

Kolbe-Synthese ungesättigter Pheromone durch Coelektrolyse mit 5-Alkensäuren¹⁾

Wolfgang Seidel und Hans J. Schäfer*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 31. März 1980

Durch Coelektrolyse der 5-Alkensäuren **2a–c** mit den Dicarbonsäure-monoestern **3a–d** werden die Alkensäuren **5a–g** synthetisiert, die durch Reduktion, Lindlar-Hydrierung und Acetylierung in Pheromone wie (*Z*)-11-Hexadecenylacetat (**7b**), den Lockstoff der Kohleule *Mamestra brassicae*, übergeführt werden. **2a–c** lassen sich durch Alkinylierung von 1-Brom-3-chlorpropan zu **1a–c**, Cyanidsubstitution und Verseifung darstellen.

Kolbe Synthesis of Unsaturated Pheromones by Coelectrolysis with 5-Alkynoic Acids¹⁾

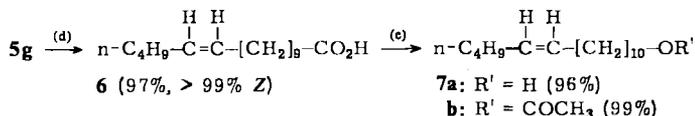
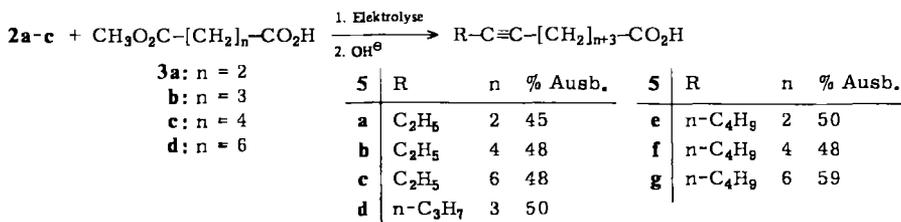
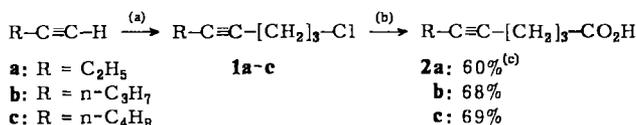
The alkynoic acids **5a–g** are synthesized by coelectrolysis of 5-alkynoic acids **2a–c** with dicarboxylic monoesters **3a–d**. By reduction, Lindlar-hydrogenation, and acetylation these are converted into pheromones such as (*Z*)-11-hexadecenyl acetate (**7b**), the pheromone of *Mamestra brassicae*. **2a–c** can be prepared by alkynylation of 1-bromo-3-chloropropane to **1a–c**, substitution by cyanide and hydrolysis.

Die stereospezifische Synthese ungesättigter Pheromone ist im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der integrierten Schädlingsbekämpfung²⁾ von Interesse. Am Beispiel des *Looplure* konnten wir bereits früher zeigen, daß (*Z*)-ungesättigte Pheromone mit über 90% Stereoselektivität durch gemischte Kolbe-Elektrolyse einer (*Z*)-Olefincarbonsäure mit einem Dicarbonsäure-monoester zugänglich sind³⁾. Durch Coelektrolyse von Alkincarbonsäuren mit Dicarbonsäure-monoestern und anschließende Lindlar-Hydrierung sollten (*Z*)- und (*E*)-ungesättigte Pheromone mit höherer Stereoselektivität zugänglich sein.

Durch die Alkinylierung von 1-Brom-3-chlorpropan mit 1-Butin, 1-Pentin und 1-Hexin gewinnt man 4-Heptynylchlorid (**1a**), 4-Octynylylchlorid (**1b**) und 4-Nonynylylchlorid (**1c**) in 87–92% Ausbeute; **1a–c** enthalten 15 bis 22% der entsprechenden Bromide. Kochen mit Natriumcyanid in Ethanol und anschließende Nitrilverseifung mit alkoholischer Natronlauge liefern 5-Octinsäure (**2a**), 5-Noninsäure (**2b**) und 5-Decinsäure (**2c**) in Ausbeuten von 69–77%. Aufgrund der guten Ausbeuten und des billigen Einsatzstoffes 1-Brom-3-chlorpropan sind **2a–c** günstige Ausgangsverbindungen für Pheromonsynthesen durch Kolbe-Elektrolyse.

2a–c werden mit einem fünf- bis zehnfachen Überschuß Bernsteinsäure- (**3a**), Glutarsäure- (**3b**), Adipinsäure- (**3c**) und Korksäure-monomethylester (**3d**) an Platinelektroden bei Stromdichten von 100–150 mA/cm² elektrolysiert. Nach Verseifung des Reaktionsgemisches erhält man neben den Kolbe-Dimeren von **3a–d** die gewünschten unsymmetrischen Kupplungsprodukte **5a–g**, die sich durch Extraktion mit Petrolether und Destillation rein gewinnen lassen. **5a–g** können durch *Lindlar*-Hydrierung⁴⁾ bzw.

Birch-⁵⁾ oder Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion⁶⁾ stereoselektiv in verschiedene (*Z*)-⁷⁾ bzw. (*E*)-^{6,8)} ungesättigte Pheromonalkohole und Acetate umgewandelt werden. Exemplarisch wurde 11-Hexadecensäure (**5g**) mit Wasserstoff am Lindlar-Katalysator mit 97% Ausbeute und in über 99% Stereoselektivität zu (*Z*)-11-Hexadecensäure (**6**) hydriert, die durch LiAlH₄-Reduktion⁹⁾ und Acetylierung zu 97% in (*Z*)-11-Hexadecenylacetat (**7b**) übergeführt wurde. **7b** wurde als Hauptkomponente des Pheromons der Kohleule *Mamestra brassicae* identifiziert¹⁰⁾.



(a) BuLi, Br[CH₂]₃Cl, - (b) 1. CN[⊖], 2. OH[⊖], - (c) Ausbeute aus (a) + (b), -
 (d) H₂/Pd, Chinolin, - (e) 1. LiAlH₄, 2. CH₃COCl, Pyridin.

Herrn Dr. *H. Luftmann* sind wir für die Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren besonders verbunden. Der *Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e. V.* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die gewährte Unterstützung. Die Arbeit wurde durch ein *Promotionsstipendium des Verbandes der Chemischen Industrie* an W. Seidel gefördert.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrophotometer 177 der Firma Perkin-Elmer. - Massenspektren: GC/MS-System MAT 111 und Spektrometer SM 1 der Firma Varian. - ¹H-NMR-Spektren: Varian-Geräte T 60 und HA 100, δ-Werte, Tetramethylsilan (TMS) innerer Standard. - Die gaschromatographischen Analysen wurden mit den Geräten Varian 1440 und 3700 auf folgenden GC-Säulen durchgeführt: Säule 1: 1.70-m-Glassäule, 4% SE 30 auf Chromosorb W; Säule 2: 35-m-Kapillarglassäule, SE 30, Belegung nach *Schulte*¹¹⁾.

Über die zur präparativen Elektrolyse verwendeten Zellen und Geräte siehe Lit.³⁾. Alle Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt und gegebenenfalls getrocknet. Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Laboratorium Beller in Göttingen aus.

4-Heptylchlorid (**1a**), *4-Octylchlorid* (**1b**) und *4-Nonylchlorid* (**1c**): 0.22 mol bzw. 0.20 mol bzw. 0.22 mol Butyllithium in Hexan werden bei -70 °C zu 200 ml absol. THF gegeben,

20 ml HMPT hinzugefügt und 0.245 mol 1-Butin bzw. 0.22 mol 1-Pentin bzw. 0.24 mol 1-Hexin über ein Septum in die Lösung gespritzt. Nach 1 stdg. Rühren tropft man bei -20°C 0.18 mol 1-Brom-3-chlorpropan in 50 ml wasserfreiem THF zu und rührt danach noch 6 h bei Raumtemp. Man versetzt mit 300 ml Wasser, rotiert das THF ohne Vakuum ab und extrahiert dreimal mit Petroleumäther. Nach Einengen der organischen Phase wird destilliert, wobei als Vorlauf bis 40°C 5–9% der Ausgangsverbindung übergehen. Da das Acetylid auch das Chlor substituiert, sind **1a–c** mit den entsprechenden Bromiden verunreinigt. Da **1a–c** sofort weiterverarbeitet wurden, sind sie nur durch die Massenspektren charakterisiert.

1a: Ausb. 87% (15)*, Sdp. $50-68^{\circ}\text{C}/18$ Torr. – MS (70 eV): $m/e = 130/132$ (15/5%, M^+), 115/117 (6/2, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 95 (88, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 79 (49), 67 (100, C_3H_7^+), 53 (40), 41 (67).

1b: Ausb. 89% (18)*, Sdp. $68-80^{\circ}\text{C}/18$ Torr. – MS: $m/e = 144/146$ (4/1.3, M^+), 115/117 (3/1, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 109 (25, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 81 (33, C_6H_9^+), 67 (100, C_5H_7^+), 53 (26), 41 (38).

1c: Ausb. 92% (22)*, Sdp. $79-93^{\circ}\text{C}/18$ Torr. – MS: $m/e = 158/160$ (0.3/0.1%, M^+), 130/132 (25/8, $\text{M}^+ - 28$), 123 (4, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 116/118 (6/2, $\text{M}^+ - 42$), 95 (48, $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$), 88 (78), 81 (100, C_6H_9^+), 67 (88, C_5H_7^+), 54 (56), 41 (55).

5-Octensäure (2a), 5-Nonensäure (2b) und 5-Decensäure (2c): Zu der in Tab. 1 angegebenen Menge **1a–c** in Ethanol gibt man die angegebene Menge Natriumcyanid (Überschuß) und kocht unter Rückfluß und Rühren 96 h. Dann filtriert man das Natriumcyanid ab, wäscht zweimal mit je 50 ml Ethanol nach und vernichtet den Rückstand mit Eisen(II)-sulfat-Lösung. Zu der ethanolischen Lösung fügt man die angegebene Menge NaOH in der fünffachen Menge Wasser und kocht 4 d unter Rückfluß. Dann rotiert man das Ethanol ab, löst den Rückstand in Wasser und säuert mit halbkonz. Salzsäure an. Nach Etherextraktion und Trocknen über Na_2SO_4 wird abrotiert und der Rückstand destilliert.

Tab. 1. Cyanidsubstitution von **1a–c** und Verseifung

Halogenid (mol)	EtOH (ml)	NaCN (mol)	NaOH (mol)	Produkt (% Ausb.)	Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr.}$)
1a (0.151)	350	0.5	0.5	2a (69.3)	136–142/18
1b (0.043)	100	0.125	0.1	2b (77)	100/0.1 ^{a)}
1c (0.11)	300	0.4	0.3	2c (75.6)	125/0.1 ^{a)}

^{a)} Kugelrohrdestillation.

2a: $n_{\text{D}}^{25} = 1.4562$, Lit. ¹²⁾ $n_{\text{D}}^{25} = 1.4555$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.6$ (s, 1 H, CO_2H), 2.51 (t, 2 H, CH_2CO), 2.05–2.3 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 1.82 (m, 2 H, CH_2), 1.14 (t, 3 H, CH_3). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1702 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – Ms (70 eV): $m/e = 140$ (3%, M^+), 122 (4, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 112 (4, $\text{M}^+ - 28$), 107 (7, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 98 (100, $\text{M}^+ - 42$), 83 (23), 81 (36), 80 (28, McLafferty), 79 (83), 67 (23), 60 (18, McLafferty), 55 (25), 41 (37).

2b: $n_{\text{D}}^{25} = 1.4560$, Lit. ¹³⁾ $n_{\text{D}}^{25} = 1.4558$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.7$ (s, 1 H, CO_2H), 2.50 (t, 2 H, CH_2CO), 2.0–2.3 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 1.80 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.45 (m, 2 H, CH_3CH_2), 0.97 (t, 3 H, CH_3). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – MS (70 eV): $m/e = 154$ (2%, M^+), 139 (5, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 136 (6, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 126 (10, $\text{M}^+ - 28$), 112 (88, $\text{M}^+ - 42$), 94 (39, McLafferty), 83 (81), 79 (100), 67 (80), 60 (30, McLafferty), 55 (71), 41 (59).

2c: $n_{\text{D}}^{21} = 1.4588$, Lit. ¹⁴⁾ Sdp. $113-116^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 12.1$ (s, 1 H, CO_2H), 2.50 (t, 2 H, CH_2CO), 2.0–2.25 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 1.72 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.3–1.5 (m, 4 H, CH_2CH_2), 0.98 (t, 3 H, CH_3). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 1700 cm^{-1} (CO). – MS

*¹⁾ In Klammern der gaschromatographisch geschätzte Bromidanteil in %.

(70 eV): $m/e = 150$ (2%, $M^+ - H_2O$), 135 (8, $M^+ - H_2O - CH_3$), 126 (93, $M^+ - 42$), 108 (18, McLafferty), 84 (55), 81 (100, $C_6H_9^+$), 79 (80), 67 (77), 60 (19, McLafferty), 55 (36), 41 (42).

Elektrolysen mit 2a–c: 2a–c wurden mit Bernsteinsäure-monomethylester (3a), Glutarsäure-monomethylester (3b), Adipinsäure-monomethylester (3c) und Korksäure-monomethylester (3d) in 20–40 ml Methanol zu 5% mit KOH neutralisiert und an Platin in einer Kühlmantelzelle elektrolysiert (Tab. 2). Bei Einsatz von 3c und 3d wurde eine Temperatur von 30 °C nicht überschritten. Bei pH 8–9 brach man ab, wusch Elektrode und Zelle mit Ether und rotierte das Lösungsmittel ab. Neben dem Kolbe-Dimeren des eingesetzten Halbesters und dem gewünschten unsymmetrischen Kupplungsprodukt entstanden geringe Mengen des Dimeren von 2a–c, welches nicht weiter untersucht wurde. Außerdem fanden sich die um einen Kohlenstoff verkürzten gesättigten und ω -ungesättigten Carbonsäure-methylester. Man verseifte das teilweise vorher durch Kugelrohrdestillation gereinigte Rohprodukt mit der äquimolaren Menge KOH in 100–200 ml Methanol durch 24stdg. Kochen unter Rückfluß, rotierte zur Trockne ein, kochte zweimal mit Petrolether auf und filtrierte ab. Nach Lösen des Salzurückstandes in Wasser wurde mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, dreimal mit Petrolether extrahiert und getrocknet. Dabei fielen die wasserunlöslichen Dicarbonsäuren aus; sie wurden abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Die vereinigten Petroletherfraktionen wurden einrotiert und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation fraktioniert. Nach einem Vorlauf gingen die kettenverlängerten Alkincarbonsäuren 5a–g bei der in Tab. 2 angegebenen Temperatur über. Die zuvor abgesaugten Dicarbonsäuren wurden aus Ether umkristallisiert; die wasserlöslichen gewann man durch Etherextraktion und anschließendes Umkristallisieren. Ihre Schmelzpunkte wie auch die Massenspektren ihrer Dimethylester stimmten mit denen authentischer Verbindungen vollständig überein.

Tab. 2. Elektrolysen mit 2a–c

5-Alkensäure ^{a)}	Halbestere ^{a)}	Stromdichte (mA/cm ²)	Temp. (°C)	Produkte	% Ausb.
2a (28.6)	3a (143)	150	45	7-Decensäure (5a)	45
2a (35.7)	3c (212)	100	33	9-Dodecensäure (5b)	48
2a (11.1)	3d (66.4)	130	25	11-Tetradecensäure (5c)	48
2b (13.0)	3b (65.0)	150	45	8-Dodecensäure (5d)	50 ^{b)}
2c (13.1)	3a (144)	100	50	7-Dodecensäure (5e)	50
2c (18.8)	3c (112)	100	30	9-Tetradecensäure (5f)	48 ^{c)}
2c (14.3)	3d (86)	100	22	11-Hexadecensäure (5g)	59 ^{c)}

^{a)} Mengenangaben in mmol. – ^{b)} Zusätzlich durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Chloroform) gereinigt, – ^{c)} Ausgefallene Dicarbonsäure wurde kontinuierlich extrahiert.

5a: $n_D^{25} = 1.4564$, Sdp. 100–101 °C/0.1 Torr, Lit.¹⁵⁾ Sdp. 95–98 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.46$ (s, 1H, CO₂H), 2,38 (t, 2H, CH₂CO), 2.0–2.3 (m, 4H, CH₂C=), 1.35–1.75 (m, 6H, CH₂), 1.12 (t, 3H, CH₃). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 1705 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV, Methylester): $m/e = 150$ (12%, $M^+ - CH_3OH$), 135 (7, $M - CH_3 - CH_3OH$), 122 (11, $M^+ - CH_3OH - CO$), 115 (9, $M^+ - 67$), 108 (72, McLafferty), 79 (89), 74 (35, McLafferty), 67 (100).

5b: Schmp. 36–37 °C (aus Pentan), Lit.¹⁴⁾ Schmp. 39.5–41 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 12.05$ (s, 1H, CO₂H), 2,36 (t, 2H, CH₂CO), 2.0–2.2 (m, CH₂C=), 1,65 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 1,42 (s, 8H, CH₂), 1,13 (t, 3H, CH₃). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 1703 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV, Methylester): $m/e = 178$ (2%, $M^+ - CH_3OH$), 153 (5, $M^+ - 67$), 136 (12, McLafferty), 82 (53), 74 (26, McLafferty), 68 (100), 67 (83).

5c: Schmp. 46–47 °C (aus Pentan), Lit.¹⁴⁾ Schmp. 47–49 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 11.65 (s, 1 H, CO₂H), 2.35 (t, 2 H, CH₂CO), 2.0–2.2 (m, 2 H, CH₂C≡), 1.65 (m, 2 H, CH₂CH₂CO), 1.38 (s, 12 H, CH₃), 1.14 (t, 3 H, CH₃). – IR (KBr): 3300–2800 (OH), 1705 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV, Methylester): *m/e* = 207 (2%, M⁺ – OCH₃), 171 (5, M⁺ – 67), 139 (12, M⁺ – CH₃OH – 67), 82 (49), 74 (20, McLafferty), 68 (100), 67 (75).

5d: *n*_D²⁵ = 1.4589, Sdp. 105–107 °C/0.1 Torr, Lit.¹⁶⁾ *n*_D²² = 1.4599, Sdp. 106–108 °C/0.04 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 11.2 (s, 1 H, CO₂H), 2.38 (t, 2 H, CH₂CO), 1.98–2.2 (m, 4 H, CH₂C≡), 1.25–1.80 (m, 10 H, CH₂), 1.99 (t, 3 H, CH₃). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 1710 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV, Methylester): *m/e* = 210 (1%, M⁺), 178 (3, M⁺ – CH₃OH), 149 (5, M⁺ – 67), 136 (12, McLafferty), 96 (42), 81 (80), 74 (12, McLafferty), 67 (100).

5e: *n*_D²⁵ = 1.4572, Sdp. 123–124 °C/0.2 Torr, Lit.¹⁷⁾ *n*_D²⁵ = 1.4568, Sdp. 142–143 °C/1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 11.9 (s, 1 H, CO₂H), 2.37 (t, 2 H, CH₂CO), 1.98–2.2 (m, 4 H, CH₂C≡), 1.18–1.75 (m, 10 H, CH₂), 0.92 (t, 3 H, CH₃). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 1700 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV, Methylester): *m/e* = 210 (1%, M⁺), 179 (12, M⁺ – OCH₃), 168 (13, M⁺ – 42), 136 (69, McLafferty), 94 (100), 81 (95), 79 (90), 74 (41, McLafferty), 67 (98).

5f: Schmp. 30–31 °C (aus Pentan), Lit.¹⁸⁾ 31.5–32 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 12.05 (s, 1 H, CO₂H), 2.34 (t, 2 H, CH₂CO), 2.13 (m, 4 H, CH₂C≡), 1.3–1.8 (m, 14 H, CH₂), 0.93 (t, 3 H, CH₃). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 1705 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV, Methylester): *m/e* = 206 (1%, M⁺ – CH₃OH), 164 (12, McLafferty), 96 (65), 81 (100), 74 (18, McLafferty), 67 (68), 54 (73).

5g: Schmp. 40–41 °C (aus Pentan). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 11.9 (s, 1 H, CO₂H), 2.35 (t, 2 H, CH₂CO), 2.13 (m, 4 H, CH₂C≡), 1.25–1.7 (m, 18 H, CH₂), 0.95 (t, 3 H, CH₃). – IR (Film): 3300–2800 (OH), 1700 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV, Methylester): *m/e* = 235 (4%, M⁺ – OCH₃), 192 (4, McLafferty), 96 (83), 81 (100), 74 (12, McLafferty), 67 (65). – C₁₆H₂₈O₂: Molmasse Ber. 252.2089, Gef. 252.2096

(*Z*)-11-Hexadecensäure (**6**): Man hydriert 85.5 mg (0.338 mmol) **5g** mit 10 mg frisch dargestelltem Lindlar-Katalysator und 50 ml Chinolin in 15 ml Heptan bei 0 °C bis zum vollständigen Umsatz (GC-Kontrolle, Säule 1). Nach Kugelrohrdestillation bei 0.04 Torr und 150 °C/Ofentemp. erhält man 83 mg (97%) **6** mit einem gaschromatographisch (als Methylester auf Säule 2) bestimmten (*E*)-Anteil unter 1%. *n*_D²⁰ = 1.4395. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 12.1 (s, 1 H, CO₂H), 5.31 (m, 2 H, CH=CH), 2.32 (t, 2 H, CH₂CO), 1.97 (m, 4 H, CH₂C≡), 1.25–1.7 (s, 18 H, CH₂), 0.92 (t, 3 H, CH₃). – IR (Film): 3000–2800 (OH), 1708 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV, Methylester): *m/e* = 268 (6%, M⁺), 236 (15, M⁺ – CH₃OH), 218 (2, M⁺ – CH₃OH – H₂O), 195 (13, M⁺ – 73), 97 (38), 87 (45), 74 (63, McLafferty), 69 (64), 55 (100).

C₁₆H₃₀O₂ (254.5) Ber. C 75.54 H 11.88 Gef. C 75.28 H 11.96

(*Z*)-11-Hexadecen-1-ol (**7a**): 0.613 g (2.41 mmol) **6** in 5 ml absol. Ether werden unter Eiskühlung zu 0.68 g (20 mmol) LiAlH₄ in 20 ml absol. Ether getropft und 5 h gerührt. Dann hydrolysiert man vorsichtig mit 2 ml Wasser und gibt 2 ml 2 N NaOH sowie weitere 2 ml Wasser und 20 ml Ether zu. Man filtriert den Hydroxidniederschlag ab, schlämmt ihn zweimal mit Aceton auf, saugt ihn wieder trocken und wäscht ihn noch dreimal mit je 20 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden nach Trocknen über Na₂SO₄ abrotiert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält bei 150 °C/0.2 Torr 0.556 g (96%) **7a**, welches kapillargaschromatographisch (Säule 2 nach Silylierung) kein (*E*)-Isomeres erkennen läßt. *n*_D²⁰ = 1.4593, Lit.¹⁹⁾ Sdp. 140 °C/0.15 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.32 (t, 2 H, CH=CH), 4.3 (s, 1 H, OH), 3.49 (t, 2 H, CH₂O), 1.96 (m, 4 H, CH₂C≡), 1.2–1.6 (s, 18 H, CH₂), 0.92 (t, 3 H, CH₃). – IR (Film): 3400–2900 (OH), 1045 cm⁻¹ (C–O). – MS (70 eV, Methylester): *m/e* = 222 (4%, M⁺ – H₂O), 96 (54), 82 (74), 67 (65), 55 (100).

(*Z*)-11-Hexadecenylacetat (**7b**): 208.6 mg (0.866 mmol) **7a** in 1 ml Benzol werden zu 0.15 g Acetylchlorid in 1 ml Benzol und 0.2 g Pyridin unter Rühren und Eiskühlung getropft. Dann erhitzt man 4 h unter Rückfluß, versetzt mit 20 ml Ether und 4 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und wäscht zweimal mit 10 ml 2 N H₂SO₄. Man trocknet über K₂CO₃ und rotiert das Lösungsmittel ab. Nach Kugelrohrdestillation bei 110 °C/0.05 Torr erhält man 240.5 mg (98.5%) **7b**. $n_D^{20} = 1.4527$, Lit.¹⁹⁾ Sdp. 108 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.28$ (t, 2H, CH=CH), 3.98 (t, 2H, CH₂-O), 1.97 (s, 7H, CH₂C=C + OCH₃), 1.2–1.7 (s, 18H, CH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃). – IR (Film): 1745 (C=O), 1040 cm⁻¹ (C-O). – MS (70 eV, Methylester): $m/e = 282$ (0.1%, M⁺), 222 (12, M⁺ – CH₃CO₂H), 138 (12), 124 (16), 110 (307), 96 (80), 82 (100), 67 (64), 55 (87), 43 (57).

Die spektroskopischen Daten von **7a** und **7b** stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein^{10,19)}.

Literatur

- 1) Pheromone, 5. Mittel.; 4. Mittel.: *W. Seidel* und *H. J. Schäfer*, *Chem. Ber.* **113**, 451 (1980).
- 2) ^{2a)} *H. M. Shorey* und *J. J. McKelvey*, *Chem. Controll Insect Behav. Conference 1975*, Wiley, N. Y. 1977. – ^{2b)} *A. Soenen* und *G. Vanwetswinkel*, *Chem. Mag.* **3**, 7 (1977). – ^{2c)} *H. Arn*, *B. Delley*, *M. Baggolini* und *P. J. Charmillot*, *Entomol. Exp. Appl.* **19**, 139 (1976). – ^{2d)} *I. M. Brand*, *J. C. Young* und *R. M. Silverstein*, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **37**, 1 (1979).
- 3) *W. Seidel*, *J. Knolle* und *H. J. Schäfer*, *Chem. Ber.* **110**, 3544 (1977).
- 4) *E. N. Marvell* und *T. Li*, *Synthesis* **1973**, 457.
- 5) *H. O. House*, *Modern Synth. Reactions*, S. 205, W. A. Benjamin, New York 1972.
- 6) *R. Rossi* und *A. Carpita*, *Synthesis* **1977**, 561.
- 7) *H. J. Bestmann* und *O. Vostrowsky*, *Chem. Phys. Lipids* **24**, 335 (1979).
- 8) *J. D. Warthen* und *M. Jacobson*, *Synthesis* **1973**, 616.
- 9) Bei LiAlH₄-Reduktion vor der Hydrierung werden als Nebenprodukte (*E*)-ungesättigte Alkohole gebildet.
- 10) *H. J. Bestmann*, *O. Vostrowsky*, *K. H. Koschatzky*, *H. Platz*, *A. Szymanska* und *W. Knauf*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 605.
- 11) *E. Schulte*, *Chromatographia* **9**, 315 (1976).
- 12) *D. R. Howton* und *R. H. Davis*, *J. Org. Chem.* **16**, 1405 (1951).
- 13) *J. H. Wotiz* und *E. S. Hudak*, *J. Org. Chem.* **19**, 1580 (1954).
- 14) *N. W. Gilman* und *B. C. Holland*, *Chem. Phys. Lipids* **13**, 239 (1974).
- 15) *N. W. Gilman* und *B. C. Holland*, *Synth. Commun.* **4**, 199 (1974).
- 16) *F. D. Gunstone* und *J. A. Ismail*, *Chem. Phys. Lipids* **1**, 209 (1967).
- 17) *W. R. Taylor* und *F. M. Strong*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4263 (1950).
- 18) *D. E. Ames* und *A. N. Covell*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 775.
- 19) *H. J. Bestmann*, *I. Kantardjiew*, *P. Rösel*, *W. Stransky* und *O. Vostrowsky*, *Chem. Ber.* **111**, 248 (1978).