

PHEROMONE XXXVII. <sup>1)</sup>

EINE STEREOSPEZIFISCHE SYNTHESE DER KOMPONENTEN DES SEXUALPHEROMONS VON ANTHEREA POLYPHEMUS, (E)-6,(Z)-11-HEXADECADIENYLACETAT UND (E)-6,(Z)-11-HEXADECADIENAL.

Hans Jürgen Bestmann\* und Kedong Li

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen  
Henkestr. 42

Summary:

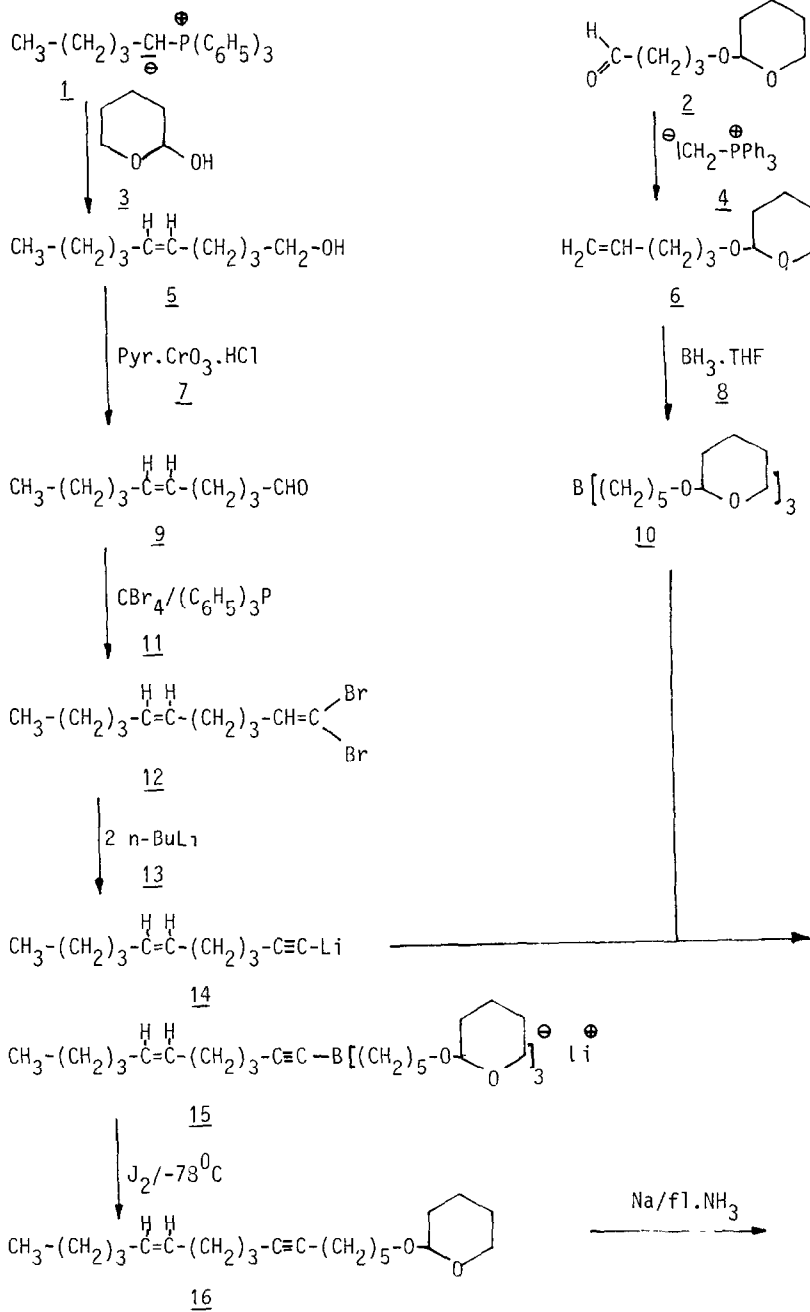
Starting from the aldehydes 2 and 9 the acetylene 16 is prepared via the borane 15 by means of a combined Wittig reaction-hydroboration reaction sequence. 16 may be converted into the (E)-6,(Z)-11-hexadecadienylacetate (18) and the corresponding aldehyde 19. The synthetic route proceeds with high stereospecificity (isomeric purity of 18 and 19  $\geq$  97%).

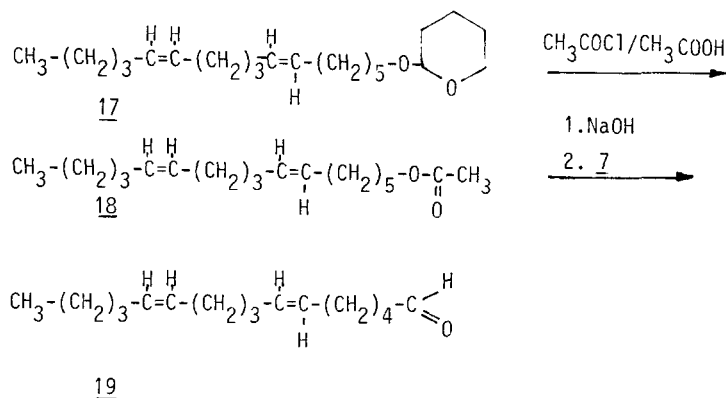
Als Pheromonkomponenten des Sexualpheromonkomplexes der weiblichen Tiere der Saturnidenart *Antherea polyphemus* wurden (E)-6,(Z)-11-Hexadecadienylacetat (18) und (E)-6,(Z)-11-Hexadecadienal (19) identifiziert.<sup>2)</sup> Für beide Verbindungen wurde ein Syntheseweg angegeben<sup>2)3)</sup>. Im folgenden berichten wir über eine neue Synthese von 18 und 19, bei der wir eine kürzlich von uns entwickelte Aufbausequenz für Acetylene ausgehend von zwei verschiedenen Aldehyden<sup>1)</sup> herangezogen haben.

Die Wittig-Reaktion des nach der Natriumsilazidmethode<sup>4)</sup> aus dem korrespondierenden Phosphoniumsalz gewonnenen Ylids 1 mit 2-Hydroxytetrahydropyran 3 ergibt (Z)-stereoselektiv (Z)-5-Decen-1-ol (5)<sup>5)6)7)</sup> [Sdp.<sub>10</sub> 107.5 - 108.5°C, Ausb. 52,5%], das durch Oxidation mit C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>NCrO<sub>3</sub>Cl in den entsprechenden Aldehyd 9 überführt wird [Sdp.<sub>10</sub> 89 - 91°C, Ausb. 70%]. Die Umsetzung von 9 mit CBr<sub>4</sub>/P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (11)<sup>8)</sup> liefert das 1,1-Dibrom-1,(Z)-6-undecadien (12) (gereinigt durch Chromatographie<sup>8c)</sup>, Ausb. 56%), das sich durch Reaktion mit 2 Mol Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -78°C glatt in das Li-Acetylid 14 umwandeln läßt<sup>8b)9)</sup>.

Durch Wittig-Reaktion des Tetrahydropyranylethers des 4-Hydroxybutanals 2<sup>10)</sup> mit Methyltriphenylphosphoran (4) erhält man das geschützte 4-Pentenol 6, das mit BH<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran (8) zum Trialkylboran 10 hydroboriert wird<sup>1)</sup>. Vereinigt man die Lösungen von 14 und 10, so bildet sich das Li-Boranat 15, das durch Reaktion mit Jod bei -78°C in das Alkenin 16 übergeht.<sup>11)</sup> [Sdp.<sub>0.01</sub> 155 - 159°C (Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation), Ausb. 67% bezogen auf 12]. 16 läßt sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak

## Formelschema





in den Tetrahydropyranylether des (E)-6,(Z)-11-Hexadecadien-1-ols (17) reduzieren, aus dem man ohne weitere Reinigung mit Acetylchlorid in Eisessig das entsprechende Acetat (Pheromon) 18 erhält [Spd.<sub>0.01</sub> 127-131°C (Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation), Ausb. 81% bezogen auf 16].

Die alkalische Verseifung von 18 und anschließende Oxidation mit 7 liefert die zweite Pheromonkomponente, das (E)-6,(Z)-11-Hexadecadienal 19 [Spd.<sub>0.02</sub> 107-112°C (Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation), Ausb. 71%].

Die gaschromatographische Analyse der Pheromone 18 und 19 ergibt eine Reinheit an dem (E)-6,(Z)-11-Isomeren von  $\geq 97\%$  (100 Meter Dünnschicht-Stahlkapillare, DEGS, 0.3 mm ID). Dies bedeutet, daß die einzelnen Reaktionsschritte bei dem beschriebenen Syntheseweg mit hoher Stereoselektivität verlaufen.

Die Verbindungen 18 und 19 zeigten im Elektroantennogrammtest sowohl bei *Antherea polyphemus* als auch bei *Antherea pernyi*<sup>2)12)</sup> eine höhere Aktivität als die gleichen Substanzen, die nach der früher beschriebenen Methode<sup>2)3)</sup> hergestellt wurden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und den Farbwerken Hoechst für die Unterstützung dieser Arbeit, sowie dem Stipendiumfonds der VR China für die Vergabe eines Stipendiums an Kedong Li.

#### Literatur:

1. XXXVI. Mitteilung: H.J. Bestmann und Kedong Li, Chem. Ber., im Druck.
2. J. Kochansky, J. Tette, E.F. Taschenberg, R.T. Cardé, K. E. Kaißling und W.L. Roelofs, J. Insect. Physiol. 21, 1977 (1975).

3. J.P. Kochansky, J. Tette, E.F. Taschenberg und W.L. Roelofs, J. Chem. Ecol. 3,419 (1977).
4. H.J. Bestmann, O. Vostrowsky und W. Stransky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
5. O. Vostrowsky und H.J. Bestmann, Mitt. Dtsch. Ges. Allg. Angew. Entomol., im Druck.
6. Über eine weitere Wittig-Reaktion mit 3 vgl. Fetizon und C. Lazare, J. Chem. Soc. London (C)1978, 842.
7. Für alle angeführten neu dargestellten Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen und molekülspektroskopische Daten vor.
- 8.a) F. Ramirez, N.B. Desai und N. Mc Kelvie, J. Am. Chem. Soc. 84, 1745 (1962);  
b) E.J. Corey und P.L. Fuchs, Tetrahedron Lett. 1972, 3769;  
c) H.J. Bestmann und H. Frey, Liebigs Ann. Chem. 1980, 2061.
9. G. Koebrich und H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670, 680 (1980).
10. H.J. Bestmann, K.H. Koschatzky, W. Schatzke, J. Suß und O. Vostrowsky, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
11. A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abibo, M. Itoh, H.C. Brown, J.A. Sinclair und M.M. Midland, J. Am. Chem. Soc. 95, 3080 (1973); H.C. Brown "Organic Synthesis via Boranes" S. 145, 184-185. John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1975.
12. Vgl. dazu auch K.E. Kaibling, in Chemical Ecology: Odor Communication in Animals (F. Ritter, ed.), Elsevier/North Holland, Biomedical Press (1979).

(Received in Germany 5 August 1981)