

PHEROMONE XX <sup>1)</sup>. SYNTHESE VON (E)-8,(E)-10-DODECADIEN-1-OL (CODLEMONE), DEM SEXUALLOCKSTOFF DES APFELWICKLERS, SEINER ISOMEREN, HOMOLOGEN UND DERIVATE.

H.J. Bestmann\*, J. Süß und O. Vostrowsky

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D-8520 Erlangen, Henkestr. 42.

Zwei Zitate über unpublizierte Arbeiten in einem Übersichtsartikel über die Synthese von Insektenpheromonen <sup>2)</sup> veranlassen uns, die Ergebnisse unserer eigenen, diesbezüglichen Arbeiten mitzuteilen.

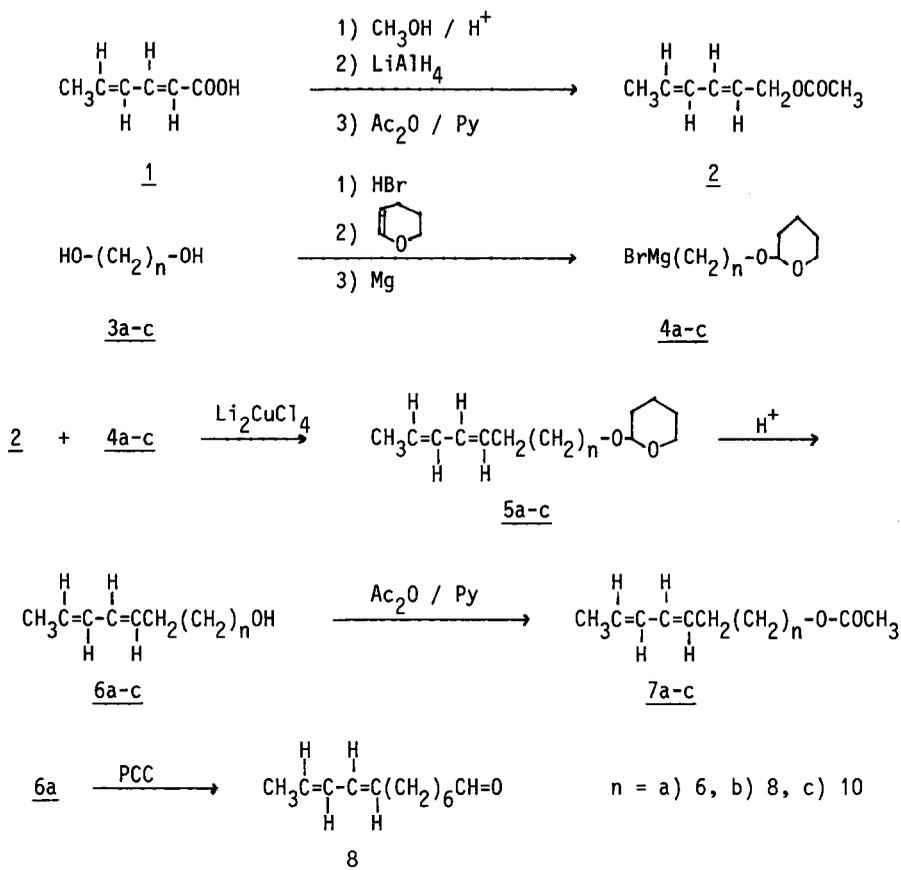
(E)-8,(E)-10-Dodecadien-1-ol (6a, Codlemone) wurde von Beroza et al. <sup>3)</sup> in den weiblichen Apfelwicklern *Laspeyresia pomonella* (Tortricidae, Lepidoptera) nachgewiesen und erwies sich im Freiland attraktiv für Männchen dieser Art <sup>4)</sup>.

Die anderen geometrischen Isomeren scheinen die Lockwirkung von 6a herabzusetzen <sup>5)</sup>, während das (E)-8, (E)-10-Dodecadienylacetat (7a) die Anlockung durch synthetisches Pheromon als auch durch lebende Weibchen stark inhibierte <sup>6)</sup>.

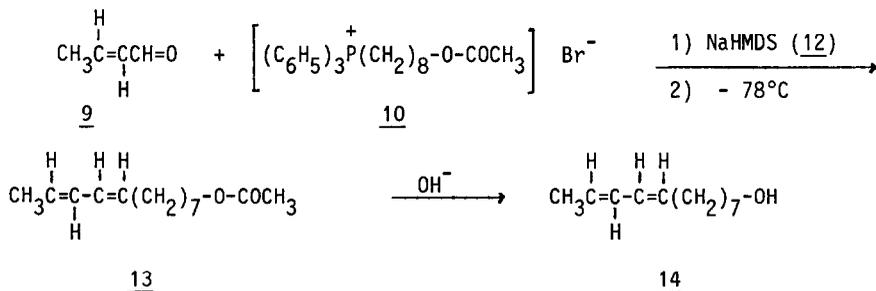
Zur Darstellung von 6a gingen wir von technischer Sorbinsäure (1) (Hoechst AG) aus. 1 wird in bekannter Weise in das Sorbylacetat (2) umgewandelt (Isomerenverhältnisse vergl. Tab. 1). Das Acetat kann nun in Gegenwart von  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  <sup>7)</sup> nach einer Methode von Fouquet und Schlosser <sup>8)</sup> mit dem Grignard-Reagens 4a, das man aus 1,6-Hexandiol (3a) erhält, zum Alkadienyl-tetrahydropyranyläther 5a gekuppelt und anschließend zum Alkadienol 6a hydrolysiert werden. Das aus der Kupplungsreaktion erhaltene Produkt hat bereits einen E,E-Isomerenanteil von 95% (GLC-Analysen des entsprechenden Acetates 7a vergl. Tab. 1). Durch Umkristallisieren aus Pentan bei -5°C läßt sich 6a auf einen E,E-Isomereengehalt von + 98% anreichern.

Das Alkadienol 6a wurde zu (E)-8,(E)-10-Dodecadienylacetat (7a) acetyliert, und mit Pyridiniumchlorochromat (PPC) zu (E)-8,(E)-10-Dodecadienal (8) oxidiert.

Die analogen Umsetzungen von Sorbylacetat (2) mit den metallorganischen Verbindungen 4b und 4c führten zu (E)-10,(E)-12-Tetradecadien-1-ol (6b), (E)-12,(E)-14-Hexadecadien-1-ol (6c) (farblose Kristalle aus Pentan bei -5°C), (E)-10,(E)-12-Tetradecadienylacetat (7b) und (E)-12,(E)-14-Hexadecadienylacetat (7c) (Isomerenverhältnisse vergl. Tab. 1; Tabelle 2 zeigt Ausbeuten, physikalische Daten und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren).



Zur Darstellung der geometrischen Isomeren von 6a und 7a wendeten wir für (Z)-8,(E)-10-Dodecadien-1-ol (14) das früher von uns beschriebene Verfahren zur Synthese konjugierter Diene mit E,Z-Konfiguration an <sup>9)</sup>. (E)-2-Butenal (9) wurde mittels (Z)-stereoselektiver Wittig-Reaktion <sup>10)</sup> mit dem Ylid 11, das seinerseits mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)amid (12, NaHMDS) aus 8-Acetoxyoctyl-triphenylphosphoniumbromid (10) freigesetzt wurde, zu (Z)-8,(E)-10-Dodecadienylacetat (13) olefiniert. Die alkalische Hydrolyse von 13 lieferte das Codlemone-Isomere 14 (Isomerenverhältnisse und Analysendaten Tab. 1 und 2).



Zur Darstellung von (E)-8,(Z)-10-Dodecadien-1-ol (23) gingen wir von 1,7-Octadien (15) aus, das sich mit 9-Borabicyclononan (16, 9-BBN) zu 7-Octen-1-ol (17) hydroborieren, und mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) zu 7-Octenal (18) oxidieren ließ. 18 wurde mit Formylmethyl-triphenylphosphoran (19) zu (E)-2,9-Decadienal (20) olefiniert und anschließend mit dem Phosphoran 21 (Z)-stereoselektiv <sup>10)</sup> zu 1,(E)-8,(Z)-10-Dodecatrien (22) umgesetzt. 22 konnte mit 9-BBN (16) regioselektiv zu (E)-8,(Z)-10-Dodecadien-1-ol (23) hydroboriert, und dieses zu (E)-8,(Z)-10-Dodecadienylacetat (24) acetyliert werden (Tab. 1 und 2).

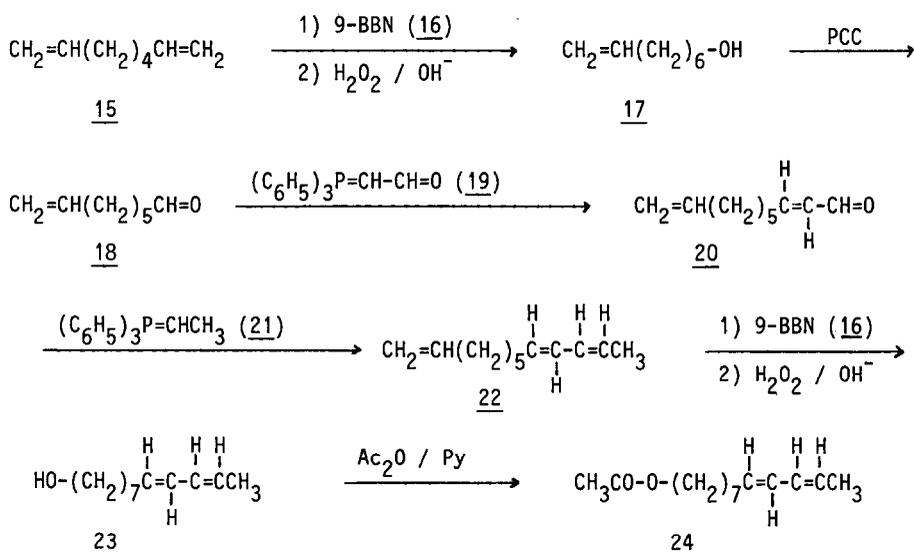


Tabelle 1: Isomerenverhältnisse und Retentionsdaten<sup>a)</sup> der dargestellten Verbindungen direkt aus der Kupplungsreaktion

Name	E,E %/min	E,Z %/min	Z,E %/min	Z,Z %/min	Säulen- temp. °C
<u>2</u> Sorbylacetat	+98/36.5				130
<u>7a</u> E-8,E-10-Dodecadienylacetat	95/44.0	4/45.2	1/43.0	-	180
<u>7b</u> E-10,E-12-Tetradecadienylacetat	90/62.0	7/63.6	3/60.6	-	185
<u>7c</u> E-12,E-14-Hexadecadienylacetat	89/87.1	8/89.2	3/85.0	-	185
<u>13</u> Z-8,E-10-Dodecadienylacetat	13/44.0	2/45.2	85/43.0	-	180
<u>22</u> 1,E-8,Z-10-Dodecatrien	4.5/34.1	95.5/35.2	-	-	90
<u>24</u> E-8,Z-10-Dodecadienylacetat	14/44.0	85/45.2	1/43.0	-	180

a) 100 m DEGS Stahldünnsfilmkapillare, 0.3 mm ID, 2 ml N<sub>2</sub>/min.  
Perkin-Elmer 990, FID 280°C, Inj. 250°C.

Tabelle 2: Ausbeuten, physikalische Daten und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CCl}_4$ ,  $\tau$ -Werte)

	Ausb. %	Fp. °C	Kp. °C/Torr	olef.H	$\text{CH}_2\text{O}$	OH, $\text{CH}_3\text{CO}$ bzw. CHO
<u>2</u> Sorbylacetat	84		77-78/14	3.7-4.8	5.53	8.05
<u>6a</u> E-8,E-10-Dodecadienol	42	29	80-90/0.01	3.8-4.9	6.52	5.80
<u>7a</u> E-8,E-10-Dodecadienylacetat	80		90/0.01 <sup>a)</sup>	3.8-4.9	6.02	8.05
<u>8</u> E-8,E-10-Dodecadienal	60		70/0.01 <sup>a)</sup>	3.8-4.9		0.35
<u>6b</u> E-10,E-12-Tetradecadienol	41	35	90-100/0.05	3.8-5.0	6.52	6.05
<u>7b</u> E-10,E-12-Tetradecadienylacetat	75		105-110/0.05 <sup>a)</sup>	3.8-5.0	6.02	8.05
<u>6c</u> E-12,E-14-Hexadecadienol	44	45	115-120/0.05	3.8-5.0	6.50	7.70
<u>7c</u> E-12,E-14-Hexadecadienylacetat	78		115-120/0.01 <sup>a)</sup>	3.8-5.0	6.05	8.05
<u>13</u> Z-8,E-10-Dodecadienylacetat	49		75/0.01	3.6-5.0	6.05	8.10
<u>14</u> Z-8,E-10-Dodecadienol	83		75/0.05 <sup>a)</sup>	3.7-4.9	6.50	6.00
<u>18</u> 7-Octenal	60		67-68/17	3.9-5.3		0.30
<u>20</u> E-2,9-Decadienal	37		80-81/2.5	2.7-4.6		0.55
<u>22</u> 1,E-8,Z-10-Dodecatrien	69		67-69/2	3.5-5.3		
<u>23</u> E-8,Z-10-Dodecadienol	75		90-95/0.05 <sup>a)</sup>	3.5-5.0	6.50	6.05
<u>24</u> E-8,Z-10-Dodecadienylacetat	80		85-90/0.01 <sup>a)</sup>	3.5-5.0	6.03	8.10

a) Kugelrohrdestillation, Badtemperatur

Das synthetische Apfelwicklerpheromon (E)-8,(E)-10-Dodecadien-1-ol (6a) wurde gemeinsam mit den anderen Verbindungen auf seine Verwendbarkeit als Bekämpfungsmittel von *L. pomonella* geprüft<sup>11)</sup> und erwies sich als sehr gut fängig.

#### Literatur:

- 1) XIX. Mitt.: O. Vostrowsky und H.J. Bestmann, Mitt. dtsh. Ges. Ang. Allg. Ent. 1, im Druck (1978); XVIII. Mitt.: H.J. Bestmann, Mitt. dtsh. Ges. Ang. Allg. Ent. 1 im Druck (1978); XVII. Mitt.: H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, K.H. Koschatzky, H. Platz, A. Szymanska und W. Knauf, Tetrahedron Lett. 1978, 605.
- 2) C.A. Henrick, in "The Synthesis of Insect Sex Pheromones" Tetrahedron Report No. 34, Tetrahedron 33, 1845 (1977), Lit. Zit. 133) und 149).
- 3) M. Beroza, B.A. Bierl und H.R. Moffitt, Science 183, 89 (1974).
- 4) W.L. Roelofs, A. Comeau, A. Hill und G. Millicevic, Science 174, 297 (1971).
- 5) W.L. Roelofs, R.J. Bartell, A.S. Hill, R.T. Cardé und L.H. Waters, J. Econ. Entomol. 65, 1276 (1972).
- 6) D.O. Hathaway, T.P. McGovern, M. Beroza, H.R. Moffit, L.M. McDonough und B.A. Butt, Environ. Entomol. 3, 522 (1974); D.A. George, L.M. McDonough, D.O. Hathaway und H.R. Moffit, ibid. 4, 606 (1975).
- 7) M. Tamura und J. Kochi, Synthesis 1971, 303.
- 8) G. Fouquet und M. Schlosser, Angew. Chem. 86, 50 (1974); Intern. Ed. Engl. 13, 82 (1974).
- 9) H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Paulus, W. Billmann und W. Stransky, Tetrahedron Lett. 1977, 121.
- 10) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 11) W. Knauf, J. Süß, H.J. Bestmann und O. Vostrowsky, in Vorbereitung.

(Received in Germany 12 June 1978; received in UK for publication 4 July 1978)