

PHEROMONE XXI<sup>1)</sup>. METHYLENUNTERBRECHUNG KONJUGIERTER DOPPELBINDUNGEN: EINE STEREOSELEKTIVE SYNTHESE VON (E)-n,(E)-(n+3)-ALKADIENEN.

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

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42,  
D 852 Erlangen (BRD).

Die Reduktion  $\gamma$ -alkylsubstituierter Allyl-diethylphosphonate mit Lithiumaluminiumhydrid führt unter Verschiebung der Doppelbindung zu (E)-Olefinen, ohne daß die Geometrie der ursprünglichen Doppelbindung auf die Stereoselektivität der Reaktion einen Einfluß besitzt<sup>2)</sup>. Die Untersuchung der gleichen Reaktion mit konjugiert-ungesättigten allylischen Phosphonaten vom Typ 1 führt, wie wir jetzt fanden, zu einer Methyleneunterbrechung der Doppelbindungen und zur Entstehung von n,(n+3)-Alkadienen 2 mit einem gaschromatographisch bestimmten Isomerenverhältnis von 85 - 86.5% an (E),(E)-Isomeren.



Ausgehend von Sorbylalkohol (3) läßt sich über das Bromid mittels der Arbusov-Reaktion das Sorbylphosphonat 4 leicht darstellen. Das aus 4 mit Butyllithium entstehende Anion kann mit den  $\omega$ -Bromalkyl-tetrahydropyranylethern 5a-c zu den substituierten Phosphonaten 6a-c alkyliert werden. Bei der anschließenden Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid sowie nachfolgender Hydrolyse erhält man die n,(n+3)-Alkadien-1-ole 7a-c. Diese wurden acetyliert und das Isomerenverhältnis der Alkadienylacetate 8a-c gaschromatographisch bestimmt (Perkin-Elmer 990, 100m DEGS Stahl-Dünnschichtkapillare, 0.3 mm ID, 2ml N<sub>2</sub>/min, FID, 85 - 86.5% (E)/(E), 1.5 - 2% (Z)/(E), 12 - 13.5% (E)/(Z), <1% (Z)/(Z)).

(E)-9,(E)-12-Tetradecadienylacetat (8b), das bereits früher auf anderem Wege dargestellt wurde<sup>3)</sup>, ist ein Isomeres von (Z)-9,(E)-12-Tetradecadienylacetat, einem häufig vorkommenden Schmetterlingssexuallockstoff, und zeigte bei *Plodia interpunctella* (Indian meal moth) Pheromoninhibitorwirkung<sup>4)</sup>.

Ausbeuten, Siedepunkte und <sup>1</sup>H-NMR - Spektren der dargestellten Alkadien-1-ole 7a-c und Alkadienylacetate 8a-c sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

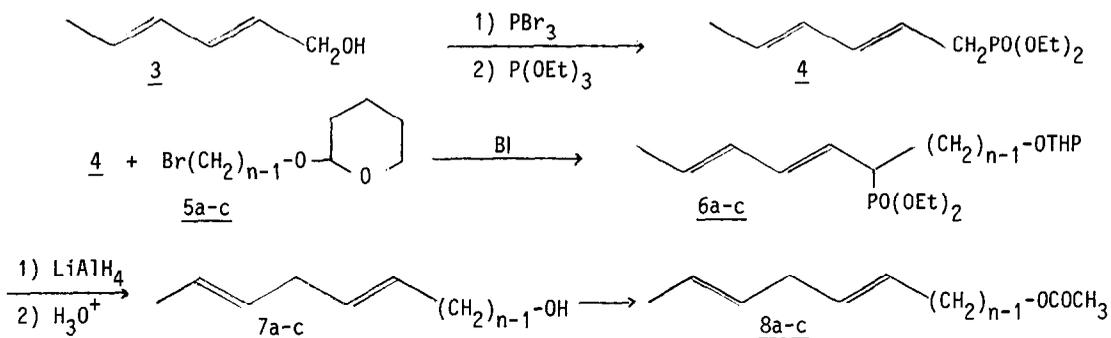


Tabelle: Ausbeuten, Siedepunkte und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) der dargestellten Verbindungen

Nr.	Verbindung	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	olef. H =C-CH <sub>2</sub> -C=	-CH <sub>2</sub> -O- =C-CH <sub>3</sub>	$[\tau]$ -Werte
<u>7a</u>	(E)-7,(E)-10-Dodecadien-1-ol	46	85-90/0.01 <sup>a)</sup>	4.65 (mc) 7.36 (mc)	6.50 (t, J = 6 Hz) 8.25 - 8.50 (mc)	
<u>7b</u>	(E)-9,(E)-12-Tetradecadien-1-ol	48	105-110/0.03 <sup>a)</sup>	4.66 (mc) 7.38 (mc)	6.50 (t, J = 6 Hz) 8.25 - 8.50 (m)	
<u>7c</u>	(E)-11,(E)-14-Hexadecadien-1-ol	45	115-120/0.03 <sup>a)</sup>	4.63 (mc) 7.38 (mc)	6.50 (t, J = 6 Hz) 8.25 - 8.45 (m)	
<u>8a</u>	(E)-7,(E)-10-Dodecadienyl- acetat	78	90-95/0.05 <sup>a)</sup>	4.65 (mc) 7.36 (m)	6.00 (t, J = 6 Hz) 8.25 - 8.50 (m)	
<u>8b</u>	(E)-9,(E)-12-Tetradecadienyl- acetat	83	110-115/0.01 <sup>a)</sup>	4.65 (mc) 7.35 (m)	6.00 (t, J = 6 Hz) 8.25 - 8.50 (m)	
<u>8c</u>	(E)-11,(E)-14-Hexadecadienyl- acetat	80	120-125/0.01 <sup>a)</sup>	4.63 (mc) 7.38 (m)	6.00 (t, J = 6 Hz) 8.25 - 8.50 (m)	

a) Kugelrohrdestillation, Badtemperatur

- Literatur:** 1) XX. Mitt.: H.J. Bestmann, J. Süß und O. Vostrowsky, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3329; XIX. Mitt.: O. Vostrowsky und H.J. Bestmann, *Mitt. dtsch. Ges. allg. angew. Entomol.* **1**, im Druck (1978); XVIII. Mitt.: H.J. Bestmann, *Mitt. dtsch. Ges. allg. angew. Entomol.* **1**, im Druck (1978); XVII. Mitt.: H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, K.H. Koschatzky, H. Platz, A. Szymanska und W. Knauf, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 605.
- 2) K. Kondo, A. Negishi und D. Tunemoto, *Angew. Chem.* **86**, 415 (1974); *Intern. Ed. Engl.* **13**, 407 (1974).
- 3) H. Fukami, in "Environmental Toxicology of Pesticides", (F. Matsumura, G.M. Boush und T. Misato, Hrsgb.), S. 571, Academic Press, New York (1972).
- 4) K.H. Dahm, D. Meyer, I. Richter und H. Röller, persönl. Mitteil., zitiert in C.A. Henrick, *Tetrahedron* **33**, 1845 (1977).

(Received in Germany 8 November 1978)