

PHEROMONE IX¹⁾. STEREOSELEKTIVE SYNTHESEN VON (Z)-7, (Z)-11- UND (Z)-7, (E)-11-HEXADECADIENYLACETAT, DEM SEXUALPHEROMON VON PECTINOPHORA GOSSYPIELLA (GELECHIIDAE, LEPID.).

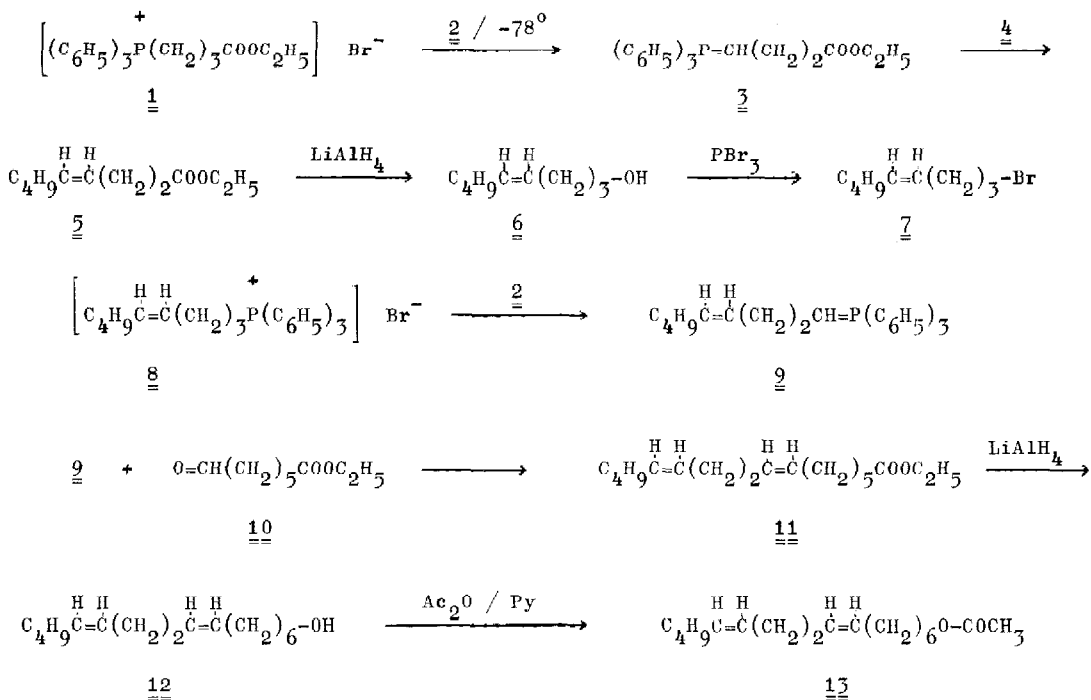
H. J. Bestmann*, K. H. Koschätzky, W. Stransky und O. Vostrowsky
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg,
 D 852 Erlangen, Henkestraße 42, BRD.

(Received in Germany 3 December 1975; received in UK for publication 22 December 1975)

(Z)-7, (Z)-11-Hexadecadienylacetat (13) und (Z)-7, (E)-11-Hexadecadienylacetat (20) wurden als Sexuallockstoff-Komplex aus *Pectinophora gossypiella* (Gelechiidae) isoliert und erwiesen sich im Gemisch (1:1) als biologisch aktiv²⁾. (Z)-7, (E)-11-Hexadecadienylacetat (20) wurde ferner als Weibchenpheromon von *Sitotroga cerealella* (Gelechiidae) nachgewiesen³⁾. Die meisten bisher beschriebenen Synthesen von 13 und 20 erfolgten über stereoselektive Hydrierungen von Verbindungen mit entsprechenden Dreifachbindungen^{2b)3)4)}. Uns ist nur eine Arbeit bekannt, die sich der Carbonylolefinierung nach Wittig bedient⁵⁾; sie führt in einer Zehnstufensynthese durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen bei der Wittig - Reaktion zu einem 1:1 - Gemisch der Verbindungen 13 und 20. Wir berichten im Folgenden über einen Syntheseweg, der den Strukturmittelteil =CH-CH₂-CH₂-CH= als "Synthesebaustein" verwendet und die jeweiligen Kettenenden durch stereoselektive Carbonylolefinierungen oder Eliminierungsreaktionen anfügt.

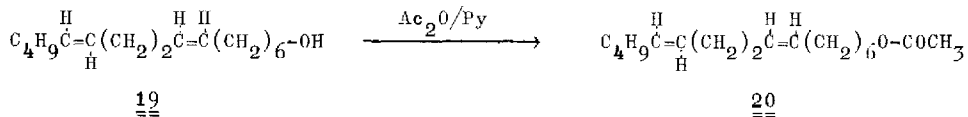
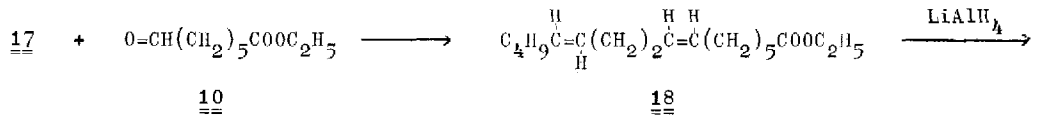
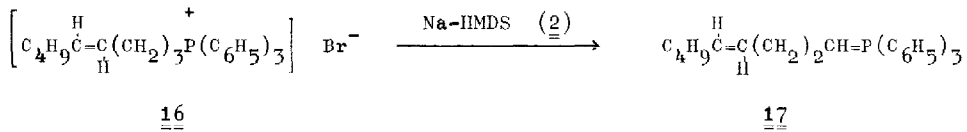
(Z)-7, (Z)-11-Hexadecadienylacetat (13): (3-Äthoxycarbonylpropyl)-triphenylphosphoniumbromid (1) (aus 4-Brombuttersäure-äthylester und Triphenylphosphin, Schmp. 160°, Ausb. 76 %) wird mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid (2) (Natrium-silazid)⁶⁾ in das korrespondierende Ylid 3 überführt und dieses mit Pentanal (4) bei -78° zum (Z)-4-Nonensäureäthylester (5) olefiniert^{1a)} [Kp._{0.2} 64°, Ausb. 57 %; ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.70 (m, 2H), 5.95 (q, J = 7 Hz, 2H) und 8.76 (t, J = 7 Hz, 3H); MS: m/e = 184; (Z) : (E) = 98 : 2].
5 reduziert man mit LiAlH₄ zu (Z)-4-Nonen-1-ol (6) [Kp.₂₅ 110-114°, Ausb. 80 %; ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.20 (s, 1H, H-D Austausch); MS: m/e = 142], das sich mit Phosphortribromid zum (Z)-4-Nonenylbromid (7) umsetzen läßt (Ausb. 80 %).
 Aus 7 entsteht mit Triphenylphosphin das Phosphoniumbromid 8, das mit 2 in das Ylid 9 überführt wird. 9 setzt sich mit 6-Formylhexansäure-äthylester (10)⁷⁾ in Tetrahydrofuran bei -78° zum (Z)-7, (Z)-11-Hexadecadiensäure-äthylester (11) um [Kp._{0.05} 112°, Ausb. 75 %; ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.70 (breites m, 4H), 5.95 (q, J = 7 Hz, 2H) und 8.80 (t, J = 7 Hz, 3H); MS: m/e = 280].

Die Reduktion von 11 mit LiAlH_4 liefert das (Z)-7,(Z)-11-Hexadecadien-1-ol (12) [Kp. $0,5$ 140-141°, Ausb. 70 %], das bei anschließender Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin das (Z)-7,(Z)-11-Hexadecadienylacetat (13) ergibt [Kp. $0,05$ 112-114°, Ausb. 65 %; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 4.72$ (m, 4H), 6.05 (t, $J = 6$ Hz, O-CH_2) und 8.05 (s, C-O-CH_2); MS : $m/e = 280$].



(Z)-7,(E)-11-Hexadecadienylacetat (20): (E)-4-Nonen-1-ol (14), das nach der Methode von L. Crombie⁸⁾ durch Alkylierung von 2,3-Dichlortetrahydropyran mittels Butylmagnesiumbromid und anschließender Ringöffnung-Eliminierung dargestellt wurde⁹⁾, wird mit Phosphortribromid in das ungesättigte Bromid 15 überführt, welches mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz 16 reagiert (ölig, Ausb. 94 %). 16 liefert mit Natrium-silazid 2 (1a) das Ylid 17, das sich mit 6-Formylhexansäure-äthylester (10) zum Dien 18 umsetzt [THF, -78°; Kp. $0,1$ 133-138°, Ausb. 50 %; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 4.70$ (m, 4H), 5.95 (q, $J = 7$ Hz, 2H) und 8.75 (t, $J = 7$ Hz, 3H); MS: $m/e = 280$]. Die Reduktion des Alkadiensäure-äthylesters 18 mit LiAlH_4 führt zu (Z)-7,(E)-11-Hexadecadien-1-ol (19) (Kugelrohr, Badtemp. 110-130°/0.01, Ausb. 66 %), das mit Acetanhydrid/Pyridin das (Z)-7,(E)-11-Hexadecadienylacetat (20) liefert

[Kp. 0.05 111-114°, Ausb. 62 %; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 4.70$ (m, 4H), 6.06 (t, J = 6 Hz, O-CH₂) und 8.00 (s, CO-CH₃); MS: m/e = 280] .



Von allen angeführten Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen, Infrarot-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren vor.

Die gaschromatographischen Analysen der Verbindungen 5, 14, 15 und 20 wurden auf Stahl - Dünnfilmkapillarsäulen durchgeführt und ergaben die in der folgenden Tabelle angeführten Isomerenanteile:

Gaschromatographisch bestimmte Isomerenanteile der Verbindungen 5, 13, 14 und 20

Verbdg.	Isomere in % (Retentionszeit in min)					
	(Z)-4-	(E)-4-	(E)-7, (E)-11-	(Z)-7, (E)-11- ^{e)}	(E)-7, (Z)-11- ^{e)}	(Z)-7, (Z)-11-
<u>5</u> a)	98 (24.5)	2 (23.7)				
<u>14</u> b)	14 (14.3)	86 (13.6)				
<u>13</u> c)			0.2 (31.5)	2.7 (32.3)	2.6 (32.4)	94.5 (33.3)
<u>20</u> d)			1.7 (30.5)	83.7 (32.3)	0.5 (32.4)	14.0 (32.7)

a) 100 m DEGS, i.D. 0.25 mm, 3.6 at N₂, Split 1:300, 110°, FID. b) 50 m Carbowax 20M, i.D. 0.25 mm, 1.6 at N₂, 135°. c) 100 m DEGS, 180°. d) 100 m DEGS, 185°

e) unvollständige Trennung von (Z,E)- und (E,Z)-Isomeren.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst für die Unterstützung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerke für die Finanzierung eines 100 MHz PFT-Kernresonanzspektrometers.

Literatur:

- 1) a) VIII. Mitt.: H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky,
Chem. Ber. 109, im Druck (1976).
b) VII. Mitt.: H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky und P. Range,
Chem. Ber. 108, 3582 (1975).
- 2) a) H. E. Hummel, L. K. Gaston, H. H. Shorey, R. S. Kaae, K. J. Byrne und R. M. Silverstein, Science 181, 873 (1973).
b) B. A. Bierl, M. Beroza, R. T. Staten, P. E. Sonnet und V. E. Adler,
Journ. Econ. Entomol. 67, 211 (1974).
- 3) a) K. W. Vick, H. C. F. Su, L. L. Sower, P. G. Mahany und P. C. Drummond,
Experientia 30, 17 (1974).
b) H. C. F. Su und P. G. Mahany, Journ. Econ. Entomol. 67, 319 (1974).
- 4) P. E. Sonnet, Journ. Org. Chem. 39, 3793 (1974).
- 5) R. J. Anderson und C. A. Henrick, J. Amer. Chem. Soc. 97, 4327 (1975).
- 6) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- 7) 6-Formylhexansäure-äthylester (10) erhält man durch Ozonisierung des 1-Cycloheptenyl-äthyläthers in CH_2Cl_2 bei -40° ; das Ozonid reduziert man zweckmäßigerweise mit Triphenylphosphin.
- 8) L. Crombie, J. Chem. Soc. (London) 1950, 1707.
- 9) Das nach den in Lit.⁸⁾ angegebenen Reaktionsbedingungen dargestellte (E)-4-Nonen-1-ol (14) enthält 14 Prozent (Z)-Isomeres.