

Pheromone, VII¹⁾

Synthese von 1-substituierten (Z)-9-Alkenen

Hans Jürgen Bestmann*, Werner Stransky, Otto Vostrowsky und Peter Range

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Henkestraße 42

Eingegangen am 11. April 1975

Es wird eine allgemeine Methode zur Darstellung von 1-substituierten (Z)-9-Olefinen durch stereoselektive Wittig-Reaktion beschrieben. Sie ermöglicht die Synthese von Pheromonen und die systematische Abwandlung ihrer Strukturen. Die physiologische Wirksamkeit einiger auf diesem Wege erhaltener Verbindungen wird diskutiert.

Pheromones, VII¹⁾

Synthesis of 1-Substituted (Z)-9-Alkenes

A general method to prepare 1-substituted (Z)-9-olefines is described, which allows the synthesis of pheromones and the systematic variation of their structures. The physiological activity of some of the compounds synthesized by this route is discussed.

Die systematische synthetische Abwandlung der Molekülstruktur von Sexuallockstoffen weiblicher Schmetterlinge (Ordnung *Lepidoptera*), insbesondere von Noctuidenarten, sowie die elektrophysiologische Testung der Syntheseprodukte durch Messung der Summenableitung im Elektroantennogramm (EAG)²⁾ führte zur Auffindung erster Regeln über Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und elektrophysiologischer Reizauslösung^{1, 3)}.

Wir berichten im folgenden über die im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführten Synthesen von 1-substituierten (Z)-9-Alkenen **4**, von denen einige, wie weiter unten beschrieben, als Pheromone bekannt sind oder pheromonähnliche Wirkungen zeigen.

Durch Ozonolyse von Ölsäure- bzw. Oleylalkoholderivaten **1A** – **L**⁴⁾, unter Verwendung von Triphenylphosphin zur Spaltung der Ozonide, erhält man die Aldehyde **2A** – **L**^{5, 6)}. Die *cis*-stereoselektive Wittig-Reaktion in Hexamethylphosphorsäuretriamid von **2** mit den Yliden **3**, die aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen mit $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PO}^\ominus$

¹⁾ Als VI. Mitteil. gilt E. Priesner, M. Jacobson und H. J. Bestmann, Z. Naturforsch. 30C, 283 (1975); V. Mitteil.: H. J. Bestmann, O. Vostrowsky und H. Platz, Chem.-Ztg. 98, 161 (1974).

²⁾ D. Schneider, Z. Vgl. Physiol. 40, 8 (1957).

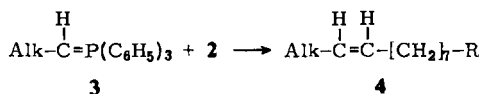
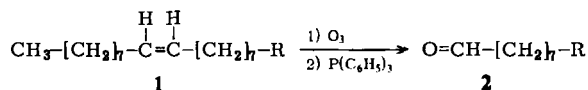
³⁾ Vgl. dazu auch die kurze Zusammenfassung dieser Ergebnisse von O. Vostrowsky, H. J. Bestmann und E. Priesner, Nachr. Chem. Tech. 21, 501 (1973).

⁴⁾ 1H, I vgl. C. D. Hurd und W. H. Saunders jr., J. Amer. Chem. Soc. 74, 5327 (1952). Ester 1K, L vgl. l. c.⁵⁾

⁵⁾ B. Helferich und W. Schäfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1914 (1924).

⁶⁾ H. J. Bestmann, P. Range und R. Kunstmann, Chem. Ber. 104, 65 (1971).

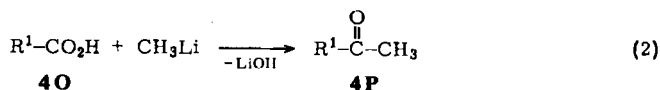
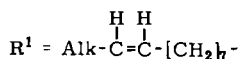
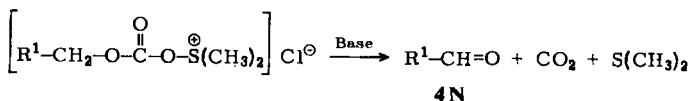
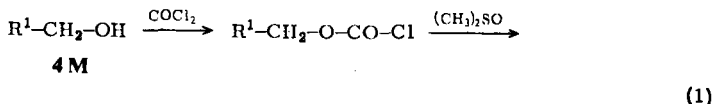
und $(\text{CH}_3)_2\text{N}^\ominus$ als Basen gewonnen werden⁷⁾, liefert die (*Z*)-9-Olefine **4A–L**. Der gaschromatographisch bestimmte (*E*)-Isomerenanteil liegt in allen Fällen zwischen 3 und 5%.



| | R | | R | | Alk | | Alk |
|----------|--|----------|--|----------|---------------------------------|----------|---|
| A | CH ₂ -O-CHO | I | CH ₂ OC ₂ H ₅ | a | H | g | CH(CH ₃)C ₂ H ₅ |
| B | CH ₂ -O-COCH ₃ | K | CO ₂ CH ₃ | b | CH ₃ | h | n-C ₅ H ₁₁ |
| C | CH ₂ -O-COC ₂ H ₅ | L | CO ₂ C ₂ H ₅ | c | C ₂ H ₅ | i | CH(C ₂ H ₅) ₂ |
| D | CH ₂ -O-COC ₃ H ₇ | M | CH ₂ OH | d | n-C ₃ H ₇ | k | n-C ₆ H ₁₃ |
| E | CH ₂ -O-COC ₄ H ₉ | N | CHO | e | i-C ₃ H ₇ | l | n-C ₈ H ₁₇ |
| F | CH ₂ -O-COCH ₂ CH(CH ₃) ₂ | O | CO ₂ H | f | n-C ₄ H ₉ | | |
| G | CH ₂ -O-COC ₅ H ₁₁ | P | COCH ₃ | | | | |
| H | CH ₂ OCH ₃ | | | | | | |

Die alkalische Verseifung der Acetate **4B** und der Carbonsäureester **4K** unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen führt ohne Isomerisierung zu den Alkoholen **4M** bzw. den Carbonsäuren **4O**.

Zu den Aldehyden **4N** gelangt man durch eine Variante⁸⁾ der Kornblum-Oxidation der Alkohole **4M**, die dem Schema (1) folgt.



Die Ketone **4P** lassen sich aus den Carbonsäuren **4O** mit Methylithium darstellen (Gleichung 2)⁹⁾.

Die Reaktionen (1) und (2) verlaufen ohne Isomerisierung.

⁷⁾ H. J. Bestmann und W. Stransky, *Synthesis* 1974, 798.

⁸⁾ D. H. R. Barton, B. J. Garner und R. H. Wightman, *J. Chem. Soc.* 1964, 1855.

⁹⁾ H. O. House und T. M. Bare, *J. Org. Chem.* 33, 943 (1968).

Physiologische Wirksamkeit

Mit den Verbindungen **4** wurden von E. Priesner an männlichen Tieren mehrerer Familien und Arten von Lepidopteren elektrophysiologische Summenableitungen durchgeführt¹⁾. Von den synthetisierten (Z)-9-Olefinen **4** ist das (Z)-9-Tetradecenylacetat (**4Bf**) als Sexuallockstoff weiblicher Tiere von *Spodoptera frugiperda* (*Noctuidae*) identifiziert worden¹⁰⁾; es ist weiterhin jeweils eine weibliche Pheromonkomponente von *Spodoptera littoralis* (*Noctuidae*)¹¹⁾, *Prodenia eridiana* (*Noctuidae*)¹²⁾, *Ancylis spectrana* (*Tortricidae*)¹³⁾, *Cadra cautella* (*Pyralidae*)¹⁴⁾ sowie *Adoxophyes orana*¹⁵⁾ und *Adoxophyes fasciata* (*Tortricidae*)¹⁶⁾. In den letzten Fällen ist eine zweite Pheromonkomponente (Z)-11-Tetradecenylacetat, das wir inzwischen ebenfalls in reiner Form hergestellt haben¹⁷⁾. Ein Gemisch unserer beiden synthetischen Produkte war im Freiland aktiv¹⁸⁾. Die Verbindung **4Bf** zeigte im Elektroantennogramm (EAG) weiterhin eine sehr starke Wirksamkeit bei folgenden Noctuidenarten: *Hyssia cavernosa*, *Polia nana*, *Polia pisi* und *Cucullia umbratica*. Eine gleich große elektrophysiologische Aktivität zeigt das (Z)-9-Tetradecen-1-ol (**4Mf**) bei *Cucullia lychnitis* (*Noctuidae*)¹⁾. Verhaltensstudien liegen bei diesen Tieren noch nicht vor.

(Z)-9-Tetradecenylformiat (**4Af**) ist im EAG bei *Heliothis zea* (*Noctuidae*) hoch wirksam¹⁾ und erwies sich als anlockend auf männliche Tiere dieser Art¹⁹⁾, dessen weibliches Pheromon das (Z)-11-Hexadecenal sein soll²⁰⁾.

Eine Mischung von **4Af** und (E)-9-Tetradecen-1-ol (**4Mf**) wirkt anlockend auf die Männchen von *Heliothis virescens*¹⁹⁾. Als weibliche Pheromonkomponenten dieser Art (*Noctuidae*) wurden kürzlich das (Z)-9-Tetradecenal (**4Nf**) und das (Z)-11-Hexadecenal genannt²⁰⁾. Wir konnten inzwischen das Vorkommen von (Z)-9-Tetradecenylformiat (**4Af**) im Drüsenextrakt weiblicher Tiere dieser Species nachweisen²¹⁾.

(Z)-9-Dodecenylacetat (**4Bc**), das als Weibchenpheromon von *Paralobesia viteana* (*Tortricidae*) beschrieben ist²²⁾, war im EAG bei *Rhyacionia buoliana* (*Tortricidae*) ebenfalls stark aktiv. Freilandversuche mit unserer synthetischen Verbindung zeigten jedoch, daß **4Bc** auf die männlichen Tiere dieser Art eine starke Repellentwirkung ausübt²³⁾. Als anlockendes Pheromon erwies sich kürzlich das (E)-9-Dodecenylacetat²⁴⁾, das ebenfalls im EAG stark anspricht. Dieser Befund, daß zwei geometrische Isomere im

¹⁰⁾ A. A. Sekul und A. N. Sparks, J. Econ. Entomol. **60**, 1270 (1967).

¹¹⁾ B. F. Nesbitt, P. S. Beevor, R. A. Cole, R. Lester und G. R. Poppi, Nature (London), New Biol. **244**, 208 (1973).

¹²⁾ M. Jacobson, R. E. Redfern, W. A. Jones und M. H. Aldridge, Science **170**, 542 (1970).

¹³⁾ A. K. Minks, W. L. Roelofs, F. J. Ritter und C. J. Persons, Science **180**, 1073 (1973).

¹⁴⁾ U. E. Brady, Life Sci. **13**, 227 (1973).

¹⁵⁾ G. M. Meijer, F. J. Ritter, C. J. Persons, A. K. Minks und S. Voerman, Science **175**, 1469 (1972).

¹⁶⁾ Y. Tamaki, H. Noguchi, T. Yushima und C. Hirano, Appl. Entomol. Zool. **6**, 139 (1971).

¹⁷⁾ H. J. Bestmann, I. Kantardjieff und O. Vostrowsky, unveröffentlicht.

¹⁸⁾ G. Neuffer, Anz. Schädlingskde., Pflanz.-Umweltschutz **47**, 116 (1974).

¹⁹⁾ Chem. Eng. News **50**, Nr. 49, 19 (1972).

²⁰⁾ W. L. Roelofs, A. S. Hill, R. T. Cardé und T. C. Baker, Life Sci. **14**, 1555 (1974).

²¹⁾ H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, W. Schwarz und H. Platz, unveröffentlicht.

²²⁾ W. L. Roelofs, J. P. Tette, E. F. Taschenberg und A. C. Comeau, J. Insect Physiol. **17**, 2235 (1971).

²³⁾ R. Lange und D. Hoffmann, Naturwissenschaften **59**, 217 (1972).

²⁴⁾ R. G. Smith, G. E. Daterman, G. D. Daves jr., K. D. McMurtrey, D. Kenneth und W. L. Roelofs, J. Insect Physiol. **20**, 661 (1974).

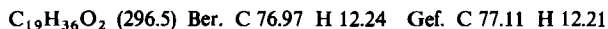
EAG hohe Wirkung zeigen, jedoch eine entgegengesetzte Verhaltensweise auslösen, erscheint uns von besonderem Interesse und wird weiter untersucht.

Wir danken Herrn Dr. E. Priesner, Max-Planck-Institut Seewiesen, für die Durchführung der elektrophysiologischen Messungen, Herrn Prof. Dr. R. Lange und Dr. G. Neuffer, Stuttgart, für die Ausführung von Freilandversuchen, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und den Farbwerken Hoechst für die Unterstützung dieser Arbeiten. Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Finanzierung eines 100-MHz-Kernresonanzgerätes.

Experimenteller Teil

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer C60H der Firma Jeol, Tokyo, in CCl_4 mit Tetramethylsilan als inneren Standard, und die IR-Spektren als Film aufgenommen.

1. (*Z*)-9-Octadecenylformiat (**1A**): 134.0 g (0.5 mol) Oleinalkohol, 115.0 g (2.5 mol) Ameisensäure und 1 ml konz. Schwefelsäure werden unter Rückfluß und Rühren 5 h gekocht. Anschließend gießt man auf Eiswasser und extrahiert mit Äther. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp. $127^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 133.0 g (90%).



2. Ester des Oleinalkohols (**1B–G**)

a) 134.0 g (0.5 mol) Oleinalkohol, 0.5 mol eines Carbonsäureanhydrids und 50 ml wasserfreies Pyridin werden 1 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird in 500 ml eisgekühlte 10proz. Schwefelsäure gegossen und wie im Versuch 1 aufgearbeitet.

b) Zu einer Mischung von 134.0 g (0.5 mol) Oleinalkohol und 50 ml wasserfreiem Pyridin tropft man unter Rühren und Kühlen 0.5 mol eines Säurechlorids, kocht anschließend 2 h unter Rückfluß und arbeitet nach 12 h wie unter a) auf.

Neben (*Z*)-9-Octadecenylacetat (**1B**)^{5,6)} wurden nach diesen beiden allgemeinen Methoden die in Tab. 1 angeführten Verbindungen dargestellt.

Tab. 1. Siedepunkte, Ausbeuten und Elementaranalysen der Verbindungen **1C–G**

| | (<i>Z</i>)-9-Octadecenyl- | Sdp. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Elementaranalyse | |
|-----------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------|---|--------------------------|----------------|
| | | | | | C | H |
| 1C | propionat ^{a)} | 155–156/0.05 | 93 | $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (324.6) | Ber. 77.72 Gef. 78.01 | 12.42 12.69 |
| D | butyrat ^{a)} | 165–168/0.02 | 92 | $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (338.6) | Ber. 78.04 Gef. 77.91 | 12.50 12.42 |
| E | valerianat ^{b)} | 153–156/0.01 | 71 | $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (352.6) | Ber. 78.34 Gef. 78.18 | 12.57 12.31 |
| F | isovalerianat ^{b)} | 155–160/0.01 | 80 | $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (352.6) | Ber. 78.34 Gef. 78.69 | 12.57 12.40 |
| G | hexanoat ^{b)} | 160–165/0.05 | 72 | $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (366.6) | Ber. 78.62 Gef. 78.68 | 12.65 12.70 |

^{a)} Dargestellt nach Methode a).

^{b)} Darstellung nach Methode b).

3. *Aldehyde 2*: In einer wie in l. c.⁶⁾ beschriebenen Versuchsanordnung ozonisiert man in 100 ml wasserfreiem Methylchlorid 300 mmol einer Verbindung **1** bei -40°C . Anschließend wird 15 min Stickstoff durch die Apparatur geleitet, das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt, mit 78.7 g (300 mmol) Triphenylphosphin versetzt und 12 h gerührt. Man destilliert das Lösungsmittel ab, versetzt den Rückstand mit 500 ml n-Hexan, läßt 3 h bei -20°C stehen, filtriert das ausgefallene Triphenylphosphinoxid ab und destilliert das Lösungsmittel fort. Der Rückstand wird über eine Silberspiegelkolonne mit großem Rücklaufverhältnis i. Vak. fraktioniert. Bei Sdp. $74^{\circ}\text{C}/3$ Torr geht das in allen Fällen gebildete Nonanal über. Über die dargestellten Aldehyde **2** informiert Tab. 2.

4. *Phosphoniumbromide, korrespondierend zu den Yliden 3e, g, i*: Zu einer Suspension von 52.5 g (0.2 mol) Triphenylphosphin in 250 ml n-Propanol gibt man 0.2 mol eines Alkylbromids und kocht 24 h unter Rückfluß. Anschließend fällt man das gebildete Phosphoniumbromid mit 250 ml Essigester langsam aus, kühlt 12 h auf 0°C , gibt 50 ml Äther zu und saugt ab. Die Verbindungen können aus Chloroform mit Essigester oder Äther umgefällt werden. Nach diesem allgemeinen Verfahren wurden folgende Phosphoniumbromide hergestellt:

Isobutyltriphenylphosphoniumbromid: Ausb. 50%, Schmp. 196°C .

$[\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{P}]\text{Br}$ (399.3) Ber. C 66.17 H 6.06 Gef. C 66.19 H 6.01

(2-Methylbutyl)triphenylphosphoniumbromid: Ausb. 49%, Schmp. 155°C .

$[\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{P}]\text{Br}$ (413.4) Ber. C 66.83 H 6.34 Gef. C 66.91 H 6.52

(2-Äthylbutyl)triphenylphosphoniumbromid: Ausb. 52%, Schmp. 144°C .

$[\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{P}]\text{Br}$ (427.4) Ber. C 67.45 H 6.61 Gef. C 67.87 H 6.78

5. *(Z)-9-Olefine 4A—L*: Zu 50 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid²⁵⁾ gibt man unter Rühren 0.94 g (24 mmol) kleingeschnittenes Kalium. Die anfangs tiefblaue Lösung schlägt nach etwa 15 min nach rotbraun um. Wenn sich nach 1–3 h alles Kalium gelöst hat, gibt man eines der zu **3** korrespondierenden Phosphoniumsalze zu und zieht das gebildete Dimethylamin i. Vak. ab. Nach 3 h Rühren tropft man unter Eiskühlung zu der so bereiteten Lösung des Ylids **3** 20 mmol des Aldehyds **2**, rührt anschließend 12 h bei Raumtemp., gießt das Reaktionsgemisch in 250 ml 5proz., auf 0°C abgekühlte Schwefelsäure und extrahiert mit n-Hexan. Die organische Phase wird nacheinander mit kalter, 5proz. Schwefelsäure, Wasser, Natriumhydrogensulfid und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, auf -25°C abgekühlt und vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid befreit. Man destilliert das n-Hexan ab, versetzt den Rückstand mit einigen ml des gleichen Lösungsmittels, kühlt erneut auf -25°C und filtriert das noch ausgefallene Triphenylphosphinoxid ab. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

Nach dieser allgemeinen Methode wurden die in Tab. 3 angeführten Verbindungen dargestellt, deren IR-Spektren in allen Fällen bei 968 cm^{-1} eine schwache Bande aufweist, die auf das Vorhandensein sehr geringer Mengen des *E*-Isomeren hindeutet. Das *Z/E*-Verhältnis läßt sich mittels Gaschromatographie an einer Kapillarsäule [Stahlsäule 100 m, 0.25 mm \varnothing mit DEGS (Polydiäthylenglykolsuccinat), N_2 1 ml/min, $165-185^{\circ}\text{C}$] oder einer gepackten Säule (Glassäule, 1.8 m, 3 mm \varnothing , Silar-10-C, 10% auf Chromosorb Q 80–100 mesh, N_2 40 ml/min) bestimmen. Es liegt in allen Fällen zwischen 95:5 und 97:3.

6. *(Z)-9-Alken-1-ole 4M*: Zu einer Lösung von 1.2 g NaOH in 10 ml Wasser gibt man 15 mmol eines *(Z)-9*-Alkenylacetats **4B** und homogenisiert das Gemisch mit Methanol. Anschließend wird

²⁵⁾ Absolutiert durch mehrstündiges Kochen über fein gepulvertem Calciumhydrid im Wasserstrahlvakuum (Rückfluß) und anschließende Destillation über eine Silberspiegelkolonne, Sdp. $106^{\circ}\text{C}/11$ Torr.

Tab. 2. Siedepunkte, Ausbeuten, Elementaranalysen, ¹H-NMR- und IR-Daten der Verbindungen 2

| 2 | 8-Formyl- | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H | ¹ H-NMR HCO | (t) OCH ₂ | IR (cm ⁻¹) ν _{C=O} |
|----|------------------------|---------------------------|-----------|---|--------------------------------------|------------------------|----------------------|--|
| 2A | octylformiat | 83–85/0.02 | 70 | C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.3) | Ber. 64,49 9,74 Gef. 64,21 9,73 | 0,45t | 5,92t | 1710 |
| B | octylacetat | 112–115/1,0 ^{a)} | 60 | C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200,3) | Ber. 65,97 10,07 Gef. 66,22 10,15 | 0,32t | 6,00t | 1710 |
| C | octylpropionat | 101/0,1 | 54 | C ₁₂ H ₂₂ O ₃ (214,3) | Ber. 67,25 10,35 Gef. 67,04 10,35 | 0,35t | 6,03t | 1710 |
| D | octylbutyrat | 120–121/0,4 | 56 | C ₁₃ H ₂₄ O ₃ (228,3) | Ber. 68,38 10,59 Gef. 68,35 10,39 | 0,48t | 6,02t | 1720 |
| E | octylvalerianat | 110–115/0,1 | 56 | C ₁₄ H ₂₆ O ₃ (242,4) | Ber. 69,38 10,81 Gef. 69,26 10,64 | 0,41t | 6,01t | 1720 |
| F | octylisovalerianat | 120–123/0,05 | 32 | C ₁₄ H ₂₆ O ₃ (242,4) | Ber. 69,38 10,81 Gef. 69,25 10,95 | 0,33t | 6,00t | 1720 |
| G | octylhexanoat | 110–115/0,01 | 47 | C ₁₅ H ₂₈ O ₃ (256,4) | Ber. 70,27 11,01 Gef. 70,09 11,11 | 0,41t | 6,05t | 1715 |
| H | octylmethyläther | 112/3,0 | 67 | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (172,3) | Ber. 69,72 11,70 Gef. 70,01 11,61 | 0,28t | 6,70t | 1715 |
| I | octyläthyläther | 113–115/2,5 | 33 | C ₁₁ H ₂₂ O ₂ (186,3) | Ber. 70,92 11,90 Gef. 71,11 11,71 | 0,38t | 6,60t | 1710 |
| K | octansäure-methylester | 118/3,0 ^{b)} | 49 | C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186,3) | Ber. 64,49 9,74 Gef. 64,69 9,71 | –0,1t | – | 1725 |
| L | octansäure-äthylester | 117/2,0 ^{c)} | 51 | C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200,3) | Ber. 65,97 10,07 Gef. 66,21 10,44 | 0,36t | 5,95q | 1710 |

^{a)} Lit. ⁵⁾ Sdp. 163°C/14 Torr. ^{b)} Lit. ⁵⁾ Sdp. 111–112°C/3 Torr. ^{c)} Lit. ⁵⁾ Sdp. 100–102°C/1 Torr.

Tab. 3. Siedepunkte, Ausbeuten, Elementaranalysen und IR-Daten der Verbindungen 4

| | Olefin 4 | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H | IR (cm ⁻¹) _{ν_{C=O}} |
|-----|------------------------------|----------------|-----------|---|--------------------------------------|---|
| | <i>-formiat</i> | | | | | |
| 4Ac | (Z)-9-Dodecenyln- | 78-80/0.05 | 34 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ (212.3) | Ber. 73.54 11.39 Gef. 73.53 11.58 | 1720 |
| Ad | (Z)-9-Tridecenyln- | 93-95/0.03 | 35 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226.4) | Ber. 74.29 11.58 Gef. 74.52 11.58 | 1710 |
| Af | (Z)-9-Tetradecenyln- | 97-100/0.01 | 39 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4) | Ber. 74.95 11.74 Gef. 74.80 11.83 | 1715 |
| Ah | (Z)-9-Pentadecenyln- | 106-107/0.01 | 49 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 11.89 Gef. 75.62 11.72 | 1715 |
| Alk | (Z)-9-Hexadecenyln- | 117-119/0.01 | 43 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.4) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 76.38 11.93 | 1720 |
| | <i>-acetat</i> | | | | | |
| 4Ba | 9-Decenyln- | 95-97/0.9 | 56 | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (198.3) | Ber. 72.68 11.18 Gef. 72.66 11.13 | 1725 |
| Bb | (Z)-9-Undecenyln- | 84/0.01 | 44 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ (212.3) | Ber. 73.54 11.39 Gef. 73.67 11.51 | 1725 |
| Bc | (Z)-9-Dodecenyln- | 101-102/0.1 | 51 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226.4) | Ber. 74.29 11.58 Gef. 74.43 11.74 | 1725 |
| Bd | (Z)-9-Tridecenyln- | 97/0.01 | 53 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4) | Ber. 74.95 11.74 Gef. 74.71 11.88 | 1725 |
| Be | 11-Methyl-(Z)-9-dodecenyln- | 87/0.15 | 19 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4) | Ber. 74.95 11.74 Gef. 74.80 11.62 | 1745 |
| Bf | (Z)-9-Tetradecenyln- | 102-104/0.01 | 51 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 11.89 Gef. 75.74 11.94 | 1725 |
| Bg | 11-Methyl-(Z)-9-tridecenyln- | 102/0.2 | 33 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 11.89 Gef. 75.38 11.87 | 1745 |
| Bh | (Z)-9-Pentadecenyln- | 118/0.01 | 57 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.4) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 76.27 11.86 | 1725 |
| Bi | 11-Äthyl-(Z)-9-tridecenyln- | 95/0.15 | 21 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.4) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 76.26 11.98 | 1745 |
| Bk | (Z)-9-Hexadecenyln- | 139/0.01 | 32 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5) | Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.48 12.34 | 1725 |

Tab. 3 (Fortsetzung)

| | Olefin 4 | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H | IR (cm ⁻¹) ν _{C=O} |
|-----|------------------------------|----------------|-----------|---|--------------------------------------|--|
| | <i>-propionat</i> | | | | | |
| 4Cc | (Z)-9-Dodecenyli- | 96—97/0.05 | 62 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4) | Ber. 74.95 11.74 Gef. 74.63 11.60 | 1720 |
| Cd | (Z)-9-Tridecenyli- | 105—106/0.04 | 51 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 11.89 Gef. 75.47 11.80 | 1725 |
| Ce | 11-Methyl-(Z)-9-dodecenyli- | 145/14 | 61 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 11.89 Gef. 75.23 11.69 | 1745 |
| Cf | (Z)-9-Tetradecenyli- | 108—110/0.04 | 50 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.4) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 76.06 12.14 | 1720 |
| Cg | 11-Methyl-(Z)-9-tridecenyli- | 150/14 | 60 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.4) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 76.24 12.00 | 1748 |
| Ch | (Z)-9-Pentadecenyli- | 122/0.05 | 58 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5) | Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.33 12.05 | 1725 |
| Ci | 11-Äthyl-(Z)-9-tridecenyli- | 155/14 | 46 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5) | Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.46 12.00 | 1748 |
| Ck | (Z)-9-Hexadecenyli- | 129—131/0.05 | 61 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (296.5) | Ber. 76.97 12.24 Gef. 77.17 12.30 | 1725 |
| | <i>-butyrat</i> | | | | | |
| 4Dc | (Z)-9-Dodecenyli- | 108/0.01 | 46 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 11.89 Gef. 75.43 11.70 | 1725 |
| Dd | (Z)-9-Tridecenyli- | 112—114/0.01 | 47 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.5) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 75.94 11.88 | 1720 |
| De | 11-Methyl-(Z)-9-dodecenyli- | 142/14 | 39 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.5) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 76.13 11.91 | 1748 |
| Df | (Z)-9-Tetradecenyli- | 118—121/0.01 | 55 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5) | Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.78 11.96 | 1730 |
| Dg | 11-Methyl-(Z)-9-tridecenyli- | 150/14 | 47 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5) | Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.52 12.02 | 1745 |
| Dh | (Z)-9-Pentadecenyli- | 130—131/0.01 | 48 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (296.5) | Ber. 76.97 12.24 Gef. 76.72 12.01 | 1725 |
| Di | 11-Äthyl-(Z)-9-tridecenyli- | 155/14 | 36 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (296.5) | Ber. 76.97 12.24 Gef. 77.17 12.08 | 1748 |
| Dk | (Z)-9-Hexadecenyli- | 142—145/0.02 | 52 | C ₂₀ H ₃₈ O ₂ (310.5) | Ber. 77.36 12.33 Gef. 77.49 12.19 | 1730 |

Tab. 3 (Fortsetzung)

| Olefin 4 | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H | IR (cm ⁻¹) ν _{C=O} |
|--------------------------|----------------|-----------|---|--------------------------------------|--|
| <i>-valerianat</i> | | | | | |
| 4Ec (Z)-9-Dodecenyln- | 129 - 131/0.15 | 53 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.4) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 75.77 11.85 | 1730 |
| 4Ed (Z)-9-Tridecenyln- | 147 - 149/0.25 | 48 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5) | Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.34 12.12 | 1730 |
| 4Ef (Z)-9-Tetradecenyln- | 146 - 147/0.1 | 60 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (296.5) | Ber. 76.97 12.24 Gef. 77.03 12.20 | 1735 |
| 4Eh (Z)-9-Pentadecenyln- | 160 - 161/0.15 | 56 | C ₂₀ H ₃₈ O ₂ (310.5) | Ber. 77.36 12.33 Gef. 77.29 12.10 | 1730 |
| 4Ek (Z)-9-Hexadecenyln- | 156 - 158/0.05 | 44 | C ₂₁ H ₄₀ O ₂ (324.6) | Ber. 77.72 12.42 Gef. 77.44 12.29 | 1735 |
| <i>-isovalerianat</i> | | | | | |
| 4Fc (Z)-9-Dodecenyln- | 118 - 122/0.1 | 53 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.5) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 76.22 11.77 | 1725 |
| 4Fd (Z)-9-Tridecenyln- | 125/0.01 | 41 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5) | Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.63 12.03 | 1725 |
| 4Ff (Z)-9-Tetradecenyln- | 130 - 140/0.1 | 39 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (296.5) | Ber. 76.97 12.24 Gef. 76.97 12.06 | 1730 |
| <i>-hexanoat</i> | | | | | |
| 4Gc (Z)-9-Dodecenyln- | 132 - 139/0.2 | 49 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5) | Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.23 11.95 | 1725 |
| 4Gd (Z)-Tridecenyln- | 142 - 148/0.3 | 37 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (296.5) | Ber. 76.97 12.24 Gef. 76.91 11.94 | 1725 |
| 4Gf (Z)-Tetradecenyln- | 135 - 140/0.1 | 22 | C ₂₀ H ₃₈ O ₂ (310.5) | Ber. 77.36 12.34 Gef. 77.15 12.34 | 1735 |
| <i>-methyläther</i> | | | | | |
| 4Hc (Z)-9-Dodecenyln- | 86 - 88/0.5 | 45 | C ₁₉ H ₃₆ O (268.3) | Ber. 78.72 13.21 Gef. 78.62 13.04 | - |
| 4Hd (Z)-9-Tridecenyln- | 102 - 104/0.5 | 43 | C ₁₄ H ₂₈ O (212.4) | Ber. 79.18 13.30 Gef. 79.46 13.25 | - |
| 4Hf (Z)-9-Tetradecenyln- | 104 - 105/0.4 | 45 | C ₁₅ H ₃₀ O (226.4) | Ber. 79.58 13.36 Gef. 79.62 13.24 | - |
| 4Hh (Z)-9-Pentadecenyln- | 123 - 125/0.3 | 39 | C ₁₆ H ₃₂ O (240.4) | Ber. 79.93 13.42 Gef. 80.19 13.25 | - |
| 4Hk (Z)-9-Hexadecenyln- | 110 - 112/0.06 | 50 | C ₁₇ H ₃₄ O (254.5) | Ber. 80.24 13.47 Gef. 79.96 13.58 | - |

Tab. 3 (Fortsetzung)

| | Olefin 4 | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H | IR (cm ⁻¹) Vc=0 |
|------------|--------------------------------|----------------|-----------|---|--------------------------------------|--------------------------------|
| | <i>-äthyläther</i> | | | | | |
| 4Ic | (Z)-9-Dodecenyli- | 95-97/0.3 | 50 | C ₁₄ H ₂₈ O (212.4) | Ber. 79.18 13.30 Gef. 79.32 13.27 | - |
| If | (Z)-9-Tetradecenyli- | 104-106/0.2 | 55 | C ₁₆ H ₃₂ O (240.4) | Ber. 79.93 13.42 Gef. 79.90 13.69 | - |
| Ik | (Z)-9-Hexadecenyli- | 129-131/0.2 | 51 | C ₁₈ H ₃₆ O (268.5) | Ber. 80.53 13.52 Gef. 80.28 13.43 | - |
| | <i>-methyl ester</i> | | | | | |
| 4Kc | (Z)-9-Dodecensäure- | 82-83/0.03 | 49 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ (212.3) | Ber. 73.54 11.39 Gef. 73.77 11.51 | 1730 |
| Kd | (Z)-9-Tridecensäure- | 91-93/0.01 | 35 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226.4) | Ber. 74.29 11.58 Gef. 74.31 11.68 | 1720 |
| Ke | 11-Methyl-(Z)-9-dodecensäure- | 72/0.2 | 34 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226.4) | Ber. 74.29 11.58 Gef. 74.38 11.53 | 1740 |
| Kf | (Z)-9-Tetradecensäure- | 97-99/0.01 | 55 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4) | Ber. 74.95 11.74 Gef. 74.82 11.64 | 1720 |
| Kg | 11-Methyl-(Z)-9-tridecensäure- | 75/0.05 | 39 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4) | Ber. 74.95 11.74 Gef. 75.04 11.65 | 1740 |
| Kh | (Z)-9-Pentadecensäure- | 100-102/0.01 | 51 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 11.89 Gef. 75.25 11.62 | 1730 |
| Ki | 11-Äthyl-(Z)-9-tridecensäure- | 100/0.2 | 48 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 11.89 Gef. 75.73 11.86 | 1740 |
| Kk | (Z)-9-Hexadecensäure- | 124-126/0.05 | 50 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268.4) | Ber. 76.06 12.02 Gef. 76.02 11.95 | 1725 |

Tab. 3 (Fortsetzung)

| | Olefin 4 | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H | IR (cm ⁻¹) ν _{C=O} |
|-----|------------------------------------|----------------|-----------|---|--------------------------------------|--|
| 4Lc | -äthylester (Z)-9-Dodecensäure- | 80-82/0,01 | 53 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226,4) | Ber. 74,29 11,58 Gef. 74,09 11,38 | 1730 |
| 4Ld | (Z)-9-Tridecensäure- | 84-86/0,01 | 43 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240,4) | Ber. 74,95 11,74 Gef. 75,24 11,86 | 1725 |
| 4Le | 11-Methyl-(Z)-9-dodecensäure- | 90/0,2 | 45 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240,4) | Ber. 74,95 11,74 Gef. 75,02 11,48 | 1725 |
| 4Lf | (Z)-9-Tetradecensäure- | 102-106/0,01 | 44 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254,4) | Ber. 75,54 11,89 Gef. 75,79 11,90 | 1730 |
| 4Lg | 11-Methyl-(Z)-9-tridecensäure- | 102/0,4 | 41 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254,4) | Ber. 75,54 11,89 Gef. 75,87 12,00 | 1725 |
| 4Lh | (Z)-9-Pentadecensäure- | 109/0,01 | 43 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268,4) | Ber. 76,06 12,02 Gef. 76,32 11,96 | 1730 |
| 4Li | 11-Äthyl-(Z)-9-tridecensäure- | 100/0,03 | 48 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (268,4) | Ber. 76,06 12,02 Gef. 75,82 11,75 | 1725 |
| 4Lk | (Z)-9-Hexadecensäure- | 117-118/0,01 | 48 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282,5) | Ber. 76,54 12,13 Gef. 76,55 11,98 | 1730 |

Tab. 4. Siedepunkte, Ausbeuten, Elementaranalysen und IR-Daten der (Z)-9-Alken-1-ole 4M

| | Alkenol | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C H | IR (cm ⁻¹) _{VOH} |
|-----|-------------------------------|----------------|-----------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 4Ma | 9-Decen-1-ol | 60/0.01 | 79 | C ₁₀ H ₂₀ O (156.3) | Ber. 76.86 12.91 Gef. 76.72 12.96 | 3300 |
| Mb | (Z)-9-Undecen-1-ol | 71/0.01 | 87 | C ₁₁ H ₂₂ O (170.3) | Ber. 77.58 13.02 Gef. 77.52 13.28 | 3280 |
| Mc | (Z)-9-Dodecen-1-ol | 83/0.01 | 79 | C ₁₂ H ₂₄ O (184.3) | Ber. 78.19 13.12 Gef. 78.13 13.27 | 3275 |
| Md | (Z)-9-Tridecen-1-ol | 92-93/0.01 | 87 | C ₁₃ H ₂₆ O (198.3) | Ber. 78.72 13.21 Gef. 78.69 13.17 | 3290 |
| Me | 11-Methyl-(Z)-9-dodecen-1-ol | 78/0.05 | 55 | C ₁₃ H ₂₆ O (198.3) | Ber. 78.72 13.21 Gef. 78.70 13.19 | 3300 |
| Mf | (Z)-9-Tetradecen-1-ol | 101-105/0.01 | 82 | C ₁₄ H ₂₈ O (212.4) | Ber. 79.18 13.30 Gef. 79.38 13.17 | 3290 |
| Mg | 11-Methyl-(Z)-9-tridecen-1-ol | 95/0.05 | 96 | C ₁₄ H ₂₈ O (212.4) | Ber. 79.18 13.30 Gef. 79.44 13.31 | 3300 |
| Mh | (Z)-9-Pentadecen-1-ol | 108-111/0.01 | 87 | C ₁₅ H ₃₀ O (226.4) | Ber. 79.58 13.36 Gef. 79.42 13.59 | 3280 |
| Mi | 11-Äthyl-(Z)-9-tridecen-1-ol | 87/0.01 | 69 | C ₁₅ H ₃₀ O (226.4) | Ber. 79.58 13.36 Gef. 79.48 13.12 | 3300 |
| Mk | (Z)-9-Hexadecen-1-ol | 137-138/0.03 | 79 | C ₁₆ H ₃₂ O (240.4) | Ber. 79.93 13.42 Gef. 79.79 13.31 | 3300 |

Tab. 5. Siedepunkte, Ausbeuten, Elementaranalysen und IR-Daten der (Z)-9-Alkensäuren 4O

| -säure | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C | H | IR (cm ⁻¹) ν _{C=O} |
|--------|----------------|-----------|---|--------------------------|----------------|--|
| 4Oc | 115/0.02 | 88 | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (198.3) | Ber. 72.68 Gef. 72.84 | 11.18 11.25 | 1700 |
| Od | 122 - 124/0.02 | 65 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ (212.3) | Ber. 73.54 Gef. 73.65 | 11.39 11.51 | 1700 |
| Oe | 120/0.1 | 75 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ (212.3) | Ber. 73.54 Gef. 73.84 | 11.39 11.64 | 1700 |
| Of | 133/0.03 | 68 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226.4) | Ber. 74.29 Gef. 74.24 | 11.58 11.75 | 1700 |
| Og | 130/0.1 | 76 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226.4) | Ber. 74.29 Gef. 74.59 | 11.58 11.68 | 1700 |
| Oh | 136 - 138/0.01 | 70 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4) | Ber. 74.95 Gef. 75.32 | 11.74 11.69 | 1695 |
| Oi | 120/0.01 | 75 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4) | Ber. 74.95 Gef. 74.64 | 11.74 11.63 | 1700 |
| Ok | 152 - 154/0.02 | 67 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4) | Ber. 75.54 Gef. 75.29 | 11.89 11.65 | 1695 |

Tab. 6. Siedepunkte, Ausbeuten, Analysen und IR-Daten der Methylketone 4P

| -decan-2-on | Sdp. (°C/Torr) | Ausb. (%) | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse C | H | IR (cm ⁻¹) ν _{C=O} |
|-------------|----------------|-----------|--|--------------------------|----------------|--|
| 4Pc | 91 - 93/0.15 | 76 | C ₁₃ H ₂₄ O (196.3) | Ber. 79.53 Gef. 79.78 | 12.32 12.39 | 1715 |
| Pe | 75/0.05 | 71 | C ₁₄ H ₂₆ O (210.4) | Ber. 79.94 Gef. 80.10 | 12.46 12.61 | 1710 |
| Pf | 90 - 93/0.1 | 69 | C ₁₅ H ₂₈ O (224.4) | Ber. 80.29 Gef. 80.97 | 12.58 12.91 | 1720 |
| Pg | 80/0.05 | 78 | C ₁₅ H ₂₈ O (224.4) | Ber. 80.29 Gef. 80.24 | 12.58 12.60 | 1710 |
| Pi | 89/0.05 | 80 | C ₁₆ H ₃₀ O (238.4) | Ber. 80.61 Gef. 80.44 | 12.68 12.30 | 1710 |
| Pk | 106/0.1 | 75 | C ₁₇ H ₃₂ O (252.4) | Ber. 80.88 Gef. 80.64 | 12.78 12.73 | 1715 |
| Pl | 118 - 120/0.05 | 70 | C ₁₉ H ₃₆ O (280.5) | Ber. 81.36 Gef. 81.69 | 12.94 12.78 | 1715 |

2 h unter Rückfluß gekocht, das Methanol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand i. Vak. destilliert. Tab. 4 zeigt die so dargestellten Verbindungen.

7. (*Z*)-9-Alkenale **4N**: Zu 25 ml mit Phosgen gesättigtem Äther gibt man eine Lösung von 10 mmol eines (*Z*)-9-Alken-1-ols **4M** und rührt 12 h bei Raumtemp. Anschließend wird der Äther abdestilliert und der Rückstand in 100 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gelöst. Unter Rühren und Kühlen auf 10–15°C fügt man 1.21 g (12 mol) Triäthylamin zu, rührt 1 h und destilliert das entstehende Dimethylsulfid i. Vak. ab. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit Äther extrahiert, die ätherische Phase eingedampft und der Rückstand mit 40proz. Natriumhydrogensulfidlösung 1 h gerührt. Das entstandene Hydrogensulfidaddukt wird abgesaugt und mit 50 ml 10proz. Schwefelsäure 15 min auf 50°C erwärmt. Man äthert aus, trocknet die Ätherphase über Magnesiumsulfat, verreibt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand i. Vak. Nach dieser Methode wurden folgende Verbindungen dargestellt:

(*Z*)-9-Dodecenal (**4Ne**): Ausb. 19%, Sdp. 62°C/0.02 Torr. – IR: 2700 cm⁻¹ (HC=O). – ¹H-NMR: τ = 0.23 (t, CH=O), 4.70 (mc, olef. H). – MS: M⁺ m/e = 182.

C₁₂H₂₂O (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 79.36 H 12.04

(*Z*)-9-Tetradecenal (**4Nf**): Ausb. 21%, Sdp. 89°C/0.06 Torr. – IR: 2690 cm⁻¹ (HC=O). – ¹H-NMR: τ = 0.26 (t, CH=O), 4.69 (mc, olef. H). – MS: M⁺ m/e = 210.

C₁₄H₂₆O (210.4) Ber. C 79.94 H 12.46 Gef. C 79.68 H 12.38

8. (*Z*)-9-Alkensäuren **4O**: Zu einer Lösung von 1.2 g NaOH in 10 ml Wasser gibt man 15 mmol eines (*Z*)-9-Alkensäure-äthylesters **4L** und homogenisiert das Gemisch mit Methanol. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß gekocht, dann das Methanol i. Vak. abdestilliert, die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Waschen der ätherischen Phase mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther vertrieben und der Rückstand i. Vak. destilliert. Die Tab. 5 zeigt die so dargestellten Verbindungen.

9. Methylketone **4P**: Zu einer Lösung von 2 mmol einer Carbonsäure **4O** tropft man bei 0°C unter Rühren, Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß 4.2 mmol Methylolithium in Äther, rührt 4 h, gießt auf 5proz. Schwefelsäure von 0°C und trennt die ätherische Phase ab. Nach Waschen und Trocknen wird das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand i. Vak. destilliert. Nach dieser Methode wurden die in Tab. 6 angeführten Verbindungen hergestellt.

[156/75]