

PHEROMONE III¹⁾

EINE STEREOSELEKTIVE SYNTHESE VON 7,8-Z-EPOXY-2-METHYLOCTADECAN, DEM SEXUALLOCKSTOFF DES SCHWAMMSPINNERS (LYMANTRIA DISPAR, PORTHETRIA DISPAR, LEPIDOPTERA)

H. J. Bestmann* und O. Vostrowsky

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D 852 Erlangen, Henkestr. 42.

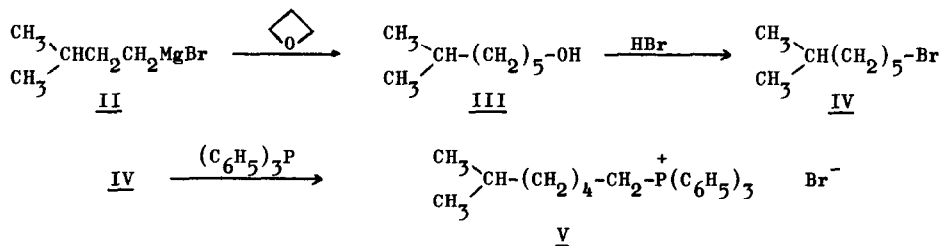
(Received in Germany 26 October 1973; received in UK for publication 3 December 1973)

Im Verlauf unserer Arbeiten über cis-spezifische Olefinierungen²⁾ suchten wir eine einfache Synthese für die Titelverbindung I. Schon seit längerer Zeit ist I als der Sexuallockstoff der Weibchen von Lymantria (Porthetria) dispar bekannt und wird erfolgreich zur Kontrolle dieses auch in Deutschland beheimateten Schädling verwendet³⁾.

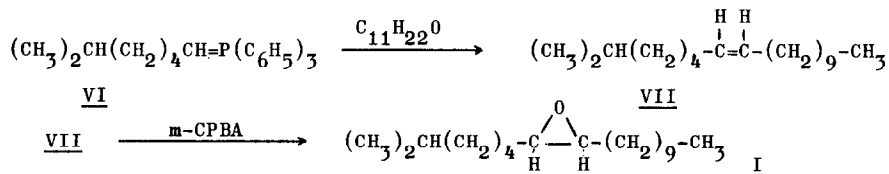
Stereospezifische Synthesen der Verbindung I und ähnlicher Substanzen mit Insektenpheromon Aktivität und (Z)-Konfiguration gelangen bisher nur durch heterogene katalytische Hydrierung der entsprechenden Alkine⁴⁾ oder durch Wittig-Olefinierungen, die eine anschließende chromatographische Trennung der Z- und E-Isomeren erfordern⁵⁾.

Mit der von uns²⁾ ausgearbeiteten Methode besitzt man jedoch die Möglichkeit, Z-Olefine in Ausbeuten zwischen 50 und 60% und einem E-Isomerenanteil von weniger als 6% auf einfachem Wege darzustellen.

Als Ausgangssubstanz diente Isoamylbromid, dessen Grignardprodukt II mit Oxetan in Benzol zum 6-Methylheptanol-(1) (III) umgesetzt wurde (Kp 95°/20 mm, Ausbeute 37%). Die Behandlung von III mit HBr ergab das Bromid IV (Kp 65-68°/10 mm), das mit Triphenylphosphin in DMF zum entsprechenden Phosphoniumsalz V reagierte (Schmp. 170-173°, Ausb. 85%)



Das Salz V wurde durch Lösen von Kalium in HMPT in das Triphenyloctylidenphosphoran VI übergeführt und im gleichen Lösungsmittel mit Undecanal zum 2-Methyl-7,8-Z-octadecen (VII) umgesetzt (Kp. 125-129°/0,2 mm). NMR:(CCl₄, τ) 9,14 (CH₃, d und m), 8,75 (CH₂), 4,74 (CH=CH); Massenspektrum, Infrarotspektrum, Elementaranalyse. GC: Kapillarsäule OV17, 50 m, t_R = 33,6 min für Z-Isomeres (94%), t_R = 34 min für E-Form (6%), 165°.



VII reagierte mit m-Chlorperbenzoesäure fast quantitativ zum Epoxid I. MS: m/e 282 (M⁺); IR: 1265 cm⁻¹; Elementaranalyse; NMR: (CCl₄, τ) 9,14 (CH₃, d und m), 7,36 (Dreiring H).

Das Gaschromatogramm zeigte bei verschiedenen Temperaturen nur ein den beiden Isomeren zuzuordnendes Signal, wobei unter den gewählten Bedingungen keine Aufspaltung und quantitative Auswertung der 6% E-Epoxid zum restlichen Z-Isomeren gelang. OV 17 Kapillarsäule, 50 m, t_R = 11,6 min (230°), t_R = 20,4 min (200°), t_R = 29,8 min (185°).

7,8-Z-Epoxy-2-methyloctadecan (I) besitzt im Flugversuch als auch im Laboratoriumstest starke biologische Wirksamkeit, während das entsprechende E-Isomere nur etwa ein Zehntel der Lockwirkung⁵⁾ hervorruft. Dabei ist zu berücksichtigen, daß I als Enantiomerenpaar der beiden Formen 7-(R), 8-(S) und 7-(S), 8-(R) vorliegt. Die Konsequenzen aus den unterschiedlichen Konfigurationen der beiden chiralen Zentren C₇ und C₈, z.B. ihre möglicherweise verschiedenartige Wirkung auf den Rezeptor des Tieres, sollten dabei beachtet werden und sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur: 1) II. Mitt.: H. J. Bestmann, P. Range und R. Kunstmann, Chem. Ber. 104, 65 (1971). 2) H. J. Bestmann und W. Stransky, in Vorbereitung. 3) M. Beroza und E. F. Knipling, Science 177, 19(1972). 4) K. Eiter, Angew. Chem. 84, 67 (1972); B. G. Kovaleer, R. Ishchenko, V. A. Marchenko, M. P. Fillippova, Zh. Org. Khim. 9 (1), 6 (1973). 5) B. A. Bierl, M. Beroza und C. W. Collier, Science 170, 87 (1970).