

PHEROMONE IV¹⁾

STEREOSELEKTIVE SYNTHESE VON (Z)-9,(E)-12-TETRADECADIENYL-1-ACETAT.

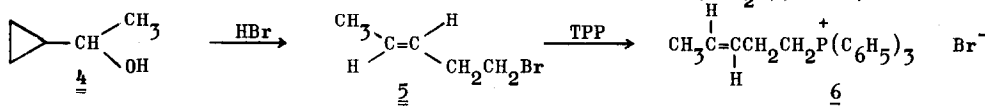
H. J. Bestmann*, O. Vostrowsky und A. Plenchette

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

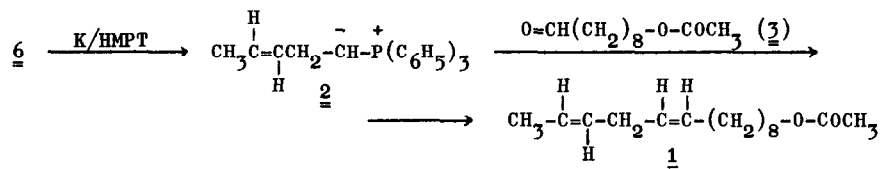
(Received in Germany 21 December 1973; received in UK for publication 22 January 1974)

(Z)-9,(E)-12-Tetradecadienyl-1-acetat (1) ist der Sexuallockstoff von *Plodia interpunctella*²⁾, *Anagasta kühniella*³⁾, *Cadra cautella*²⁾ (Pyralidae), *Laphygma exigua*⁴⁾ und *Prodenia eridiana*⁵⁾ (Noctuidae). Das auch als "Prodenialure B" bezeichnete Acetat wurde bisher durch Synthesen des entsprechenden (E)-12-Alken-9-ins und darauffolgende cis-spezifische Hydrierung der Dreifachbindung gewonnen⁵⁾⁶⁾. Die cis-selektive Carbonylolefinierung⁷⁾ in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bietet eine einfache Methode zur Darstellung von 1 durch Wittig-Reaktion.

Durch Ringöffnungsreaktion von Cyclopropyläthanol (4) mit wäbriger HBr erhält man (E)-1-Brompenten-(3) (5)⁸⁾ (Sdp.₁₀₂ 68-69°, n_D = 1,468, Ausb. 80 %) ⁸⁾, das mit Triphenylphosphin ohne Isomerisierung (E-3-Pentenyl)-triphenylphosphoniumbromid (6) ergibt. Schmp. 125°, Ausb. 80 %; IR (KBr): 3000, 2850 (C-H), 1435 (-CH₂-), 1110, 751 und 689 cm⁻¹.

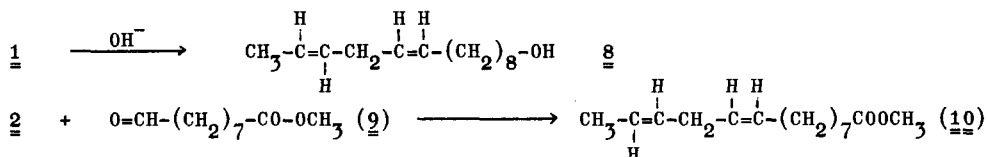


Aus dem Phosphoniumbromid 6 wird durch Lösen von Kalium in HMPT mit Hilfe der Basen (CH₃)₂N⁻ und [(CH₃)₂N]₂P⁰⁻ das entsprechende Phosphorylid 2 erhalten, das mit Acetoxynonanal (3) zum (Z)-9,(E)-12-Tetradecadienyl-1-acetat (1) reagiert. Sdp._{0,1} 126-128° (110-112°/0,04)⁹⁾, n_D²² = 1,4572 (n_D¹⁸ = 1,4572)⁹⁾, Ausb. 40 %. IR (Film): 3010, 2925 und 2860 (C-H), 1745 (C=O), 965 (=C-H trans def.) und 725 cm⁻¹ (=C-H cis def. und -(CH₂)_n-). NMR (CCl₄, δ): 1,1 - 1,8 (aliph. H), 1,97 (s, CH₃CO), 3,97 (t, J = 6 Hz, OCH₂), 5,3 (überl. m, 4 olef. H). MS: M⁺ = 252, 209 (-43), 192 (-60). Die gaschromatographischen Analysen des Acetates 1 ergaben eine stereochemische Reinheit von 95 % (t_{R ct} = 18,7 min (95 %), t_{R tt} = 19,6 min (5 %); Kapillarsäule OV 101, 170°).



(Z)-9,(E)-12-Tetradecadienyl-1-acetat (1) wurde von E. Priesner (MPI Seewiesen) mittels Elektroantennogramm¹⁰) an mehreren Lepidopteren species (Noctuidae) getestet¹¹). Im Rahmen von Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Pheromonmolekül und Rezeptor¹¹⁾¹²) wurde eine Abwandlung der Molekülstruktur von 1 durch Variation der funktionellen Gruppe vorgenommen. Vorsichtige Verseifung des Acetates 1 ergibt den Alkohol 8, Kugelrohrdest., Badt. 120°/0,05 mm, Ausb. 70 %. IR (Film): 3350 (OH), 3021, 2925 und 2880 (C-H), 968 (=C-H trans), 720 (=C-H cis und (CH₂)_n). MS: M⁺= 210, 192 (-18).

Durch cis-Carbonylolefinierung⁷) des Phosphorans 2 mit 8-Methoxycarbonyl-octanal (9) erhält man in 50 proz. Ausbeute den (Z)-9,(E)-12-Tetradecadien-1-säuremethylester (10). Sdp._{0,05} 97 - 99°, IR (Film): 3005, 2920 (C-H), 1720 (C=O), 1650 (C=C), 965 (C-H trans) und 720 cm⁻¹ (C-H cis und (CH₂)_n). MS: M⁺= 238, 207 (-31), 206 (-32). NMR (CCl₄, δ): 1,3 (d, J = 4 Hz, CH₃), 0,75 - 2,7 (aliph. H), 3,5 (s, OCH₃), 5,2 (m, olef. H).



Für alle beschriebenen Substanzen liegen richtige Elementaranalysen vor.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur: 1) III. Mitt. H.-J. Bestmann und O. Vostrowsky, *Tetrah. Lett.*, 1973 im Druck.

2) Kuwahara et al., *Agr. Biol. Chem.* **35**, 447 (1971). 3) Kuwahara et al., *Science* **171**, 801 (1971). 4) U. Brady, M. C. Ganyard jr., *Ann. Ent. Soc. Amer.* **65**, 898 (1972).

5) M. Jacobson et al., *Science* **170**, 542 (1970). 6) W. A. Jones, Ph. D. Thesis, American University, Washington D.C. (1970); vgl. C. F. W. Su, G. P. Mahany und U. E. Brady, *J. Econ. Entom.* **66**, 845 (1973). 7) H. J. Bestmann und W. Stransky, in Vorbereitung.

8) M. Julia, S. Julia und Song-Yu Tchen, *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 1849.

9) M. Jacobson, *Insect Sex Pheromones*, Academic Press 1972. 10) E. Priesner, *Fortschr. d. Zoologie* **22**, 49 (1973). 11) E. Priesner, M. Jacobson und H. J. Bestmann, in Vorbereitung. 12) O. Vostrowsky, H. J. Bestmann und E. Priesner, *Nachr. Chem. Techn.* **21**, 501 (1973).