

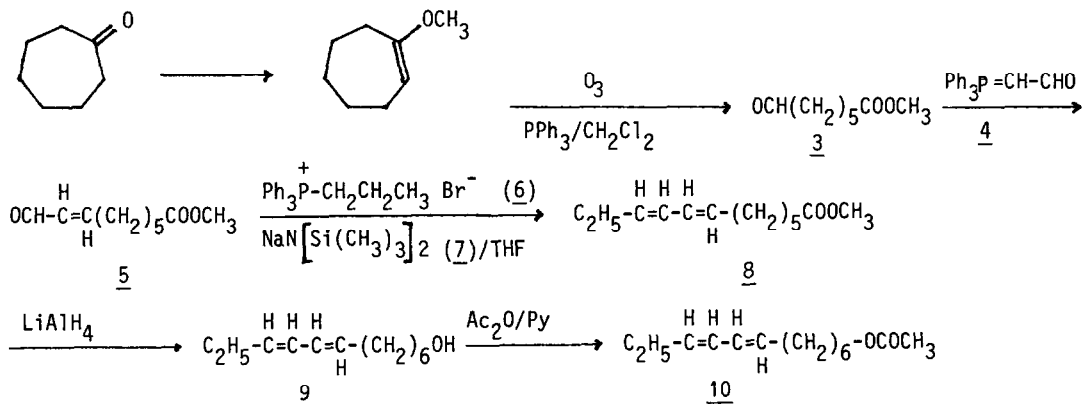
PHEROMONE XXVI <sup>1)</sup>. SYNTHESE DER SEXUALLOCKSTOFFE (E)-7, (Z)-9-DODECADIENYLACETAT, (E)-9,11-DODECADIENYLACETAT UND (Z)-9, (E)-11-TETRADECADIENYLACETAT.

Hans Jürgen Bestmann, J. Süß und O. Vostrowsky  
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
 D-8520 Erlangen, Henkestr. 42.

Die Synthese der Titelverbindungen wird beschrieben.

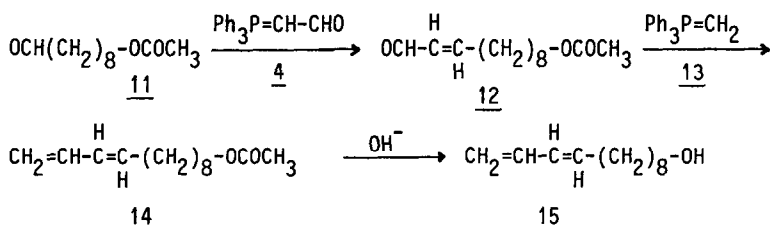
Im Rahmen stereoselektiver Synthesen konjugiert-ungesättigter Schmetterlingssexuallockstoffe und Strukturanaloger <sup>2) 3)</sup> haben wir (E)-7, (Z)-9-Dodecadienylacetat (10), (E)-9,11-Dodecadienylacetat (14) und (Z)-9, (E)-11-Tetradecadienylacetat (19) mittels stereoselektiver Wittig-Reaktion dargestellt. (10) wurde aus den Sexualdrüsen der Weibchen des Europäischen Traubenwicklers *Lobesia botrana* isoliert <sup>4)</sup>, (14) ist ein Bestandteil des Pheromonkomplexes des afrikanischen Baumwollschädling *Diparopsis castanea* <sup>5)</sup>, (19) tritt als eine der Hauptkomponenten des Pheromons des in Südeuropa, Afrika und Asien beheimateten Schädling *Spodoptera littoralis* <sup>6)</sup> und des in Japan auftretenden Getreideschädling *Spodoptera litura* <sup>7)</sup> auf.

Ausgangsverbindung für die Darstellung von 10 ist Cycloheptanon (1), dessen Methyl-enol-ether 2 zum 6-Formylhexansäuremethylester (3) ozonisiert wird. Die Wittig-Reaktion von 3 mit Formylmethyl-triphenylphosphoran (4) ergibt E-stereospezifisch 8-Formyl-(E)-7-octensäuremethylester (5), der in (Z)-stereoselektiver Carbonyl-olefinierung nach der Silazidmethode <sup>8)</sup> mit dem korrespondierenden Ylid des Propyl-triphenylphosphoniumbromids (6) zum (E, Z)-Alkadien 8 reagiert <sup>14)</sup>. Die Reduktion von 8 mit LiAlH<sub>4</sub> führt zu (E)-7, (Z)-9-Dodecadien-1-ol (9), die anschließende Acetylierung zu (E)-7, (Z)-9-Dodecadienylacetat (10) (Ausbeuten, Siedepunkte und spektroskopische Daten Tabelle 1, Isomerenverhältnisse siehe Tabelle 2).

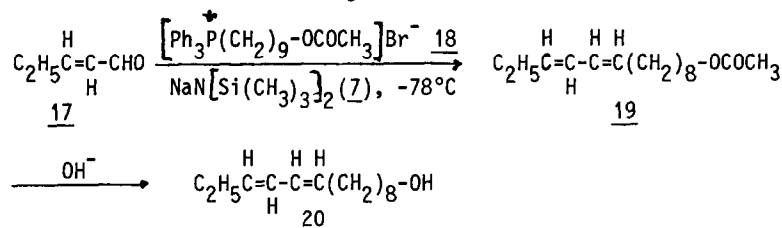


Das auf diesem Wege dargestellte Dodecadienylacetat 10 hat im Gegensatz zu den Synthesen von Roelofs et al. <sup>4)</sup> und Henrick et al. <sup>9)</sup>, die sich in ihrem Verlauf anderer Wittig-Reaktionen bedienten, einen höheren Anteil an (E,Z)-Isomeren (Tab. 2).

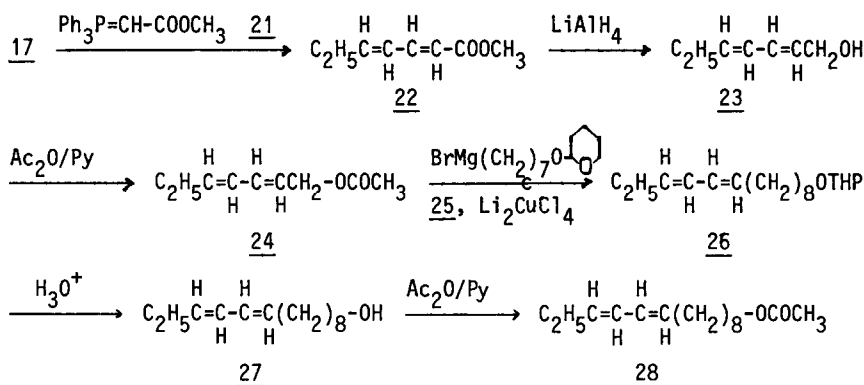
(E)-9,11-Dodecadienylacetat (14) läßt sich ausgehend von 8-Formyloctylacetat (11) darstellen. Die (E)-selektive Olefinierung mit 4 ergibt den (E)-ungesättigten Aldehyd 12 <sup>3)</sup>, der mit Methylentriphenylphosphoran (13) in Tetrahydrofuran (Silazid-Technik <sup>8)</sup>) olefiniert wird. Das resultierende (E)-9,11-Dodecadienylacetat (14) läßt sich zu (E)-9,11-Dodecadien-1-ol (15) hydrolysieren. (Analysendaten und Isomerenverhältnisse siehe Tab. 1 und 2). Diese Methode zur Darstellung von 14 bietet gegenüber bereits früher beschriebenen Umsetzungen <sup>5)</sup> <sup>10)</sup> von 11 mit 2-Propenyliden-triphenylphosphoran (16) und einer in jüngster Zeit publizierten alternativen Synthese <sup>11)</sup> eine bedeutend höhere Stereoselektivität (Tab. 2).



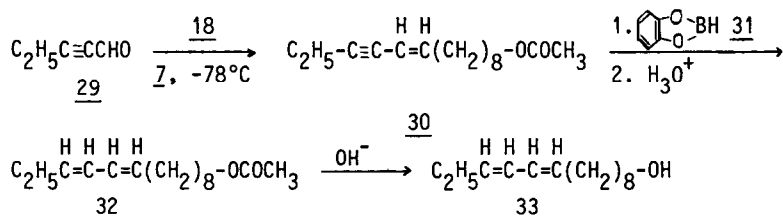
Zur Darstellung von (Z)-9,(E)-11-Tetradecadienylacetat (19) wird (E)-2-Pentenal (17) mit dem Ylid des 9-Acetoxyonyltriphenylphosphoniumsalzes 18, aus dem es mit Natrium-Silazid freizusetzen ist, bei -78°C zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt muß aufgrund teilweise eingetretener Hydrolyse nachacetyliert werden. Das (Z)-9, (E)-11-Tetradecadienylacetat (19) läßt sich leicht zum (Z)-9,(E)-11-Tetradecadien-1-ol (20) verseifen (Tab. 1 und 2). Unsere Syntheseprodukte haben vergleichbaren (Z,E)-Isomergehalt wie die nach bereits beschriebenen Methoden <sup>12)</sup> <sup>13)</sup> erhaltenen Verbindungen.



Neben den (Z,E)-Isomeren 19 und 20 wurden für Olfaktometer- und Freilandversuche auch die entsprechenden (E,E)-, (Z,Z)- und (E,Z)-Verbindungen synthetisiert. Zur Darstellung von (E)-9, (E)-11-Tetradecadienylacetat (28) setzt man (E)-2-Pentenal (17) und Methoxycarbonyl-methylentriphenylphosphoran (21) zum (E)-2,(E)-4-Heptadiensäuremethylester (22) um, der mit LiAlH<sub>4</sub> zum Alkadienol 23 reduziert und anschließend zu (E)-2, (E)-4-Heptadienylacetat (24) acetyliert wird. 24 kann wie in l.c. <sup>2)</sup> beschrieben unter Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>-Katalyse mit der Grignardverbindung (25) zum (E)-9,(E)-11-Tetradecadienyl-tetrahydropyranylether (26) gekuppelt und dieser zu (E)-9,(E)-11-Tetradecadien-1-ol (27) hydrolysiert und anschließend zu 28 acetyliert werden (Tab. 1 und 2).



(Z)-9,(Z)-11-Tetradecadienylacetat (32) erhält man ausgehend von 2-Pentinal (29), das sich (Z)-selektiv mit dem Acetatphosphoniumsalz 18 olefinieren läßt. Die Dreifachbindung des entstehenden (Z)-9-Tetradecen-11-ylacetates (30) kann mit Catecholboran (31) partiell und (Z)-selektiv zu (Z)-9,(Z)-11-Tetradecadienylacetat (32) hydriert werden. Die Hydrolyse von 32 liefert das (Z)-9,(Z)-11-Tetradecadien-1-ol (33) (Tab. 1 und 2).



Zur Synthese des vierten geometrischen Isomeren, (E)-9, (Z)-11-Tetradecadienylacetat und des entsprechenden Alkoholes vergl. l.c. <sup>3)</sup>.

Tabelle 1: Ausbeuten, Siedepunkte, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen.

Nr.	Name	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum, olefinische H	CCl <sub>4</sub> , [γ] CH <sub>2</sub> O, COOCH <sub>3</sub>
<u>5</u>	8-Formyl-(E)-7-octensäure-methylester	26	90/0.1	2.97-4.25 (AB)	6.40 (s)
<u>8</u>	(E)-7,(Z)-9-Dodecadiensäure-methylester	74	80-85/0.01 <sup>a)</sup>	3.50-5.05 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.40 (s)
<u>9</u>	(E)-7,(Z)-9-Dodecadien-1-ol	92	85-90/0.01 <sup>a)</sup>	3.50-5.05 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.50 (t, J = 6Hz)
<u>10</u>	(E)-7,(Z)-9-Dodecadienyl-acetat	87	75-80/0.01 <sup>a)</sup>	3.50-5.05 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.05 (t, J = 6Hz)
<u>14</u>	(E)-9,11-Dodecadienyl-acetat	66	80-85/0.01 <sup>a)</sup>	3.40-5.30 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.05 (t, J = 6Hz)
<u>15</u>	(E)-9,11-Dodecadien-1-ol	93	85-90/0.01 <sup>a)</sup>	3.40-5.30 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.50 (t, J = 6Hz)
<u>19</u>	(Z)-9,(E)-11-Tetradecadienyl-acetat	43	95-100/0.01 <sup>a)</sup>	3.50-5.05 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.05 (t, J = 6Hz)
<u>20</u>	(Z)-9,(E)-11-Tetradecadien-1-ol	84	100-105/0.01 <sup>a)</sup>	3.50-5.05 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.50 (t, J = 6Hz)
<u>22</u>	(E)-2,(E)-4-Heptadiensäure-methylester	84	99-100/21	2.60-4.45 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.35 (s)
<u>23</u>	(E)-2,(E)-4-Heptadien-1-ol	75	93-95/15	3.55-4.90 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.00 (d, J = 4Hz)

## Fortsetzung von Tabelle 1

24	(E)-2,(E)-4-Heptadienyl- acetat	79	93-94/15	3.44-4.90 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	5.55 (d, J = 6Hz)
27	(E)-9,(E)-11-Tetradecadien- 1-ol	43	100-105/0.01 <sup>a)</sup>	3.80-4.90 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.50 (t, J = 6Hz)
28	(E)-9,(E)-11-Tetradecadienyl- acetat	83	95-100/0.01 <sup>a)</sup>	3.80-4.90 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.05 (t, J = 6Hz)
30	(Z)-9-Tetradecen-11-ynyl- acetat	39	90-95/0.01 <sup>a)</sup>	4.00-4.90 (m)	6.05 (t, J = 6Hz)
32	(Z)-9,(Z)-11-Tetradecadienyl- acetat	66	90-95/0.02 <sup>a)</sup>	3.70-5.00 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.05 (t, J = 6Hz)
33	(Z)-9,(Z)-11-Tetradecadien- 1-ol	93	95-100/0.01 <sup>a)</sup>	3.70-5.00 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.50 (t, J = 6Hz)

<sup>a)</sup> Kugelrohrdestillation, Badtemp.

Tabelle 2: Gaschromatographisch bestimmte Isomerenverhältnisse (100 m Stahl-WCOT DEGS)

Nr.	Name	Isomerenverhältnisse in %					
		(Z,E)	(E,Z)	(Z,Z)	(E,E)	(E)	(Z)
8	(E)-7,(Z)-9-Dodecadiensäuremethylester	-	92.3	1.6	6.1		
10	(E)-7,(Z)-9-Dodecadienylacetat	-	92.0	2.0	6.0		
14	(E)-9,11-Dodecadienylacetat					96.0	4.0
19	(Z)-9,(E)-11-Tetradecadienylacetat	85.5	2.5	4.0	8.0		
28	(E)-9,(E)-11-Tetradecadienylacetat	1.0	1.0	-	98.0		
32	(Z)-9,(Z)-11-Tetradecadienylacetat	8.5	13.0	77.0	1.5		

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

Literatur: 1) XXV. Mitt.: H.J. Bestmann, P. Rösel und O. Vostrowsky, Liebigs Ann. Chem. 1979, im Druck; XXIV. Mitt.: H.J. Bestmann, K.H. Koschatzky, Chem. Ber. 1979, im Druck; XXIII. Mitt. H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Platz, T. Brosche, K.H. Koschatzky und W. Knauf, Tetrahedron Lett. 1979, 497.

2) H.J. Bestmann, J. Süß und O. Vostrowsky, Tetrahedron Lett. 1978, 3329.

3) H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Paulus, W. Billmann und W. Stransky, Tetrahedron Lett. 1977, 121.

4) W.L. Roelofs, J. Kochansky, R. Cardé, H. Arn und S. Rauscher, Mitt. Schweiz. Entomol. Ges. 46, 71 (1973).

5) B.F. Nesbitt, P.S. Beevor, R.A. Cole, R. Lester und R.G. Poppi, Nat. New Biol. 244, 208 (1973)

6) D.G. Campion, B.W. Bettany, B.F. Nesbitt, P.S. Beevor, R. Lester und R.G. Poppi, Bull. entomol. Res. 64, 89 (1974).

7) Y. Tamaki, H. Noguchi und T. Yushima, Appl. Entomol. Zool. 8, 200 (1973).

8) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).

9) C.A. Henrick, M.A. Geigel und W.E. Willy, Zeecon Corp., Palo Alto (USA), unpublizierte Ergebnisse, zitiert in C.A. Henrick, Tetrahedron 33, 1845 (1977).

10) B.F. Nesbitt, P.S. Beevor, R.A. Cole, R. Lester und R.G. Poppi, Tetrahedron Lett. 1973, 4669.

11) J.H. Babler und M.J. Martin, J. Org. Chem. 42, 1799 (1977).

12) D.R. Hall, P.S. Beevor, R. Lester, R.G. Poppi und B.F. Nesbitt, Chem. Ind. 1975, 216.

13) G. Goto, T. Shima, H. Masuya und K. Hiraga, Chem. Letters 1975, 103.

14) Zur mechanistischen Deutung der Stereochemie der Wittig-Reaktion vergl.

H.J. Bestmann, in "First International Congress on Phosphorus Compounds, Proceedings", S. 519 ff; 17.-21. Oktober 1977, Rabat, Marokko, und

H.J. Bestmann, Pure and Applied Chemistry, im Druck.

(Received in Germany 9 April 1979)