

PHEROMONE XI ¹⁾

EINE AUFBAUMETHODE FÜR KONJUGIERTE (E),(Z)-DIENE.

SYNTHESE DES BOMBYKOLS, SEINER DERIVATE UND HOMOLOGEN.

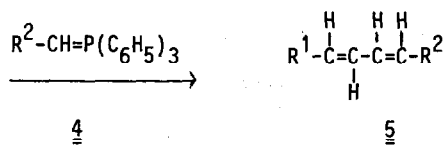
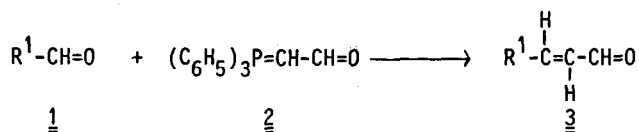
H.J. Bestmann*, O. Vostrowsky, H. Paulus, W. Billmann und W. Stransky

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,

D 8520 Erlangen, Henkestr. 42.

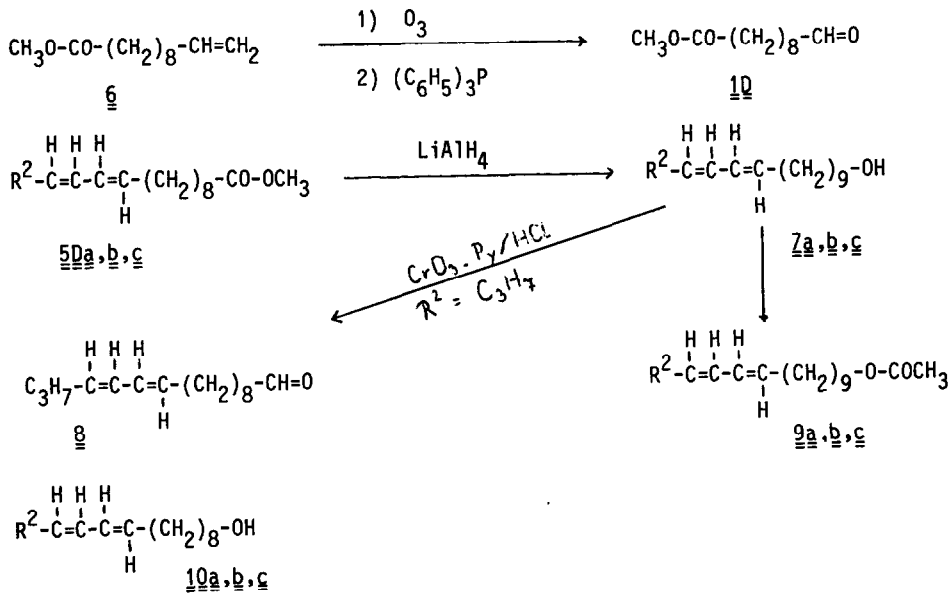
(Received in Germany 5 November 1976; received in UK for publication 18 November 1976)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Struktur-Aktivitätsbeziehungen zwischen Pheromonmolekülen und den Rezeptoren an den Zellmembranen von Lepidopterenantennen ²⁾ sowie Arbeiten zur Entwicklung allgemeiner Aufbau- prinzipien zur Synthese von Insektensexuallockstoffen ³⁾ berichten wir im Folgenden über eine weitgehend stereoselektiv verlaufende Aufbaumethode für konjugierte (E), (Z)-Diene, die die Synthese des Bombykols, ⁴⁾ ⁵⁾ seiner Derivate und Homologen gestattet.



	R ¹ =
A	C ₆ H ₁₃ ⁻
B	C ₈ H ₁₇ ⁻
C	C ₁₀ H ₂₃ ⁻
D	CH ₃ O-CO(CH ₂) ₈ ⁻
E	CH ₃ O-CO(CH ₂) ₇ ⁻
F	CH ₃ CO-O-(CH ₂) ₈ ⁻

	R ² =
a	C ₂ H ₅ ⁻
b	C ₃ H ₇ ⁻
c	C ₄ H ₉ ⁻
d	C ₆ H ₁₃ ⁻



Durch Umsetzung von Aldehyden 1 mit Formylmethyltriphenylphosphoran (2) erhält man α, β -ungesättigte Aldehyde 3⁶⁾. Diese Wittig-Reaktion verläuft (E)-stereoselektiv^{7) 8)} [(Z)-Isomerenanteil 4-5%]. Setzt man die Aldehyde 3 mit lithiumsalfreien Lösungen von Alkylden-triphenylphosphoranen 4 um (dargestellt nach der "Silazid-Methode"⁹⁾), so verläuft die Bildung der neuen Doppelbindung (Z)-stereoselektiv^{8) 9)} [Anteil des (E)-Isomeren 2-3.5%]. Man erhält so die (E), (Z)-konjugiert-ungesättigten Diene 5, deren gaschromatographisch¹⁰⁾ bestimmtes Isomerenverhältnis für das (E), (Z)-Isomere 89-95%, für das (Z), (Z)-Isomere 3-6%, für die (E), (E)-Form 2-4% und für das (Z), (E)-Isomere weniger als 1% beträgt. Den Aldehyd 1D gewannen wir durch Ozonolyse des 10-Undecen-säuremethylesters (6), die Verbindungen 1E und 1F in bekannter Weise aus Ölsäuremethylester bzw. Oleylacetat¹¹⁾. Die Umsetzung von 1D mit 2 ergibt 3D, bei dessen Reaktion mit 4b der Diensäureester 5Db entsteht. Seine Reduktion mit LiAlH₄ liefert das Bombykol 7b, den Sexuallockstoff des Seidenspinners *Bombyx mori*, der sowohl in dem von uns durchgeführten Elektroantennogrammtest als auch im Verhaltensversuch voll wirksam ist. Durch Oxydation von 7b mit CrO₃·Py/HCl¹²⁾ konnten wir erstmals den korrespondierenden Aldehyd 8, das Bombykal, darstellen. Die Acetylierung der Alkadien-1-ole 7a, b, c mit Acetanhydrid/Pyridin liefert die (E)-10, (Z)-12-Alkadienylacetate 9a, b, c. Die zu 5 \rightarrow 7 analoge Reaktion von 5E ergibt die (E)-9, (Z)-11-Alkadien-1-ole 10a, b, c. Die Tabellen 1-2 zeigen Ausbeuten, Siedepunkte und spektroskopische Daten der von uns dargestellten Substanzen. Bei den Verbindungen 5Da-c, 5Ea-c, 5Fa-c, 7a-c, 8 und 10a-c handelt es sich um Derivate bzw. Homologe des Bombykols, über deren physiolo-

gische Wirkung gesondert berichtet werden wird.

Tab. 1: Ausbeuten, Siedepunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Aldehyde 3A-F und 1D

Nr	Name	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	NMR (CCl ₄) $\tau =$		J = [Hz]
				-CH=O	J -CH=CH-CH=CH-	
<u>3A</u>	(E)-2-Nonenal	32	90-95/15	0.60 d	8	3.65 (AB, J _{AB} =18, J _t =6, J _d =8)
<u>3B</u>	(E)-2-Undecenal	30	88-90/2	0.60 d	8	3.65 (AB, J _{AB} =18, J _t =6, J _d =8)
<u>3C</u>	(E)-2-Tridecenal	35	90-94/0.05	0.59 d	8	3.65 (AB, J _{AB} =18, J _t =6, J _d =8)
<u>3D</u>	12-Oxododec-(E)-10-en-säuremethylester	52	109-111/0.05	0.64 d	7	3.62 (AB, J _{AB} =15, J _t =6, J _d =7)
<u>3E</u>	11-Oxoundec-(E)-9-en-säuremethylester	42	98-99/0.01	0.59 d	7	3.62 (AB, J _{AB} =15, J _t =7, J _d =7)
<u>3F</u>	10-Formyldec-(E)-9-enylacetat	30	112-113/0.01	0.62 d	7	3.66 (AB, J _{AB} =16, J _t =7, J _d =7)
<u>1D</u>	10-Oxodecensäuremethylester	66	83-84/0.01	0.35 d	2	6.45 (s, OCH ₃)

Tab. 2: Ausbeuten, Siedepunkte, $^1\text{H-NMR}$ -, IR - und Massenspektren der (E),(Z)-Alkadiene 1A-F, a-c, 7a-c, 8, 9a-c und 10a-c

Nr	Name	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	$^1\text{H-NMR}$ (CCl ₄) $\tau =$		IR cm ⁻¹	MS 70 eV	
				Olefin.H	J		M ⁺	M ⁺ -H ₂ O
	Alkadiene			Olefin.H		$\nu_{\text{C-H}}$	M ⁺	
<u>5Ad</u>	(Z)-7,(E)-9-Hexadecadien	43	95-100/0.2	3.50-5.00		960	222	
<u>5Bd</u>	(Z)-7,(E)-9-Octadecadien	51	125-133/0.2	3.52-5.15		960	250	
<u>5Cd</u>	(Z)-7,(E)-9-Eicosadien	44	135-140/0.1	3.50-5.10		960	278	
	Alkadiensäuremethylester			OCH ₃ olefin.H		$\nu_{\text{C=O}}$	M ⁺	M ⁺ -CH ₃ OH
<u>5Da</u>	(E)-10,(Z)-12-Pentadecadien-	60	112-113/0.01	6.45 3.65-5.05		1740	252	220
<u>5Db</u>	(E)-10,(Z)-12-Hexadecadien-	79	116-117/0.01	6.43 3.55-5.06		1745	266	234
<u>5Dc</u>	(E)-10,(Z)-12-Heptadecadien-	78	121-122/0.01	6.45 3.53-5.06		1740	280	248
<u>5Ea</u>	(E)-9,(Z)-11-Tetradecadien-	82	100-101/0.01	6.45 3.57-5.06		1740	238	206
<u>5Eb</u>	(E)-9,(Z)-11-Pentadecadien-	70	108-109/0.01	6.42 3.54-5.03		1740	252	220
<u>5Ec</u>	(E)-9,(Z)-11-Hexadecadien-	66	107-110/0.01	6.43 3.53-5.06		1745	266	234
	Alkadien-1-ole			OCH ₂ olefin.H		$\nu_{\text{O-H}}$	M ⁺	M ⁺ -H ₂ O
<u>7a</u>	(E)-10,(Z)-12-Pentadecadien-	94	108-125/0.01	6.51 3.53-5.11		3310	224	206
<u>7b</u>	(E)-10,(Z)-12-Hexadecadien-	92	115-130/0.01	6.53 3.56-5.06		3320	238	220
<u>7c</u>	(E)-10,(Z)-12-Heptadecadien-	95	120-135/0.01	6.53 3.56-5.06		3310	252	234
<u>10a</u>	(E)-9,(Z)-11-Tetradecadien-	76	108-115/0.01	6.47 3.53-5.03		3320	210	192
<u>10b</u>	(E)-9,(Z)-11-Pentadecadien-	82	110-120/0.01	6.52 3.53-5.06		3330	224	206
<u>10c</u>	(E)-9,(Z)-11-Hexadecadien-	90	115-128/0.01	6.52 3.53-5.11		3310	238	220

*) Kugelrohr, Badtemperatur

Fortsetzung der Tabelle 2:

	Alkadienylacetate	%	°C/Torr	CH ₃ CO	olefin.H	$\nu_{C=O}$	M ⁺	M ⁺ -60
<u>9a</u>	(E)-10,(Z)-12-Pentadecadienyl-	49	122-124/0.01	8.06	3.54-5.06	1755	266	206
<u>9b</u>	(E)-10,(Z)-12-Hexadecadienyl-	69	124-125/0.01	8.12	3.60-5.10	1760	280	220
<u>9c</u>	(E)-10,(Z)-12-Heptadecadienyl-	68	132-133/0.01	8.06	3.50-5.10	1760	294	234
<u>5Fa</u>	(E)-9,(Z)-11-Tetradecadienyl-	68	110-111/0.01	8.05	3.40-5.10	1745	252	192
<u>5Fb</u>	(E)-9,(Z)-11-Pentadecadienyl-	54	115-116/0.01	8.05	3.53-5.05	1740	266	206
<u>5Fc</u>	(E)-9,(Z)-11-Hexadecadienyl-	57	115-117/0.01	8.06	3.67-5.06	1740	280	220
<u>8</u>	(E)-10,(Z)-12-Hexadecadienal	71	135-145/0.01*	0.40	3.50-5.10	1725	236	

* Kugelrohr, Badtemperatur

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur und Fußnoten

- 1) X. Mitteil.: H.J. Bestmann, O. Vostrowsky und W. Stransky, Chem. Ber. 109, 3375 (1976).
- 2) O. Vostrowsky, H.J. Bestmann und E. Priesner, Nachr. Chem. Techn. 21, 501 (1973).
E. Priesner, M. Jacobson und H.J. Bestmann, Z. Naturforsch. 30c, 283 (1975).
- 3) H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, W. Stransky und P. Range, Chem. Ber. 108, 3582 (1975).
- 4) A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm und E. Hecker, Z. Naturforsch. 14b, 283 (1959).
- 5) Weitere Synthesen von Bombykol (7b) vergl. A. Butenandt, E. Hecker, M. Hopp und W. Koch, Liebigs Ann. Chem. 658, 39 (1962); E. Truscheit und K. Eiter, Liebigs Ann. Chem. 658, 65 (1962); J.F. Normant, A. Cammercon und J. Villieras, Tetrahedron Lett. 1975, 1465; Ei-Ichi Negishi, G. Lew und T. Yoshida, J.C.S., Chem. Commun. 1973, 874; J.B. Koster, Dissertation der Ruhruniversität Bochum (1973). Zur Synthese von Tritium-markiertem Bombykol siehe G. Kasang, Z. Naturforsch. 23b, 1331 (1968);
- 6) Vergl. dazu S. Tripett und M. Walker, J. Chem. Soc. (London) 1961, 1266.
- 7) Zur Stereochemie der Wittig-Reaktion mit stabilisierten Yliden vergl. A.J. Speziale und P.E. Bissing, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1888,3878 (1963).
- 8) Über eine neue Interpretation der Stereochemie der Wittig-Reaktion werden wir gesondert berichten.
- 9) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 10) GC-Bedingungen: Dünnsfilm-Stahlkapillare OV 101 (Perkin-Elmer), 50m, ID 0.25mm; 1.6 at N₂, ca. 2ml/min; Inj. 250°, FID 280°, Dünnsfilm-Stahlkapillare Carbowax 20M (Perkin-Elmer), gl. Bedingungen.
- 11) H.J. Bestmann, P. Range und R. Kunstmann, Chem. Ber. 104, 65 (1971).
- 12) E.J. Corey und J.W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647.