

Pheromone, XXVII¹⁾

Stereoselektive Synthese von (Z)-13-Octadecenal, einer Komponente des Pheromons des Reisstengelbohrers *Chilo suppressalis* (Lepidoptera)

Hans Jürgen Bestmann*, Reinhard Wax und Otto Vostrowsky

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

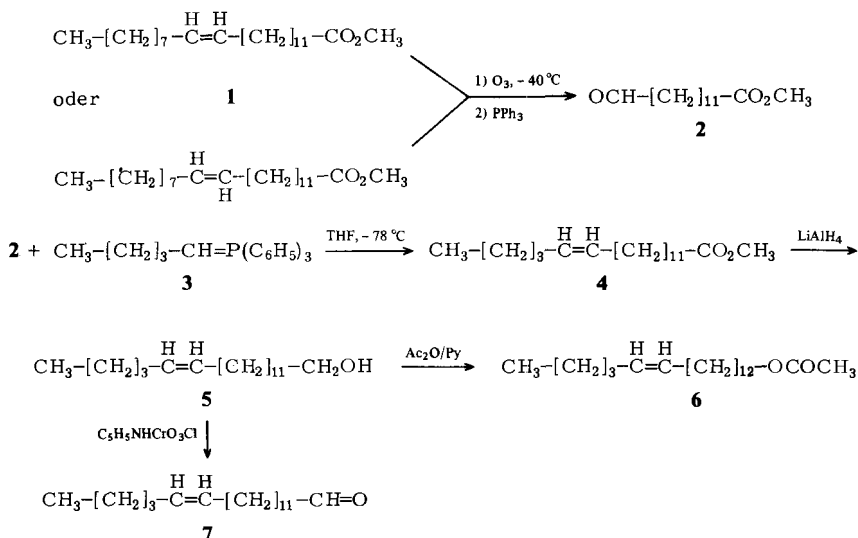
Eingegangen am 15. Mai 1979

Pheromones, XXVII¹⁾

Stereoselective Synthesis of (Z)-13-Octadecenal, a Pheromone Component of the Rice Stem Borer *Chilo suppressalis* (Lepidoptera)

By ozone cleavage of methyl brassidate or erucate (1) and subsequent Wittig olefination with pentylidenetriphenylphosphorane methyl (Z)-13-octadecenoate (4) is obtained which easily can be converted to (Z)-13-octadecenal (7), a component of the Rice Stem Borer sex attractant.

(Z)-13-Octadecenal (7) und (Z)-11-Hexadecenal sind im Verhältnis 1:5 aus Pheromondrüsen von Weibchen des Reisstengelbohrers *Chilo suppressalis*, eines weitverbreiteten gefährlichen Reisschädlings, isoliert worden^{2,3)}. Über die Darstellung von (Z)-11-Hexadecenal berichteten wir bereits⁴⁾. Im folgenden wird eine mittels stereoselektiver Wittig-Reaktion durchgeführte Synthese von 7 beschrieben.



Sowohl Brassidin- als auch Erucasäure-methylester [(*E*)- bzw. (*Z*)-13-Docosensäure-methylester (**1**)] ergeben bei der Ozonolyse 12-Formyldodecansäure-methylester (**2**), der mit dem aus Pentyltriphenylphosphoniumbromid nach der Silazid-Methode⁵⁾ erhaltenen Ylid **3** (*Z*)-stereoselektiv olefiniert wird. Der resultierende (*Z*)-13-Octadecensäure-methylester (**4**) läßt sich mit LiAlH_4 zu (*Z*)-13-Octadecen-1-ol (**5**) reduzieren. Seine Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat liefert (*Z*)-13-Octadecenal (**7**).

Durch Acetylierung von **5** stellten wir noch (*Z*)-13-Octadecenylacetat (**6**) dar.

Der gaschromatographisch bestimmte (*E*)-Isomergehalt der nach dieser Methode dargestellten Verbindungen **6** und **7** ist kleiner als 3%.

Dieser Syntheseweg ist für Struktur-Aktivitäts-Untersuchungen⁶⁾ durch Strukturvariationen von (*Z*)-13-Pheromonen mit unterschiedlicher Kettenlänge und funktioneller Endgruppe⁷⁾ besonders geeignet.

(*Z*)-13-Octadecenal (**7**) wurde im Gemisch mit (*Z*)-11-Hexadecenal in Pheromonfallen in Japan ausgebracht, wobei 1- μg -Köder mit den Mengenverhältnissen 1:7, 1:5 und 1:3 die gleiche Fängigkeit aufwiesen wie 1 Weibchenäquivalent des natürlichen Pheromons⁸⁾.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des *Bundesministeriums für Forschung und Technologie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert.

Experimenteller Teil

GC-Bestimmung der Isomerenverhältnisse: Dünnfilmkapillarsäule DEGS und gepackte Säule, 10% Silar-10 C.

1. 12-Formyldodecansäure-methylester (**2**): 29.50 g (83.7 mmol) Eruca- oder Brassidinsäure-methylester (**1**) werden nach bekannter Methode ozonisiert und das Ozonid mit Triphenylphosphan reduziert. Ausb. 17.30 g (85%), Sdp. 123 – 125°C/0.01 Torr (Lit.⁹⁾ 152 – 153°C/3 Torr).

2. (*Z*)-13-Octadecensäure-methylester (**4**): Zu der aus 15.70 g (38 mmol) Pentyltriphenylphosphoniumbromid nach Methode 1a) in Lit.⁵⁾ zubereiteten und auf –78°C abgekühlten Ylidlösung **3** tropft man langsam 9.20 g (38 mmol) Aldehyd **2** und arbeitet wie dort angegeben auf. Ausb. 8.10 g (72%), Sdp. 119 – 120°C/0.01 Torr (übereinstimmend mit Lit.¹⁰⁾).

3. (*Z*)-13-Octadecen-1-ol (**5**): Zu 804 mg (21.2 mmol) LiAlH_4 in absol. Ether tropft man eine ether. Lösung von 11.40 g (38.5 mmol) **4**, erhitzt anschließend 1 h unter Rückfluß und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 7.50 g (72%), Sdp. 127 – 128°C/0.01 Torr, Schmp. 14 – 15°C. – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 5.40 (t, *J* = 6 Hz, CH=CH), 3.70 (t, *J* = 6 Hz). – IR (Film): 3320 cm^{-1} . – MS: *m/e* = 268 (M^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ (268.5) Ber. C 80.53 H 13.51 Gef. C 80.16 H 13.33

4. (*Z*)-13-Octadecenylacetat (**6**): 2.69 g (10 mmol) **5** werden in 10 ml Acetanhydrid/Pyridin (1:1) nach der üblichen Methode acetyliert. Ausb. 2.80 g (90%), Sdp. 125 – 127°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 5.40 (t, *J* = 5 Hz, CH=CH), 4.10 (t, *J* = 7 Hz, OCH_2), 2.10 (s, COCH_3). – IR (Film): 1745 cm^{-1} . – MS: *m/e* = 310 (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (310.5) Ber. C 77.36 H 12.33 Gef. C 77.19 H 12.10

5. (*Z*)-13-Octadecenal (**7**): Zu einer Lösung von 3.23 g (15 mmol) Pyridinium-chlorochromat in 25 ml absol. CH_2Cl_2 wird die Lösung von 2.69 g (10 mmol) **5** in 10 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h wird die fünffache Menge Ether zugegeben, dekantiert, der Rückstand nochmals mit Ether gewaschen, und die Etherphasen werden über Kieselgel filtriert. Die Lösung wird getrocknet, der Ether abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.90 g (70%), Sdp. 110 – 112°C/0.01 Torr

(Lit.³⁾ 119–122 °C/0.04 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 9.80 (t, J = 2 Hz, CHO), 5.40 (t, J = 5 Hz, CH=CH). – IR (Film): 2710, 1725 cm⁻¹. – MS: m/e = 266 (M⁺).

C₁₈H₃₄O (266.5) Ber. C 81.14 H 12.86 Gef. C 80.94 H 12.99

Literatur

- ¹⁾ XXVI. Mitteil.: H. J. Bestmann, J. Süß und O. Vostrowsky, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2467.
- ²⁾ K. Ohta, S. Tatsuki, K. Uchima, M. Kurihara und T. Fukami, *Agr. Biol. Chem.* **40**, 1897 (1976).
- ³⁾ B. F. Nesbitt, P. S. Beevor, D. R. Hall, R. Lester und V. A. Dyck, *J. Insect Physiol.* **21**, 1883 (1975).
- ⁴⁾ H. J. Bestmann, I. Kantardjiew, P. Rösel, W. Stransky und O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **111**, 248 (1978).
- ⁵⁾ H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **109**, 1694 (1976).
- ⁶⁾ H. J. Bestmann, P. Rösel und O. Vostrowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, im Druck; E. Priesner, H. J. Bestmann, O. Vostrowsky und P. Rösel, *Z. Naturforsch., Teil C* **32**, 979 (1977); E. Priesner, M. Jacobson und H. J. Bestmann, ebenda **30**, 283 (1975); O. Vostrowsky, H. J. Bestmann und E. Priesner, *Nachr. Chem. Techn.* **21**, 501 (1973).
- ⁷⁾ Vgl. dazu die Darstellung von (Z)-7-, (Z)-9- und (Z)-11-Alkenen: H. J. Bestmann, K. H. Koschatzky und O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **112**, 1923 (1979); H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky und P. Range, ebenda **108**, 3582 (1975), und Lit.⁴⁾.
- ⁸⁾ S. Tatsuki, K. Ohta, K. Uchimui, M. Kurihara, J. Fukami und K. Kishino, *Bochu Kagaku* **42**, 1 (1977) [*Chem. Abstr.* **88**, 147450x (1978)].
- ⁹⁾ C. R. Noller und R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1074 (1926).
- ¹⁰⁾ F. D. Gunstone und L. A. Ismail, *Chem. Phys. Lipids* **1**, 209 (1967).

[165/79]