

PHEROMONE XXIII ¹⁾. (Z)-7-TETRADECENYLACETAT, EIN SEXUALLOCKSTOFF FÜR MÄNNCHEN VON AMATHES
C-NIGRUM (NOCTUIDAE, LEPIDOPTERA)

H.J. Bestmann ^{*}, O. Vostrowsky, H. Platz, Th. Brosche, K.H. Koschatzky,
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D 8520 Erlangen,
Henkestr. 42 (BRD)
und
W. Knauf, Hoechst AG, D 6230 Frankfurt/(M)-80 (BRD)

Die Eulenfalterart *Amathes c-nigrum* - das Schwarze C - ist im allgemeinen in Obstanbaugebieten sehr weit verbreitet, spielt jedoch als Pflanzenschädling eine eher untergeordnete Rolle. Die Raupen dieser Noctuide fressen vor allem an krautigen Pflanzen und sind als ausnehmend polyphag bekannt ²⁾. *Amathes c-nigrum* tritt jährlich in zwei Generationen auf, wobei die im Frühjahr fliegende Form größer ist als die im Spätsommer erscheinende.

C-nigrum Männchen konnten in Japan mit (Z)-7-Tetradecenylacetat während der Monate September-Oktober in Fallen gelockt werden ³⁾. Andere Autoren hingegen berichteten, daß nur die zuerst auftretende Form ("large-form") von (Z)-7-Tetradecenylacetat angelockt wurde, während für die zweite, kleinere Art ("small-form") das entsprechende (E)-Isomere attraktiv wirkte ⁴⁾.

Ein an der Herbstgeneration durchgeführtes Elektroantennogramm-Screening (EAG) ⁵⁾ mit einer Vielzahl gesättigter und ein- und mehrfach-ungesättigter Ester, Acetate, Alkohole und Aldehyde zeigte hohe Aktivitäten für einfach-ungesättigte Acetate, wobei (Z)-7-Tetradecenylacetat (5) die höchsten Amplituden erzeugte. Die (Z)-Verbindungen waren dabei stets aktiver als die entsprechenden (E)-Isomeren.

Zur Analyse des Sexuallockstoffes haben wir 600 Weibchen der Herbstgeneration im Raum Erlangen (Mittelfranken) in Lichtfallen gefangen, bzw. auf Naturfutter gezüchtet, und deren Abdomenspitzen abgetrennt und in Hexan gesammelt. Der Extrakt wurde über Glaswolle filtriert, im Stickstoffstrom eingeeengt, auf Kieselgel (30 x 1.5 cm, 0.06 - 0.2 mm) mit einem Laufmittel steigender Polarität (Pentan /Diethylether/Methanol) in siebzehn Fraktionen aufgetrennt und mittels Summenableitung der Rezeptorpotentiale (EAG) die physiologische Aktivität der einzelnen Fraktionen bestimmt.

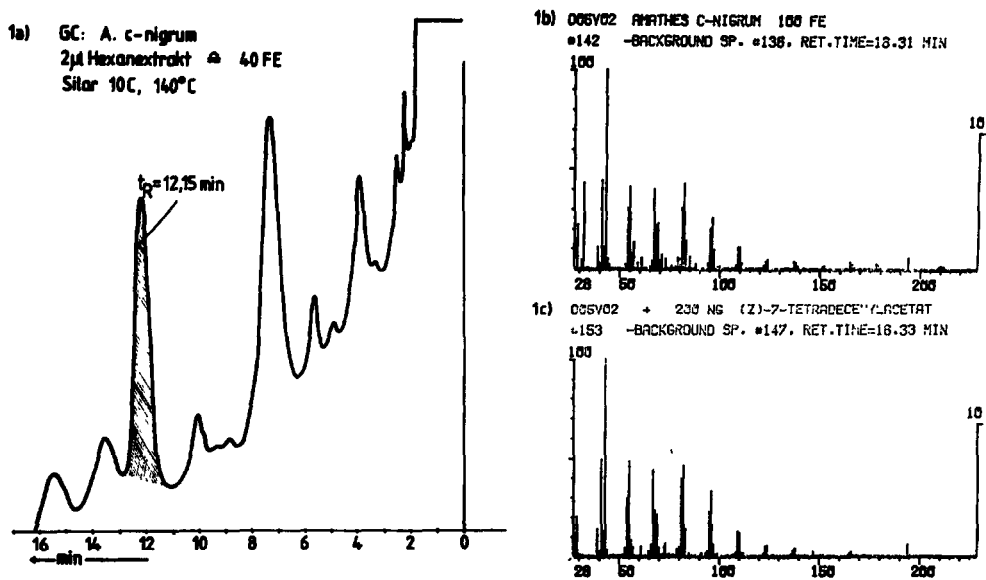
Die aktive Fraktion 11 (92% Pentan, 8% Diethylether) wurde im Stickstoffstrom eingeeengt und gaschromatographisch gegen einen Elektroantennogrammdetektor ⁶⁾ analysiert. Das Eluat einer 20 m Glasdünnfilmkapillare (UCON 5500 HB, 2ml N₂/min) wurde am Säulenausgang gesplittet, ein Teil in den Flammenionisationdetektor geleitet, und der zweite Teil mit feuchter Luft

verdünnt gegen eine Männchenantenne gerichtet, an der wiederum die Reizpotentiale abgeleitet wurden. Dabei ergab dieser EAG-Detektor eine physiologisch wirksame Substanz mit der Retentionszeit von (Z)-7-Tetradecenylacetat (5), wie dies durch Cochromatographie gezeigt werden konnte (Packard 427, 2ml N₂/min, Inj. 240°C, FID 250°C, Col. 180°C; t_R = 5.75 min).

Auf einer gepackten GC-Säule (Silar-10C) und einer Stahldünnschichtkapillare (DEGS), die Alkenylacetate nach Positions- und geometrischen Isomeren aufzutrennen vermögen, war die Retentionszeit des Hauptsignals der Drüseninhaltsstoffe identisch mit der des synthetischen (Z)-7-Tetradecenylacetates (Abb. 1a).

Eine anschließend durchgeführte Analyse mittels Kopplung Kapillargaschromatograph-Massenspektrometer ⁷⁾ erbrachte zur Retentionszeit des gleichen Acetates (50 m Glasdünnschichtkapillare OV 101, 1.5 ml He/min.) ein Signal im Totalionenstromchromatogramm, dessen Massenspektrum (Abb. 1b) mit dem des Syntheseproduktes (Abb. 1c) identisch war.

Abbildung 1: Gaschromatogramm und Massenspektrum von (Z)-7-Tetradecenylacetat (5), dem Sexuallockstoff von *Amathes c-nigrum*

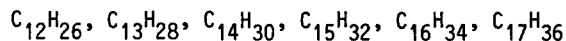


- 1a) FID-Gaschromatogramm der Fraktion 11 des Weibchenextraktes, 10% Silar 10-C auf Gas-Chrom Q 100/120, 1.60 m Glas, ID 2mm, 35 ml N₂/min.
- 1b) Massenspektrum des Pheromons, 50m Glasdünnschichtkapillare OV 101, 0.3mm ID, 1.5 ml He/min splitless, t_R = 16.31 min, 70 eV.
- 1c) Cochromatographie des Drüsenextraktes mit 200ng synthetischem (Z)-7-Tetradecenylacetat, t_R = 16.33 min, EI-Massenspektrum 70 eV.

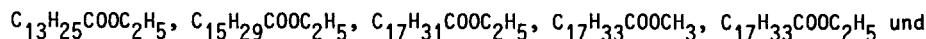
Massenchromatogramme über die Ionen 31^+ (CH_2OH), 43^+ (CH_3CO), 61^+ (CH_3COOH_2), und über einfach- und mehrfach-ungesättigte Kohlenwasserstoffbrückstücke ergaben keinen Hinweis für das Vorliegen eines weiteren Acetates bzw. Alkohols in vergleichbarer Konzentration im Pheromon von *A. c-nigrum*.

Neben (*Z*)-7-Tetradecenylacetat (5) wurden im Extrakt der Weibchenabdomina außerdem

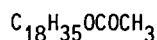
a) die Kohlenwasserstoffe:



b) die Fettsäureester:

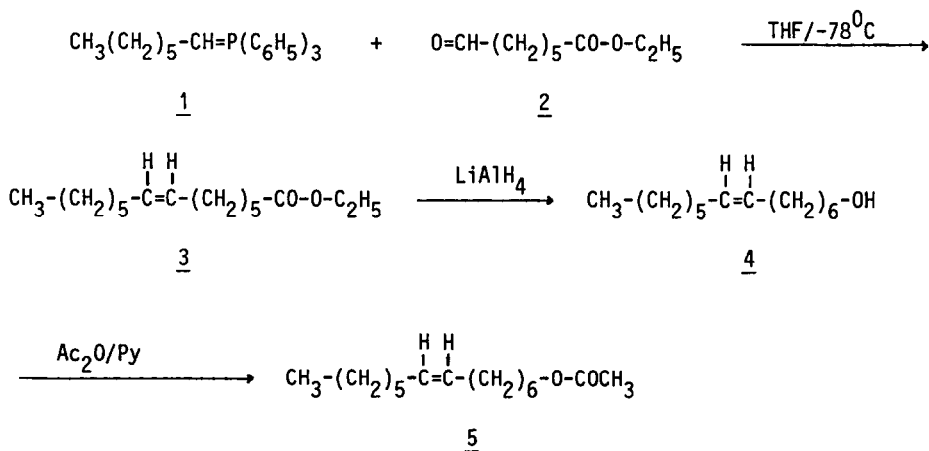


c) das Acetat:



identifiziert.

Zur Synthese von (*Z*)-7-Tetradecenylacetat (5) verwendeten wir die (*Z*)-stereoselektive Wittigreaktion nach der Silazid-Methode⁸⁾. Heptyliden-triphenylphosphoran (1) wurde bei -78°C mit 6-Formylhexansäureethylester (2) zu (*Z*)-7-Tetradecensäureethylester (3) olefiniert (Ausb. 58% d. Th., Sdp. $105-110^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Kugelrohrdestillation). Die Reduktion von 3 mit LiAlH_4 ergab (*Z*)-7-Tetradecen-1-ol (4) (Ausb. 76% d. Th., Sdp. $94-96^\circ\text{C}/0.01$ Torr), dessen Acetylierung (*Z*)-7-Tetradecenylacetat (5) (Ausb. 82%, Sdp. $102-104/0.01$, 2.5% gaschromatographisch bestimmter (*E*)-Isomerenanteil).



(Z)-7-Tetradecenylacetat (5) wurde im Sommer 1978 in Obstgärten in der Umgebung von Frankfurt/Hoechst in Pheromonfallen ausgebracht. Dabei erwies sich 5 bei Köderbeladungen von 1mg/Köder (Gummischläuche) als fängig gegenüber der kleinen Form (= "small-form", 2. Generation) von *Amathes c-nigrum*-Männchen.

Das Analysenresultat und die Fangergebnisse von (Z)-7-Tetradecenylacetat (5) stehen im Gegensatz zu der in l.c. ⁴⁾ berichteten alleinigen Lockwirkung von 5 gegenüber der "large-form", die im Frühjahr auftritt. Die Attraktivwirkung der Verbindung 5 gegenüber dieser erstauftretenden Generation konnte in unseren Versuchen bisher nicht geprüft werden und soll im Frühsommer 1979 untersucht werden.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur:

- 1) 22. Mitt.: H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, K.H. Koschatzky, H. Platz, Th. Brosche, I. Kantardjiew, M. Rheinwald und W. Knauf, *Angew. Chem.* 90, 815 (1978); Intern. Ed. Engl. 17, 768 (1978).
- 2) Anonym, OILB, Arbeitsgruppe für Integrierten Pflanzenschutz im Obstbau, Heft Nr. 4 (1. Auflage), 142 (1975).
- 3) T. Ando, S. Yoshida, S. Tatsuki, N. Takahashi, *Agric. Biol. Chem.* 41, 1485 (1977).
- 4) W.L. Roelofs und A. Comeau, in "Chemical Releasers in Insects", Proc. IUPAC 2nd Intern. Congr. Pest. Chem., Tel Aviv, Israel, Vol. 3 (A.S. Tahori, Hrsgb.), S. 91-112, Gordon and Breach, New York und London (1971).
- 5) D. Schneider, *Z. vergl. Physiol.* 40, 8 (1957).
- 6) H. Arn, E. Städler und S. Rauscher, *Z. Naturforsch.* 30c, 722 (1975).
- 7) GC-MS-Kombination Finnigan 3200E mit Datensystem Finnigan 6000.
- 8) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* 109, 1694 (1976).

(Received in Germany 17 November 1978)