

PHEROMONE XXX.¹⁾ IDENTIFIZIERUNG EINES NEUARTIGEN PHEROMONKOMPLEXES AUS DER GRASEULE
SCOTIA EXCLAMATIONIS (LEPIDOPTERA).

H.J. Bestmann*, T. Brosche, K.H. Koschatzky, K. Michaelis, H. Platz, O. Vostrowsky
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42
D-852 Erlangen, und
W. Knauf,
Hoechst AG, D-6230 Frankfurt (M) 80.

Mittels Gaschromatographie und GC-Massenspektrometrie wurden (Z)-5-Tetradecenylacetat und (Z)-9-Tetradecenylacetat als Pheromonkomplex bei der Graseule identifiziert.

Die Raupen der Graseule *Scotia* (*Agrotis*) *exclamationis* (Noctuidae, Lepidoptera) sind polyphage Schädlinge, die im europäischen Raum auftreten. Zur Analyse des Sexuallockstoffes dieser Lepidopteren-species konnten wir in Erlangen in UV-Schwarzlichtfallen etwa 2700 weibliche Falter fangen. Die Abdomenspitzen mit den Pheromondrüsen wurden mit Hexan extrahiert, der Extrakt durch Flüssigchromatographie (Kieselgel/Pentan/Ether/Methanol) in 17 Fraktionen aufgetrennt und deren biologische Aktivität mittels Elektroantennogrammtests²⁾ gegenüber Männchenantennen bestimmt. Die aktive Fraktion wurde im Stickstoffstrom eingengt und anschließend gaschromatographisch untersucht. Dabei diente eine Synchronschaltung zwischen dem Flammenionisationsdetektor und einem Elektroantennogrammdetektor³⁾ zur Unterscheidung zwischen aktiven und inaktiven GC-Fraktionen. Der biologische Detektor zeigte ein Signal zur Retentionszeit von Tetradecenylacetaten. Eine Untersuchung mittels Kopplung Kapillargaschromatograph-Massenspektrometer⁴⁾ ergab auf WCOT-Säule OV 101 zwei dicht beieinander liegende Signale, deren Massenspektren zwei isomeren Tetradecenylacetaten entsprachen. (Abbildung 1a) und b) zeigen das Totalionenstromchromatogramm des Pheromonextraktes bzw. das Massenspektrum der Hauptkomponente (Z)-5-Tetradecenylacetat).

Ein Teil der aktiven Fraktion wurde mit m-Chlorperbenzoesäure behandelt und erneut der GC-MS Analyse unterworfen. Die Hauptkomponente ergab ein Massenspektrum, das mit dem von epoxidiertem synthetischen 5-Tetradecenylacetat identisch war, dessen charakteristisches Bruchstück $m/e = 155$

durch α -Spaltung des Oxiranringes entsteht (Abb. 1c und d).

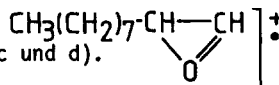
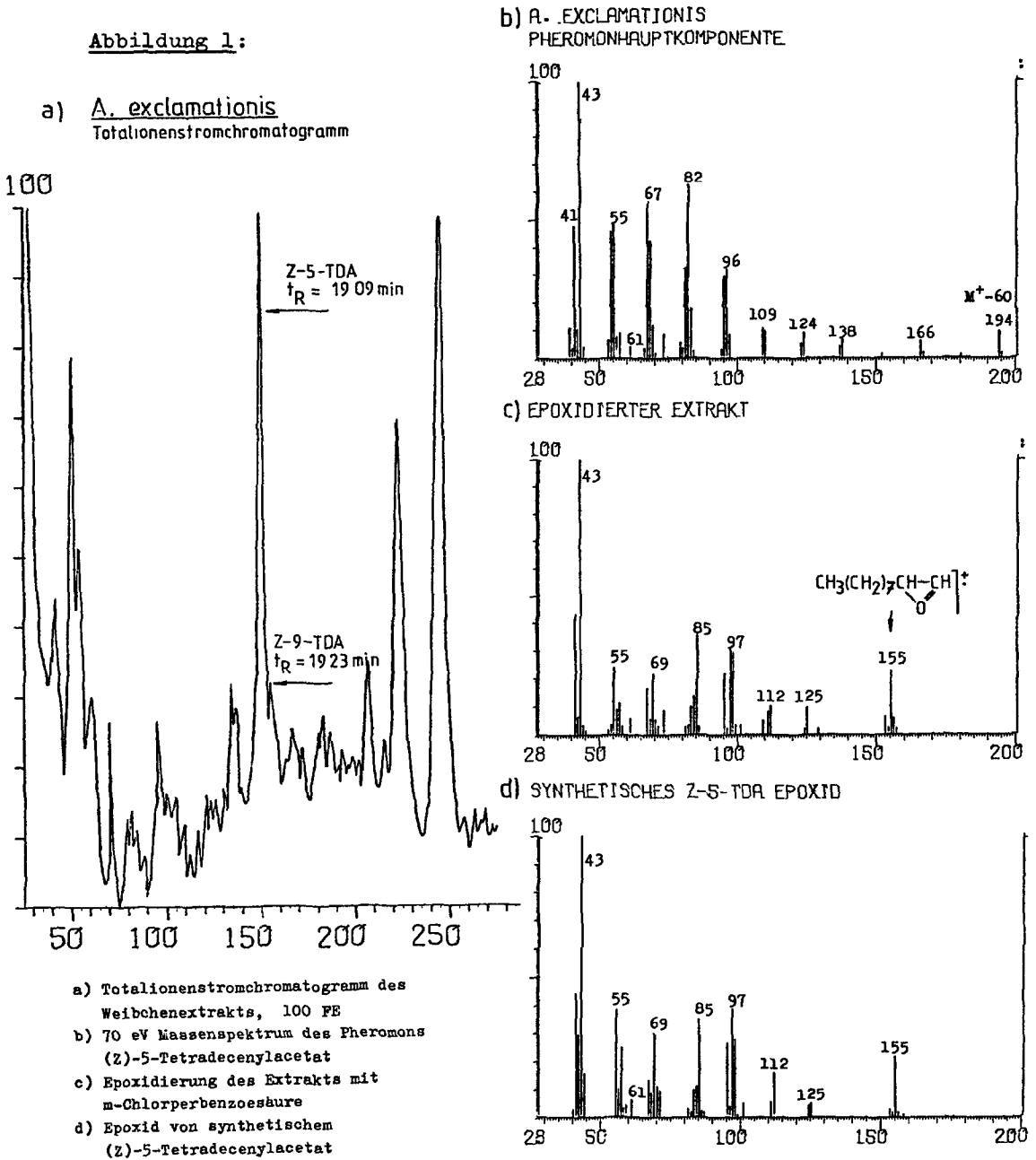


Abbildung 1:



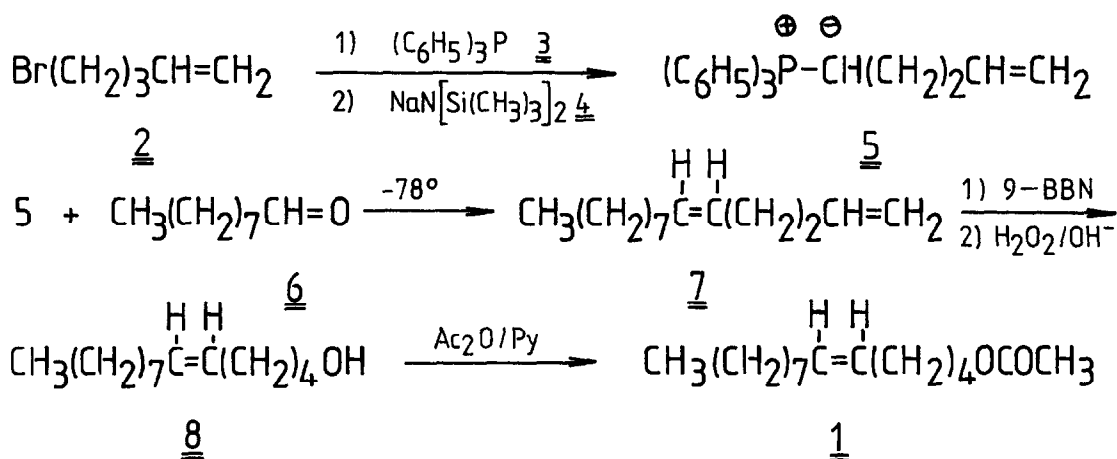
Zur Bestimmung der Stereochemie des so identifizierten 5-Tetradecenylacetates und zur Bestimmung der Struktur der zweiten Verbindung, die 7% des Gesamtacetatanteiles betrug, wurde der Extrakt auf insgesamt vier GC-Säulen (2m Glas, 10% Silar 10C, 5% Apiezon L, 10% Ucon LB550X,

23 ml N₂/min, und 100m Stahl-WCOT DEGS) chromatographiert und die beiden Retentionszeiten mit denen synthetischer Acetate verglichen. Dabei zeigte sich die Hauptkomponente im Retentionsverhalten (Cochromatographie) identisch mit (Z)-5-Tetradecenylacetat, die Nebenkompente mit (Z)-9-Tetradecenylacetat. Im Extrakt liegen beide Verbindungen im Mengenverhältnis 93:7 vor.

Außer den genannten beiden Verbindungen wurden im Drüsenextrakt die Kohlenwasserstoffe Dekan, Undekan, Dodekan, Tridekan und Tetradekan sowie Palmitinsäure- und Ölsäuremethyl- bzw.-ethyl-ester identifiziert.

Ober die Darstellung von (Z)-9-Tetradecenylacetat haben wir bereits berichtet⁵⁾; (Z)-5-Tetradecenylacetat (1) wurde auf folgendem Wege synthetisiert: (Z)-stereoselektive Wittig-Olefinierung von Nonanal (6) mit dem Ylid 5, das aus 4-Pentenylbromid (2), Triphenylphosphan (3) und anschließende Deprotonierung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (4)⁶⁾ dargestellt wurde, lieferte 1,(Z)-5-Tetradecadien (7), das sich mit 9-Borabicyclononan (9-BBN) regioselektiv hydroborieren und durch anschließende Oxydation in das Alkenol 8 überführen ließ. Acetylierung mit Ac₂O/Py ergab in 76%iger Ausbeute (Z)-5-Tetradecenylacetat (1, Kp. 104°C/0.01 Torr).

Formelschema



(Z)-5-Tetradecenylacetat und (Z)-9-Tetradecenylacetat wurden im Großraum Frankfurt in den in Tabelle 1 angegebenen Proportionen mit jeweils 3.2 mg Köderbeladung ausgebracht, wobei Fallen vom Typ der Tellerfalle⁷⁾ mit Dentalröllchen als Köder verwendet wurden. Dabei ergab sich als optimales geprüftes Mischungsverhältnis (Z)-5-TDA : (Z)-9-TDA = 95 : 5, wobei sich keine der beiden Verbindungen alleine als fängig erwies (siehe Tab. 1).

Tabelle 1: Fangergebnisse von *A. exclamationis* mit unterschiedlichen (Z)-5-/(Z)-9-Tetradecenylacetat Mischverhältnissen (jeweils 3 Fallen über einen Zeitraum von 6 Wochen).

| Z-5-TDA/ Z-9-TDA | 0/ 100 | 50/ 50 | 70/ 30 | 80/ 20 | 85/ 15 | 90/ 10 | 95/ 5 | 100/ 0 |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| gefangene Tiere | 0 | 0 | 0 | 4 | 14 | 28 | 50 | 0 |

Außer der Tatsache daß (Z)-5-Tetradecenylacetat erstmals bei Lepidopteren isoliert wurde, ist vor allem auch die Art der Zusammensetzung dieses Pheromonkomplexes bei Schmetterlingen neu. Bei den bisher bekannten, monoolefinischen Pheromonen (z.B. Noctuiden und Tortriciden) handelt es sich neben unterschiedlichen Endgruppen durchwegs um die Mischung von geometrischen- bzw. Positions-Isomeren, die sich nur um zwei Positionen der Doppelbindung unterscheiden (z.B. 9- und 11-Position). Der hier beschriebene Fall ist der erste, bei dem zwischen den beiden Komponenten drei Methylengruppen "übersprungen" werden (Position 5- und 9-).

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Literatur:

- 1) XXIX. Mitteilung: W.Thomas, W.Knauf, H.J.Bestmann, K.H.Koschatzky, J.Süß und O.Vostrowsky, Entomol. exp. appl., im Druck;
XXVIII. Mitteilung: C.Canevet, T.Röder, O.Vostrowsky und H.J.Bestmann, Chem. Ber. 112, im Druck;
XXVII. Mitteilung: H.J.Bestmann, R.Wax und O.Vostrowsky, Chem. Ber. 112, 3740 (1979).
- 2) D.Schneider, Z.Vgl.Physiol. 40, 9 (1957).
- 3) H.Arn, E.Städler und S.Rauscher, Z.Naturforsch. 30c, 722 (1975).
- 4) Finnigan 3200E mit Datensystem Finnigan 6000.
- 5) H.J.Bestmann, W.Stransky, O.Vostrowsky und P.Range, Chem. Ber. 108, 3582 (1975);
H.J.Bestmann und O.Vostrowsky, Chem. Phys. Lipids 24, 335 (1979).
- 6) H.J.Bestmann, W.Stransky und O.Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 7) W.Knauf, H.J.Bestmann, K.H.Koschatzky, J.Süß und O.Vostrowsky, Z.angew.Entomol. 88, 307 (1979).

(Received in Germany 10 December 1979)