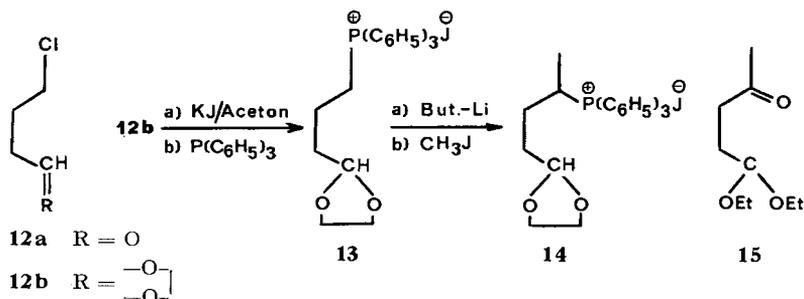
β -Sinensal. Ausgangspunkt für die Synthese von β -Sinensal war die Beobachtung, dass sich die isolierte Doppelbindung in Myrcen bei tiefen Temperaturen (-70°) selektiv mit Ozon angreifen lässt. Je nach Behandlung des nicht isolierten Ozonides mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ oder NaBH_4 kann so in 50 bis 60% Ausbeute der Dien-Aldehyd **5**



²⁾ Im Sinne einer konsequenten Weiterführung der bei den Farnesen-Isomeren gebräuchlichen [3] Zuordnung der Präfixe *alpha* und *beta* (vgl. **1b** und **2b**) schlagen wir vor, entgegen der ursprünglich eingeführten Unterscheidung der beiden Sinensale [2], die Verbindungen der Struktur **1a** (2,6,10-Trimethyl-dodeca-2,6,9,11-tetraen-al) mit α -Sinensal und diejenigen der Struktur **2a** (2,6-Dimethyl-10-methylen-dodeca-2,6,11-trien-al) mit β -Sinensal zu bezeichnen.

oder der Dien-Alkohol **6** erhalten werden. Das alkylierte Butadien-Strukturelement in den Verbindungen **5** und **6** gibt sich unter anderem³⁾ im Kernresonanzspektrum⁴⁾ zu erkennen (Myrcen-ähnlich im Bereich zwischen 4,8 und 6,7 ppm).

Sowohl der Dien-Aldehyd **5** als auch das aus dem Dien-Alkohol **6** über das entsprechende Jodid **7** zugängliche Phosphoniumsalz **8** können mit Hilfe der WITTIG-Reaktion zum Aufbau der zwei *cis-trans*-isomeren Trienacetale **9** und **10** Verwendung



finden. Dazu wurde entweder das Phosphoniumsalz **14** mit dem Aldehyd **5**, oder das Phosphoniumsalz **8** mit Lävulindehyd-diäthylacetal (**15**)⁵⁾ umgesetzt. Die Verbindung **14** lässt sich aus γ -Chlorbutyraldehyd (**12a**) [5] über die Reaktionsfolge **12a** \rightarrow **12b** \rightarrow **13** \rightarrow **14** herstellen⁶⁾.

Durch Kondensation des Dien-Aldehydes **5** mit dem der Verbindung **14** entsprechenden Phosphoran konnte in 60% Ausbeute ein Reaktionsprodukt isoliert werden, dessen spektrale Daten³⁾ mit den erwarteten Strukturen **9b** und **10b** übereinstimmen. Im Kernresonanzspektrum sind die charakteristischen Signale für das konjugierte Butadien-System zwischen 4,8 ppm und 6,7 ppm wiederum deutlich vertreten. Eine eventuelle Isomerisierung des Dien-Systems unter den Bedingungen der WITTIG-Reaktion kann durch das Fehlen von Signalen im Bereich von 2,8 ppm (charakteristisch für die Methylengruppe $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ in Ocimen) ausgeschlossen werden. Die gas-chromatographische Analyse⁶⁾ zeigte das Vorliegen von zwei Komponenten im ungefähren Mengenverhältnis 6:4. Diese wurden durch präparative Gas-Chromatographie⁶⁾ voneinander getrennt und einzeln charakterisiert.

Auf Grund der gleichen Bruttozusammensetzung ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$) und der ähnlichen spektralen Eigenschaften³⁾ muss den beiden Verbindungen die *cis-trans*-isomere Struktur **9b** bzw. **10b** zugeordnet werden. Die beiden Kernresonanz-Spektren unterscheiden sich u. a. durch die verschiedene Lage des Signals der olefinischen Methylgruppe ($\delta = 1,61$ ppm bzw. 1,71 ppm).

Nach Arbeiten von BATES *et al.* [6] kann die geometrische Isomerie an trisubstituierten Doppelbindungen des Typus $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ durch die unterschiedliche Lage der Resonanzstelle der Methyl-Protonen im NMR.-Spektrum bestimmt

tuierten Doppelbindungen des Typus $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ durch die unterschiedliche Lage der Resonanzstelle der Methyl-Protonen im NMR.-Spektrum bestimmt

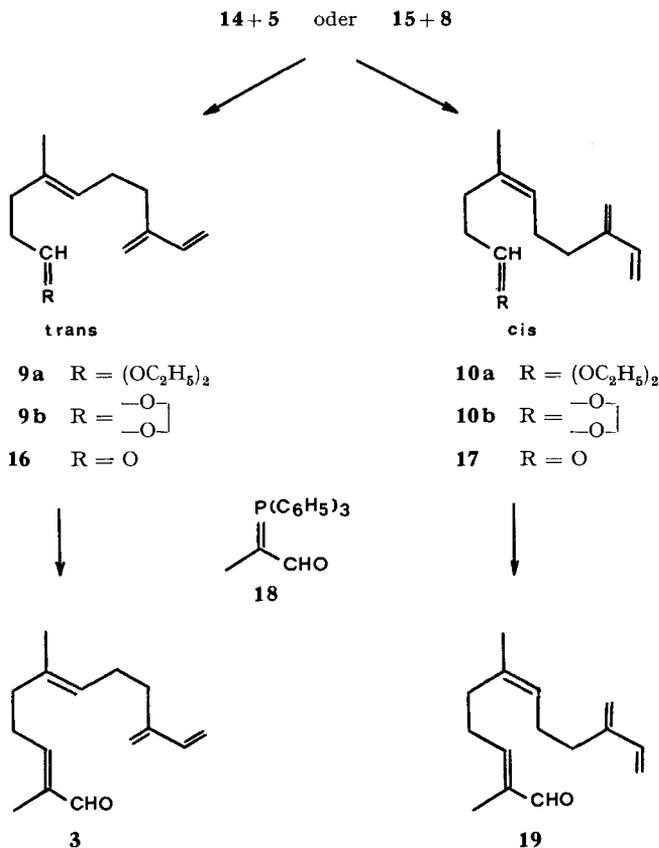
³⁾ Detaillierte Angaben der diversen spektralen Daten finden sich im experimentellen Teil.

⁴⁾ In CDCl_3 -Lösung, bei 60 MHz aufgenommen. δ -Werte in ppm bezüglich Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als internem Standard.

⁵⁾ Hergestellt nach Angaben von MONDON [4] aus Acetaldehyd und Acroleindiäthylacetal.

⁶⁾ Vgl. experimenteller Teil.

werden. Im *trans*-Isomeren erscheint dieses Signal bei höherem magnetischem Feld als im *cis*-Isomeren⁷⁾. Da die unmittelbare strukturelle Umgebung der zur Diskussion stehenden, dreifach substituierten Doppelbindung in **9** und **10** gleich ist wie in



den von BATES diskutierten Beispielen, kann dem in grösserer Menge anfallenden Isomeren **9b** die *trans*-Konfiguration zugeordnet werden.

Die Kondensation von Lävulinaldehdydiäthylacetal (**15**) mit dem aus **8** in Gegenwart von Butyl-Lithium sich bildenden Phosphoran führte hingegen in überwiegender Menge zum *cis*-Trienalacetal **10a** (9a : 10a \approx 3 : 7).

Der stereochemisch einheitliche Trienaldehyd⁸⁾ **16** bzw. **17** wurde durch saure Verseifung des Trien-Dioxolans **9b** bzw. **10b** erhalten.

Die zur Synthese von β -Sinensal noch fehlende α,β -ungesättigte Aldehyd-Funktion liess sich durch eine mit 75–80% Ausbeute ablaufende WITTIG-Kondensation mit (1-Formyl-äthyliden)-triphenylphosphoran (**18**) [7] einführen. Das aus dem *trans*-Trienaldehyd **16** erhaltene, einheitliche β -Sinensal (**3**) ist im IR-, NMR.- und UV.-Spektrum identisch mit dem von STEVENS *et al.* [1] beschriebenen Sinensal.

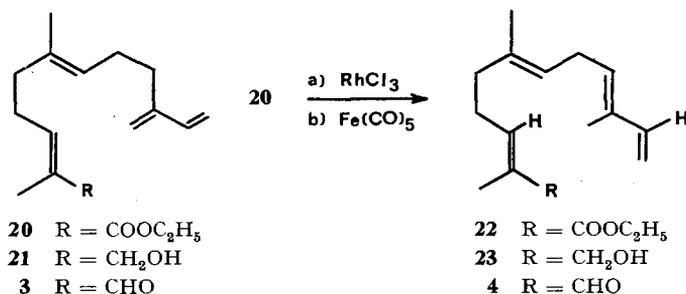
⁷⁾ Die Bezeichnungen *cis*- und *trans*- beziehen sich auf die Anordnung der Methylgruppe und des Vinyl-Wasserstoffs an der Doppelbindung.

Der Mischschmelzpunkt der beiden 2,4-Dinitrophenylhydrazone (Smp. 84,5–85,5°) zeigte keine Depression⁸⁾. Das aus der *cis*-Verbindung **17** erhaltene β -Sinensal **19** hingegen unterscheidet sich vor allem im NMR.-Spektrum deutlich vom natürlichen Produkt. Demzufolge kann dem natürlichen β -Sinensal die Δ^6 -*trans*-Konfiguration⁹⁾ zugeordnet werden.

Die von HOUSE & RASMUSSEN [8] gegebene Begründung der bevorzugten Bildung von *trans*-substituierten ungesättigten Estern aus gesättigten Aldehyden und (1-Äthoxycarbonyl-alkylden)-triphenylphosphoranen lässt unter gewissen Voraussetzungen auch für die Umsetzung **16** \rightarrow **3** bzw. **17** \rightarrow **19** eine entsprechende Stereoselektivität erwarten. Da sich dabei nur ein Isomeres (**3** bzw. **19**) in den angegebenen, relativ hohen Ausbeuten isolieren liess, konnte bereits vermutet werden, dass in **3** bzw. **19** die Δ^2 -Doppelbindung⁹⁾ in der *trans*-Konfiguration vorliegt.

Ein zweiter Anhaltspunkt für die Δ^2 -*trans*-Konfiguration gibt die Untersuchung von KLINCK & STOTHERS [9], wonach das Formylproton im Tiglinaldehyd bei 9,32 ppm (in CCl₄) erscheint. Unveröffentlichte Beobachtungen [10] an γ -substituierten 2-Methyl-butenalen bestätigen dies und lassen zudem das entsprechende CHO-Singlett in γ -substituierten *Angelica*-Aldehyd-Derivaten bei ca. 10,1 ppm erkennen. Natürliches β -Sinensal zeigt die CHO-Resonanzlinie bei 9,33 ppm (in CCl₄) [1].

Im weiteren führte die Umsetzung von (1-Äthoxycarbonyl-äthyliden)-triphenylphosphoran mit dem Trienaldehyd **16** in 75% Ausbeute zum Ester **20**. Diesem muss auf Grund der Lage des β -ständigen olefinischen Protons im NMR.-Spektrum ($\delta = 6,76$ ppm) die *trans*-Konfiguration zugeordnet werden¹⁰⁾. Reduktion mit LiAlH₄ und nachfolgende Oxydation des Alkohols **21** mit MnO₂ ergab den Aldehyd **3**, der sich ebenfalls mit natürlichem β -Sinensal identifizieren liess. Unter der plausiblen Annahme, dass die Überführung des Esters **20** in den Aldehyd **3** ohne Isomerisierung an der Δ^2 -Doppelbindung abläuft, kann somit dem aus *Citrus sinensis* L. isolierten β -Sinensal die *all-trans*-Konfiguration zugeordnet werden¹¹⁾.



⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. R. TERANISHI für die Überlassung einer Vergleichsprobe des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von β -Sinensal²⁾ und der Infrarot- sowie Kernresonanz-Spektren von α - und β -Sinensal.

⁹⁾ Die Numerierung der C-Atome folgt der in Anm. 2 gegebenen Genfer Nomenklatur.

¹⁰⁾ Die Zuordnung basiert auf den von JACKMAN & WILEY [11], FRASER [12] und PASCUAL *et al.* [13] veröffentlichten Arbeiten.

¹¹⁾ Die *all-trans*-Konfiguration geht auch aus der von BÜCHI & WÜEST [14] entwickelten Synthese hervor, die vereinbarungsgemäss gleichzeitig veröffentlicht wird.

Die Übertragung unserer Erfahrungen bei der Ozonolyse von Myrcen auf β -Farnesen (**2b**) eröffnete einen einfacheren Zugang zum *trans*-Trienaldehyd **16**⁶⁾. Somit lässt sich *all-trans*- β -Sinensal auch aus *all-trans*-Farnesol über die Stufen β -Farnesen [15] \rightarrow **16** synthetisieren¹²⁾.

α -Sinensal. Die in der Patentliteratur [17] beschriebene Umlagerung von Myrcen in Ocimen veranlasste uns zum Versuch, die Verbindung **20** in **22** überzuführen. Die Einwirkung von RhCl_3 in Äthanol auf den sterisch einheitlichen Ester **20** führte zu einem hauptsächlich aus zwei Komponenten (Verhältnis ca. 7:3)¹³⁾ bestehenden Reaktionsprodukt. Im Kernresonanzspektrum erscheinen die Signale der Methylen-Gruppe ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$) bei 2,85 ppm. Die für die *trans*-Ocimen-Struktur charakteristischen 4 Pike des Wasserstoffatoms an C-11⁹⁾ (Formelbild **22**) sind deutlich sichtbar (Resonanzstelle bei 6,38 ppm) [18], während die entsprechenden Signale für das *cis*-Isomere – (zum Teil mit dem bei 6,64 ppm liegenden Signal des Protons an C-3 überlappend) – nur andeutungsweise zu erkennen sind. Der in grösserer Menge vorliegenden Komponente kann deshalb die Δ^9 -*trans*⁹⁾-Konfiguration zugeordnet werden.

Arbeiten von PETTIT und Mitarbeitern [19] haben u. a. gezeigt, dass *cis*-1,3-Pentadien mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ den *trans*-1,3-Pentadien-eisentricarbonyl Komplex bildet. Aus anderweitigen Untersuchungen in unserem Laboratorium konnten auch Anhaltspunkte dafür gewonnen werden, dass sich *cis*-4-Methyl-3,5-hexadien-1-ol mit Eisenpentacarbonyl in den entsprechenden *trans*-Komplex umwandelt.

Durch Behandlung des RhCl_3 -Reaktionsproduktes mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Äther bei 180° und nachfolgender Zersetzung des Eisenkomplexes mit FeCl_3 wurde ein Produkt isoliert, in welchem die geometrisch isomeren Ester **22** im Verhältnis Δ^9 -*trans*: Δ^9 -*cis* \approx 95:5 vorlagen¹³⁾. Die 4 Pike des Protons an C-11 in **22** (*trans*-Ocimen-Struktur) sind im NMR.-Spektrum wiederum deutlich erkennbar⁶⁾; die dem *cis*-Isomeren zuzuordnenden Signale hingegen fehlen. Das Erscheinen des Signals des Protons an C-3 bei 6,64 ppm und das Fehlen der entsprechenden Resonanz bei 5,97 ppm weisen auf die unveränderte Tiglinester-Gruppierung in **22** hin¹⁰⁾. Aus dem NMR.-Spektrum kann nicht ganz eindeutig abgeleitet werden, ob die isolierte Δ^6 -Doppelbindung⁹⁾ noch ausschliesslich in der *trans*-Konfiguration vorliegt. Der Intensitätsvergleich der beiden sich teilweise überlappenden Methylsignale bei 1,78 und 1,71 ppm (CH_3 an C-2 und CH_3 an C-10)⁹⁾ mit dem deutlich getrennt erscheinenden Pik bei 1,64 ppm (CH_3 an C-6) weist auf ein Verhältnis von 2:1. Dies spricht für die überwiegende Erhaltung der ursprünglichen, in **20** vorliegenden Δ^6 -*trans*-Anordnung.

Die Überführung des Esters **22** in α -Sinensal (**4**) gelang in analoger Weise über den Alkohol **23**, wie im Falle von β -Sinensal beschrieben⁶⁾. Das erhaltene Produkt war im UV.-, IR.- und NMR.-Spektrum mit dem von FLATH *et al.* [2] beschriebenen Sinensal identisch⁸⁾. Demnach darf dem natürlichen, aus *Citrus sinensis* L. isolierten α -Sinensal²⁾ die *all-trans*-Konfiguration zugeordnet werden.

Den Herren Dr. H. KAPPELER und Dr. J. WILD danken wir für anregende Diskussionen.

¹²⁾ Eine weitere, von Myrcenol ausgehende Synthese von β -Sinensal²⁾ wurde kürzlich von THOMAS [16] beschrieben.

¹³⁾ Kapillargaschromatographisch analysiert⁶⁾.

Experimenteller Teil

unter Mitarbeit von **P. Göpfert** und **R. Beck**

Allgemeines. – 1. Die *Smp.* sind nicht korrigiert.

2. Die *IR.*-, *UV.*- und *NMR.*-Spektren wurden in unserem Laboratorium unter Leitung von Herrn Dr. E. BILLETTER aufgenommen. *IR.*-Spektren ohne Lösungsmittel auf einem Perkin-Elmer-Infracord-Gerät (relative Banden-Intensität: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach); *UV.*-Spektren auf einem BECKMAN DB-G-Spektrophotometer in Feinsprit (Absorptionsmaxima in nm, log *e*-Werte in Klammern); *NMR.*-Spektren auf einem Varian A60 A-Gerät bei 60 MHz. (Lösungsmittel: CDCl₃; chemische Verschiebungen (δ) in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als internem Standard. *J* = scheinbare Kopplungskonstante in Hz. *s* = Singlett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quadruplett, *m* = Multiplett, *h* = Signalhaufen).

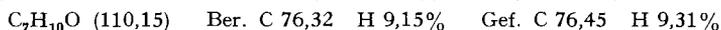
3. Die *Massenspektren* (MS.) wurden in den Laboratorien der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel, von Dr. W. VETTER und Dr. W. RICHTER, mit einem C.E.C. 21-110B Massenspektrometer registriert (Ionenquellentemperatur ca. 200°, Ionisierungsspannung 70 eV).

4. Die *Mikroanalysen* wurden in unserer Mikroanal. Abteilung von Frl. D. HOHL und Frl. J. BOUDIN, sowie teilweise in der Mikroanal. Abteilung der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel (Leitung Dr. A. DIRSCHERL), ausgeführt.

5. Wo nicht anders vermerkt, gelangte für die *gaschromatographischen Analysen* (GC.) ein F+M-Gerät, Modell 700 mit Heizdrahtdetektor, zur Anwendung. Kolonne: V₄A-Stahl, innerer Durchmesser: 4 mm, Länge: 2 m. Chromosorb W 60/80 mesh. und 30% DEGS: Carbowax 20 M ~ 1:1.

Myrcen → *Dien-Aldehyd 5*. In eine auf -70° abgekühlte Lösung von 27,6 g (202 mMol) Myrcen (ca. 98-proz.) in 100 ml Methanol leitete man während 7,5 Std. 9,7 g (202 mMol) Ozon¹⁴) ein. Die noch kalte Lösung wurde kurz mit Stickstoff durchgespült und dann mit 19 g (303 mMol) Dimethylsulfid versetzt. Man liess das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, und engte es nach 1,5 Std. am Rotationsverdampfer (Bad max. 30°) auf ca. 1/3 des Volumens ein. Nach der Aufnahme in Äther, zweimaligem Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat, mildem Absaugen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, destillierte man den Rückstand über eine VIGREUX-Kolonne: 1. Fraktion, Sdp. bis 50°/11 Torr: 2,5 g, nach GC. ca. 90% Edukt (Myrcen); ca. 10% Aldehyd **5**; 2. Fraktion, Sdp. 50–55°/11 Torr: 11,75 g, nach GC. ca. 95% Aldehyd **5**+ca. 5% Myrcen. Ausbeute: 58% unter Berücksichtigung des rückgewonnenen Myrcens.

Zur Analyse wurde eine Probe an der 10-fachen Menge Silicagel (MERCK 0,2–0,5) chromatographiert. Benzol eluierte den reinen Aldehyd **5**. $n_D^{20} = 1,4726$. *Smp.* des 2,4-Dinitrophenylhydrazons: 112–114°. NMR.: 2,60 (*s*, 4 H); 4,9–5,4 (*h*, 4 H); 6,26/6,54 (*2d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H); 9,87 (*s*, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 2700 (*m*), 1725 (*s*), 1600 (*s*), 900 (*s*) cm⁻¹. UV.: 225 (4,2).



Myrcen → *Dien-Alkohol 6*. Durch eine Lösung von 5 g (36,8 mMol) Myrcen (ca. 98-proz.) in 50 ml abs. Methanol wurden bei -70° 29,5 mMol Ozon¹⁴) während 66 Min. eingeleitet. Dann spülte man kurz mit Stickstoff und liess anschliessend bei 0° eine Lösung von 0,7 g (18,5 mMol) Natriumborhydrid in 20 ml Methanol/Wasser 1:1 rasch zutropfen. Nach 1–2 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 40–50°) auf ca. 1/3 eingengt. Nach dem Aufnehmen in Äther, dreimaligem Waschen mit gesättigter Natriumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat und Absaugen des Lösungsmittels erhielt man 3,0 g eines öligen Rückstandes. Seine Destillation (Zusatz von einer Spur Hydrochinon) ergab 2,1 g (51%) reinen (GC.) Alkohol **6** vom Sdp. 73–75°/11 Torr. $n_D^{20} = 1,4790$. NMR.: 1,3–2,5 (*h*, 5 H); 3,68 (*t*, *J* = 6, 2 H); 4,9–5,5 (*h*, 4 H); 6,25/6,55 (*2d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H). IR.: u. a. Signale bei 3300 (*s*), 1600 (*s*), 900 (*s*) cm⁻¹. UV.: 225 (4,1). MS.: Molekelionipik bei *m/e* 112.



Dien-Alkohol 6 → *Dien-Jodid 7*. Eine Lösung von 8 g (19,7 mMol) Triphenylphosphitmethjodid [20] in 15 ml Methylenchlorid wurde mit 1 g (8,9 mMol) des Alkohols **6** versetzt,

¹⁴) Ozonhaltiger Sauerstoff (ca. 35 mg O₃ pro l O₂) wurde mit einem OZONAIR-Gerät Typ «LABO» hergestellt.

dann wurde das Gemisch 15 Min. unter Stickstoff rückfließend gekocht. Die anfänglich dunkle Lösung entfärbte sich. Darauf verdünnte man mit Äther, wusch dreimal mit eiskalter 0,1N Natronlauge, dann zweimal mit Wasser und trocknete die Ätherlösung über Natriumsulfat. Nach Absaugen des Lösungsmittels verblieben 8,6 g Öl, welches an 30 g Silicagel (MERCCK 0,2-0,5) chromatographiert wurde. Hexan eluierte 1,36 g (65%) reines Jodid **7**. Zur Analyse wurde eine Probe im Kugelrohr destilliert. Sdp. $\sim 80^\circ/11$ Torr. $n_D^{20} = 1,5475$. NMR.: 1,7-2,5 (*h*, 4 H); 3,20 (*t*, *J* = 6, 2 H); 4,9-5,5 (*h*, 4 H); 6,25/6,54 (2*d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 1750 (*w*), 1640 (*w*), 1600 (*m*), 900 (*s*) cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{J}$ (222,07) Ber. C 37,86 H 4,99 J 57,15% Gef. C 37,89 H 5,19 J 57,46%

Dien-Jodid **7** \rightarrow Dien-Phosphoniumjodid **8**. 6 g (27 mMol) des Jodids **7** und 14 g (53 mMol) Triphenylphosphin löste man in 10 ml Benzol und liess 24 Std. bei 60° stehen. Das dabei kristallin ausgefallene Salz wurde nach dem Abnutschen dreimal mit Benzol gewaschen und 24 Std. bei 0,01 Torr I 20° getrocknet: 10,9 g (84%) farblose Kristalle. Smp. 146° . NMR.: 1,50-2,30 (*m*, 2 H); 2,66 (*t*, *J* = 7, 2 H); 3,36-4,0 (*m*, 2 H); 4,85-5,50 (*h*, 4 H); 6,17/6,47 (2*d*, *J* = 10, *J* = 10, 1 H); 7,50-8,20 (*h*, 15 H). IR. (Nujol): u. a. Banden bei 1590 (*m*), 1120 (*s*), 920 (*s*) cm^{-1} .

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{JP}$ Ber. C 61,99 H 5,41 J 26,20 P 6,39%
(484,34) Gef. „ 62,31 „ 5,99 „ 26,33 „ 6,42%

γ -Chlorbutyraldehyd (**12a**) \rightarrow Äthylenacetal des γ -Chlorbutyraldehyds (**12b**). Eine Lösung von 6,6 g (62,2 mMol) Aldehyd **12a** [5], 4,6 g (74 mMol) Äthylenglykol und ~ 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 35 ml Benzol wurde 18 Std. am Wasserabscheider gekocht. Dann nahm man das Produkt in Äther auf, spülte auf eiskalte 0,1N Natronlauge und wusch mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgesaugt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert: 7,33 g (78%), Sdp. $\sim 78^\circ/11$ Torr; gemäss GC. einheitlich. IR.: u. a. Banden bei 1140 (*s*), 1040 (*s*), 945 (*s*) cm^{-1} .

Äthylenacetal des γ -Chlorbutyraldehyds (**12b**) \rightarrow Äthylenacetal des γ -Jodbutyraldehyds. 9,4 g (62,6 mMol) Chloracetal **12b** und 11 g (73,2 mMol) Natriumjodid wurden in 50 ml Aceton gelöst und 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des Acetons engte man auf ca. $\frac{1}{3}$ ein. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und einmal mit Natriumthiosulfat und dreimal mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Absaugen des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert: 1. Fraktion: 3,9 g, Sdp. bis $100^\circ/11$ Torr; nach GC. Chlorid-Jodid Gemisch; 2. Fraktion: 6,9 g (45%), Sdp. $107^\circ/11$ Torr; Jodid.

Äthylenacetal des γ -Jodbutyraldehyds \rightarrow Phosphoniumjodid **13**. Man liess eine Lösung von 6,9 g (28,5 mMol) γ -Jodbutyraldehyd-Äthylenacetal und 7,6 g (29 mMol) Triphenylphosphin in 10 ml Benzol 24 Std. bei 60° stehen. Dabei kristallisierte das Phosphoniumsalz direkt aus. Die Kristalle wurden abgenutscht, mit Benzol gewaschen und getrocknet: 10,3 g (72%). Smp. $172-177^\circ$. NMR.: 1,5-2,2 (*m*, 4 H); 3,4-4,0 (*h*, 6 H); 4,91 (*t*, *J* = 4, 1 H); 7,5-8,0 (*h*, 15 H).

Darstellung der Trien-Dioxolane **9b** und **10b** (**13** \rightarrow **14**; **14** + **5** \rightarrow **9b** + **10b**). 1,5 g (3,0 mMol) des pulverisierten Phosphoniumsalzes **13** wurden in 10 ml abs. Tetrahydrofuran (über Lithiumaluminiumhydrid unter Stickstoff destilliert) aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 4,5 mMol Butyllithium in Hexan tropfenweise versetzt. Unter Rotfärbung ging das Phosphoniumjodid in Lösung. Nach ca. 10 Min. gab man 0,25 ml (4,5 mMol) Methyljodid zu. Die Lösung hellte sich auf und das Phosphoniumsalz **14** fiel zum Teil als Öl aus. Nach 10 Min. gab man nochmals 3,0 mMol Butyllithium in Hexan zu. Das Gemisch färbte sich wiederum dunkelrot. Nach weiteren 10 Min. pipettierte man 330 mg (3,0 mMol) des Dien-Aldehyds **5** zu. Eine halbe Stunde später wurden 100 mg sublimiertes Kalium-tert.-butylat zugegeben, wonach sich die Lösung völlig entfärbte. Nach 1,5 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch mit Pentan versetzt und vom ausfallenden Unlöslichen abdekantiert. Den Pentanextrakt wusch man mit Wasser neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 421 mg (63%) farbloses Öl. Sdp. $\sim 100^\circ/0,1$ Torr, $n_D^{20} = 1,4930$. NMR.: 1,62/1,71 (2*d*, *J* = 1, *J* = 1, 3 H) (Intensitätsverhältnis der Dublette ca. 6:4); 1,70-2,35 (*h*, 8 H); 3,6-4,2 (*m*, 4 H); 4,85 (*t*, *J* = 4, 1 H); 4,90-5,45 (*h*, 5 H); 6,25/6,54 (2*d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 1600 (*m*), 1145 (*s*), 1045 (*s*), 900 (*s*) cm^{-1} .

Nach GC. handelte es sich um ein Gemisch zweier Komponenten im Verhältnis 6:4, welches wie folgt präparativ aufgetrennt wurde¹⁵⁾: Apparatur: CARLO-ERBA G.B. Säule: Pyrex-U-Rohr; 1,8 m Länge, 16 mm Innen-Durchmesser. Stationäre Phase: 5% Apiezon L auf Chromosorb GAWDMCS, 45/60 mesh. Temperaturen: Injektor (Glas) 260°; Kolonne 210°. Detektor: Flammenionisations-Detektor; Split 0,6%. Trägergas: Stickstoff; 330 ml/Min. Eingespritzte Menge: 80 μ l pro Injektion.

Charakterisierung des trans-Trien-Dioxolans 9b: $n_D^{20} = 1,4919$. NMR.: 1,61 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,66–2,35 (*h*, 8 H); 3,6–4,2 (*m*, 4 H); 4,86 (*t*, *J* = 4, 1 H); 4,95–5,45 (*h*, 5 H); 6,26/6,54 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H). IR.: u.a. Banden bei 1600 (*m*), 1145 (*s*), 1045 (*s*), 900 (*s*) cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,77 H 9,52%

Charakterisierung des cis-Trien-Dioxolans 10b: $n_D^{20} = 1,4907$. NMR.: 1,71 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,75–2,4 (*h*, 8 H); 3,6–4,2 (*m*, 4 H); 4,85 (*t*, *J* = 4,5, 1 H); 4,95–5,45 (*h*, 5 H); 6,24/6,53 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H). IR.: u.a. Banden bei 1600 (*m*), 1145 (*s*), 1045 (*s*), 900 (*s*) cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,96 H 10,08%

Darstellung der Trien-Acetale 9a und 10a als Gemisch (8 + 15 \rightarrow 9a + 10a). 11,4 g (2,3 mMol) feinpulverisiertes Phosphoniumsalz **8** wurden in 80 ml Tetrahydrofuran (über Lithiumaluminiumhydrid unter Stickstoff destilliert) und 20 ml Äther (über Lithiumaluminiumhydrid destilliert) aufgeschlämmt. Bei -20° pipettierte man 19,4 ml (2,5 mMol) einer 1,2N Butyllithiumlösung in Hexan zu, worauf sich die Lösung rot färbte. Nach 30 Min. bei -20° kühlte man auf -60° ab und versetzte mit 4,5 g (2,6 mMol) Lävulinaldehyd-diäthylacetal (**15**). Nach 3,5 Std. Stehen bei Zimmertemperatur goss man auf Eiswasser und extrahierte mit Hexan. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Absaugen des Lösungsmittels chromatographierte man den Rückstand an der 10-fachen Menge Aluminiumoxid (CAMAG, basisch, Akt. I). Benzol eluierte 2,6 g dünn-schicht-chromatographisch einheitliches Material. Anschliessende Destillation im Kugelrohr ergab 2,4 g (40%) farbloses Öl. Sdp. $\sim 90^\circ/0,1$ Torr. $n_D^{20} = 1,4700$. Nach GC. und NMR.-Spektrum handelt es sich um ein 3:7-Gemisch zweier Komponenten. NMR.: 1,21 (*t*, *J* = 7, 6 H); 1,62/1,72 (2 *d*, *J* = 1, *J* = 1, 3 H) (Intensitätsverhältnis der Dublette ca. 3:7); 1,8–2,3 (*h*, 8 H); 3,2–3,9 (*h*, 4 H); 4,49 (*t*, *J* = 5,5, 1 H); 4,9–5,4 (*h*, 5 H); 6,24/6,54 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H). IR.: u.a. Banden bei 1740 (*w*), 1600 (*m*), 1140 (*s*), 1060 (*s*), 900 (*s*) cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (252,38) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,10 H 10,93%

Verseifung des trans-Trien-Dioxolans 9b zum trans-Trien-Aldehyd 16. Eine Lösung von 146 mg (0,65 mMol) trans-Trien-Dioxolan **9b** in 3,7 ml Dioxan und 1,2 ml 0,1N Schwefelsäure wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend versetzte man das Reaktionsprodukt mit Äther, wusch mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels destillierte man das Öl im Kugelrohr: 97 mg (83%) Öl vom Sdp. $\sim 100^\circ/0,1$ Torr. $n_D^{20} = 1,4909$. NMR.: 1,62 (*d*, *J* = 1, 3 H); 2,0–2,7 (*h*, 8 H); 4,8–5,5 (*h*, 5 H); 6,25/6,54 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H); 9,75 (*t*, *J* = 0,8, 1 H). IR.: u.a. Banden bei 2700 (*m*), 1730 (*s*), 1600 (*m*), 900 (*s*) cm^{-1} . UV.: 225 (4,2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178,26) Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,91 H 10,24%

Smp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons: 73–75°.

Die Verseifung des cis-Trien-Dioxolans 10a zum cis-Trien-Aldehyd 17 erfolgte analog wie im Falle des trans-Trien-Dioxolans **9b**. – $n_D^{20} = 1,4909$. NMR.: 1,69 (*d*, *J* = 1, 3 H); 2,1–2,3 (2 *s*, 4 H); 2,3–2,55 (*m*, 4 H); 4,8–5,5 (*h*, 5 H); 6,25/6,54 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H); 9,75 (*t*, *J* = 0,8, 1 H). IR.: u.a. Banden bei 2700 (*m*), 1740 (*s*), 1610 (*s*), 900 (*s*) cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178,26) Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. 80,87 H 9,98%

trans-Trien-Aldehyd **16** \rightarrow all-trans- β -Sinensal (**3**). Eine Lösung von 175 mg (0,98 mMol) trans-Trien-Aldehyd **16** und 318 mg (1,0 mMol) (1-Formyl-äthyliden)-triphenylphosphoran (**18**) in 5 ml Benzol wurde 40 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach saugte man das Benzol ab, versetzte mit Pentan, filtrierte vom ausgefallenen Phosphinoxid ab, dampfte das Lösungsmittel ein

¹⁵⁾ Die gas-chromatographischen Trennungen im präparativen Maßstab sowie die kapillargaschromatographischen Analysen wurden von Herrn H.-R. BUSER durchgeführt.

und destillierte den Rückstand im Kugelrohr: 161 mg (75%) **3** als farbloses Öl vom Sdp. $\sim 100^\circ/0,1$ Torr. Nach GC. einheitlich, $n_D^{20} = 1,5077$. NMR.: 1,62 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,75 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,9–2,6 (*h*, 8 H); 4,9–5,5 (*h*, 5 H); 6,26/6,54 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H); 6,47 (*t*, *J* = 6, 1 H); 9,33 (*s*, 1 H). NMR. in CCl_4 : 1,64 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,71 (*d*, *J* = 1, 3 H); 2,1–2,7 (*h*, 8 H); 4,85–5,4 (*h*, 5 H); 6,18/6,46 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H); 6,34 (*t*, *J* = 6, 1 H); 9,30 (*s*, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 2700 *m*, 1690 (*s*), 995 (*m*), 900 (*s*) cm^{-1} . UV.: 226 (4,46). MS.: Molekelionpik bei *m/e* 218.

$C_{15}H_{22}O$ (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 81,99 H 10,23%

2,4-Dinitrophenylhydrazon des synthetischen *all-trans*- β -Sinensals: 84,5–85,5°. Misch-Smp. mit dem Derivat des natürlichen β -Sinensals ohne Depression.

cis-Trien-Aldehyd 17 \rightarrow Δ^2 -*trans*- Δ^6 -*cis*- β -Sinensal (**19**). Die mit dem *cis-Trienaldehyd 17* analog durchgeführte Kondensation führte in 80% Ausbeute zum *cis*- β -Sinensal. Sdp. $\sim 100^\circ/0,1$ Torr, nach GC. einheitlich. $n_D^{20} = 1,5078$. NMR.: 1,67–1,73 (*h*, 6 H); 2,0–2,6 (*h*, 8 H); 4,9–5,4 (*h*, 5 H); 6,26/6,53 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H); 6,49 (*t*, *J* = 6, 1 H); 9,33 (*s*, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 2700 (*m*), 1690 (*s*), 995 (*m*), 900 (*s*) cm^{-1} . UV.: 225 (4,46).

$C_{15}H_{22}O$ (218,35) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,01 H 10,09%

2,4-Dinitrophenylhydrazon des synthetischen *trans-cis*- β -Sinensals: Smp. 95–96°. Misch-Smp. mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von natürlichem β -Sinensal: 83–84°.

trans-Trien-Aldehyd 16 \rightarrow *all-trans-Tetraen-Ester 20*. 1 g (5,6 mMol) des *trans-Trien-Aldehyds 16* gab man zu einer auf -20° abgekühlten Lösung von 3,3 g (9,1 mMol) (1-Äthoxycarbonyl-äthyliden)-triphenylphosphorans in 12 ml abs. Methylenchlorid, und liess während 30 Std. bei -20° stehen. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wurde Hexan zugegeben, das ausgefallene Phosphinoxid abgenutscht und das Filtrat eingengt. Den Rückstand destillierte man im Kugelrohr: 1,25 g (77%) farbloses Öl. Sdp. $\sim 100^\circ/0,1$ Torr. Zur Analyse wurde eine Probe an der 100-fachen Menge Silicagel (MERCK 0,05–0,2) chromatographiert. Benzol eluierte den Ester **20**. $n_D^{20} = 1,5009$. NMR.: 1,30 (*t*, *J* = 7, 3 H); 1,62 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,84 (*d*, *J* = 1, 3 H); 2,20/2,26 (2 *s*, 8 H); 4,21 (*q*, *J* = 7, 2 H); 4,9–5,3 (*h*, 5 H); 5,40 (*m*, 1 H); 6,26/6,55 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H); 6,76 (*m*, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 1720 (*s*), 1650 (*w*), 1600 (*w*), 900 (*s*) cm^{-1} . UV.: 223 (4,1). MS.: Molekelionpik bei *m/e* 262.

$C_{17}H_{26}O_2$ (262,38) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 78,04 H 10,09%

all-trans-Tetraen-Ester 20 \rightarrow *all-trans-Tetraen-Alkohol 21*. 66 mg (0,5 mMol) wasserfreies Aluminiumchlorid und 62 mg (1,56 mMol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 1 ml Äther (über Lithiumaluminiumhydrid unter Stickstoff destilliert) aufgeschlämmt und auf -80° abgekühlt. Nach der Zugabe von 180 mg (0,68 mMol) des Esters **20** liess man 15 Min. bei -30° stehen, kühlte wiederum auf -80° ab und versetzte die Lösung mit ca. 2 ml Methanol. Dann goss man auf eiskalte 0,1N HCl und extrahierte mit Äther. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Absaugen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 132 mg (87%) **21** als farbloses Öl vom Sdp. $\sim 100^\circ/0,01$ Torr. $n_D^{20} = 1,5083$. NMR.: 1,48 (*s* breit, 1 H); 1,63 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,69 (*d*, *J* = 1, 3 H); 2,0–2,3 (*h*, 8 H); 4,01 (*s*, 2 H); 4,9–5,5 (*h*, 6 H); 6,26/6,55 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 3350 (*s*), 3100 (*m*), 1600 (*s*), 900 (*s*) cm^{-1} . UV.: 224 (4,21). MS.: Molekelionpik bei *m/e* 220.

$C_{15}H_{24}O$ (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,45 H 11,20%

all-trans-Tetraen-Alkohol 21 \rightarrow *all-trans*- β -Sinensal (**3**). 73 mg (0,33 mMol) des Alkohols **21** und 220 mg MnO_2 (hergestellt nach ATTENBURROW *et al.* [21]) wurden in 2 ml Hexan aufgeschlämmt und 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren durch Cellit und dem Absaugen des Lösungsmittels destillierte man den Rückstand im Kugelrohr: 50 mg (68%), farbloses Öl, Sdp. $\sim 100^\circ/0,1$ Torr; nach GC.- sowie IR., NMR.- und UV.-Spektrum identisch mit dem auf vorgängig beschriebenem Weg **16** \rightarrow **3** gewonnenen β -Sinensal (**3**).

trans- β -Farnesen \rightarrow *trans-Trien-Aldehyd 16*. In eine Lösung von 12,5 g (61,3 mMol) β -Farnesen in 120 ml absolutem Methanol leitete man bei -80° während ca. 2 Std. 49 mMol Ozon¹⁴) ein. Dann wurden nach kurzem Spülen mit Stickstoff 6,75 ml (92 mMol) Dimethylsulfid bei 0° zugegeben. Nach $1\frac{1}{2}$ Std. Rühren bei 0° destillierte man das Methanol ab und chromatographierte den Rückstand an der 10-fachen Menge Silicagel (MERCK 0,05–0,2). Hexan eluierte 6,4 g Edukt (β -Farnesen); Benzol eluierte ein farbloses Öl, das im Kugelrohr destilliert wurde: 1,24 g (23% unter Berücksich-

tigung des zurückgewonnenen β -Farnesens) Aldehyd **16**, Sdp. $\sim 90^\circ/0,1$ Torr (nach GC. ca. 90-proz.), der sich mit dem über die WITTIG-Reaktion **14** \rightarrow **9b** \rightarrow **16** erhaltenen Aldehyd als identisch erwies.

all-trans-Tetraen-Ester **20** \rightarrow Δ^9 -cis-trans-Tetraen-Ester **22**. 570 mg (2,2 mMol) all-trans-Tetraen-Ester **20** und 30 mg (0,14 mMol) Rhodium (III)-chlorid-hydrat wurden in 4 ml abs. Äthanol gelöst und 70 Min. bei 70° stehengelassen (der Verlauf der Reaktion wurde gas-chromatographisch verfolgt). Dann versetzte man das Gemisch mit Äther, schüttelte zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschliessend einmal mit dest. Wasser durch, trocknete über Natriumsulfat, saugte das Lösungsmittel ab und chromatographierte den Rückstand (0,5 g) an der 25-fachen Menge Silicagel (MERCK 0,2–0,5). Benzol eluierte 440 mg Öl, das im Kugelrohr destilliert wurde: 366 mg (62%) **22** als farbloses Öl vom Sdp. $\sim 100^\circ/0,1$ Torr. $n_D^{20} = 1,5127$. NMR.: 1,29 (*t*, *J* = 7, 3 H); 1,64 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,76/1,83 (2 *s* breit, 6 H); 2,0–2,5 (*m*, 4 H); 2,85 (*t*, *J* = 7, 2 H); 4,2 (*q*, *J* = 7, 2 H); 4,8–5,6 (*h*, 4 H); 6,23/6,52 (2 *d*, *J* = 11, *J* = 11, 1 H); 6,64 (*t*, *J* = 7, 1 H); 6,95 (*d*, *J* = 11, andeutungsweise). IR.: u. a. Banden bei 1715 (*s*), 1650 (*w*), 1610 (*w*), 895 (*m*) cm^{-1} . UV.: 229 (4,36).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (262,38) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 78,08 H 10,18%

Die kapillar-gaschromatographische Analyse¹⁵⁾ des Reaktionsproduktes wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Apparatur: CARLO ERBA, Mod. D. Säule: 50-m-Glas-Kapillare mit 0,4 mm Innendurchmesser, geätzt und berusst. Phase: UCON 50/13 5100. Temperaturen: Injektor: 200° , Kolonne 160° . Trägergas: Helium, mittlere Geschwindigkeit: 25 cm/s. Detektor: Flammenionisations-Detektor. Dabei traten deutlich zwei Komponenten in Erscheinung. Die Integration der beiden Pike ergab ein Verhältnis von ca. 3:7. Zur Entfernung von eventuell vorhandenen Spuren von Rhodium-Komplexen wurde der erhaltene Ester in benzolischer Lösung mit 10 Mol-% Triphenylphosphin 15 Std. bei Zimmertemperatur behandelt. Durch nachfolgende Chromatographie an Silicagel konnte das Triphenylphosphin wieder abgetrennt werden.

Δ^9 -cis-trans-Tetraen-Ester **22** \rightarrow Δ^9 -trans-Tetraen-Ester **22**. Eine Lösung von 80 mg (0,3 mMol) Δ^9 -cis/trans-Tetraen-Ester **22** und 0,11 ml (0,9 mMol) Eisenpentacarbonyl in 2 ml abs. Äther wurde in einem 30 ml fassenden Autoklaven 1,5 Std. auf 180° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Abschrecken des Autoklaven spülte man den Inhalt mit Äther durch einen Cellit-Filter. Das Lösungsmittel und überschüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden durch Absaugen im Wasserstrahlvakuum entfernt. Den Rückstand nahm man in wenig Äthanol auf und tropfte die Lösung zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 1,6 g Eisen (III)-chlorid in 2 ml Äthanol. Nach 45 Min. Stehen bei Zimmertemperatur wurde Äther zugegeben und einmal mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Entfernens des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum lieferte die Destillation des Rückstandes im Kugelrohr 41 mg (51%) eines Öls vom Sdp. $\sim 110^\circ/0,1$ Torr. Zur Analyse wurde an der 200-fachen Menge Aluminiumoxid (CAMAG, basisch, Akt. III) chromatographiert. Laufmittel: Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \sim 50:1$.

Im Kapillar-Gas-Chromatogramm¹⁵⁾ (Bedingungen wie vorgängig beschrieben) zeigte das Produkt ein cis-trans-Isomeren-Verhältnis von ca. 5:95. NMR.: 1,25 (*t*, *J* = 7, 3 H); 1,64/1,71/1,78 (3 *d*, *J* = 1, *J* = 1, *J* = 1, 9 H); 2,0–2,5 (*h*, 4 H); 2,80 (*t*, *J* = 7,5, 2 H); 4,14 (*q*, *J* = 7, 2 H); 4,7–5,5 (*h*, 4 H); 6,16/6,43 (2 *d*, *J* = 10, *J* = 10, 1 H); 6,64 (*t*, *J* = 7, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 1715 (*s*), 1650 (*w*), 1610 (*w*), 895 (*m*) cm^{-1} . UV.: 230 (4,39). MS.: Molekelionpik bei 262.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (262,38) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 77,66 H 10,24%

all-trans-Tetraen-Ester **22** \rightarrow all-trans-Tetraen-Alkohol **23**. Die Reduktion wurde analog durchgeführt, wie bei der Reaktionsfolge **20** \rightarrow **21** beschrieben. Ausbeute: 80%. Sdp. $\sim 110^\circ/0,1$ Torr. NMR.: 1,50–1,95 (*h*, 10 H); 1,94–2,4 (*h*, 4 H); 2,82 (*t*, *J* = 7, 2 H); 3,90 (*s*, 2 H); 4,7–5,6 (*h*, 5 H); 6,16/6,45 (2 *d*, *J* = 10, *J* = 10, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 3350 (*s*), 1650 (*m*), 1610 (*m*), 995 (*m*), 895 (*m*) cm^{-1} . UV.: 232 (4,29). MS.: Molekelionpik bei *m/e* 220.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,60 H 11,25%

all-trans-Tetraen-Alkohol **23** \rightarrow all-trans- α -Sinensal (**4**). Die Oxydation wurde analog durchgeführt, wie bei der Reaktionsfolge **21** \rightarrow **3** beschrieben, Ausbeute: 52%. NMR.: in CCl_4 1,72 (*h*, 9 H); 1,9–2,6 (*h*, 4 H); 2,83 (*t*, *J* = 7, 2 H); 4,85 (*h*, 4 H); 6,14/6,43 (2 *d*, *J* = 10, *J* = 10, 1 H);

6,35 (*t*, *J* = 6, 1 H); 9,65 (*s*, 1 H). IR.: u. a. Banden bei 1725 (*w*), 1650 (*m*), 1610 (*m*), 995 (*m*), 895 (*m*) cm^{-1} . UV.: 232 (4,43). MS.: Molekelionpik bei *m/e* 218.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,55 H 10,16%

SUMMARY

β -Sinensal (2,6-dimethyl-10-methylene-dodeca-2,6,11-trienal) was synthesized from the diene-aldehyde **5**. This was converted into the *trans*- and *cis*-triene-aldehydes **16** and **17**, which were condensed with the phosphorane **18** to give the corresponding two geometrical isomers (**3** and **19**) of β -sinensal.

α -Sinensal (2,6,10-trimethyl-dodeca-2,6,9,11-tetraenal) was prepared from the tetraene-ester **20**. Treatment with RhCl_3 gave the ester **22**, which was transformed into *all-trans*- α -sinensal (**4**).

It is shown that α - and β -sinensal isolated from Chinese orange exist in the *all-trans*-configuration.

GIVAUDAN-ESROLKO AG

Forschungsgesellschaft, Dübendorf-Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. L. STEVENS, R. E. LUNDIN & R. TERANISHI, *J. org. Chemistry* **30**, 1690 (1965).
- [2] R. A. FLATH, R. E. LUNDIN & R. TERANISHI, *Tetrahedron Letters* **1966**, No. 3, 295.
- [3] J. SIMONSEN, «The Terpenes», Second Edition, Vol. 3, pp. 125, Cambridge 1961.
- [4] A. MONDON, *Angew. Chem.* **64**, 224 (1952).
- [5] R. B. LOFTFIELD, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1365 (1951).
- [6] R. B. BATES, R. H. CARNIGHAN, R. O. RAKUTIS & J. H. SCHAUBLE, *Chemistry & Ind.* **1962**, 1020; R. B. BATES, D. M. GALE & B. J. GRUNER, *J. org. Chemistry* **28**, 1086 (1963).
- [7] S. TRIPETT & D. M. WALKER, *J. chem. Soc.* **1961**, 1266.
- [8] H. O. HOUSE & G. H. RASMUSSEN, *J. org. Chemistry* **26**, 4278 (1961).
- [9] R. E. KLINCK & J. B. STOTHERS, *Canad. J. Chemistry* **44**, 45 (1966).
- [10] Dr. U. SCHWIEBER, F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel (Privatmitteilung). Vgl. auch R. RÜEGG, A. PFIFFNER & M. MONTAVON, *Recherches* **1966**, Nr. 15, 3.
- [11] L. M. JACKMAN & R. H. WILEY, *J. chem. Soc.* **1960**, 2886.
- [12] R. R. FRASER, *Canad. J. Chemistry* **38**, 549 (1960).
- [13] C. PASCUAL, J. MEIER & W. SIMON, *Helv.* **49**, 164 (1966).
- [14] G. BÜCHI & H. WÜEST, *Helv.* **50** 2440 (1967).
- [15] A. BHATI, *Perf. & Ess. Oil Record*, **1963**, 376.
- [16] A. F. THOMAS, *Chem. Comm.* **1967**, 947.
- [17] M. S. LEMBERG, *Franz. Pat. Nr. 1456900* (19. 9. 1966).
- [18] G. OHLOFF, J. SEIBL & E. sz. KOVÁTS, *Liebigs Ann. Chem.* **675**, 83 (1964).
- [19] G. F. EMERSON, J. E. MAHLER, R. KOCHHAR & R. PETTIT, *J. org. Chemistry* **29**, 3620 (1964).
- [20] S. R. LANDAUER & H. N. RHYDEN, *J. chem. Soc.* **1953**, 2224.
- [21] J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN & T. WALKER, *J. chem. Soc.* **1952**, 1094, insbesondere 1104.