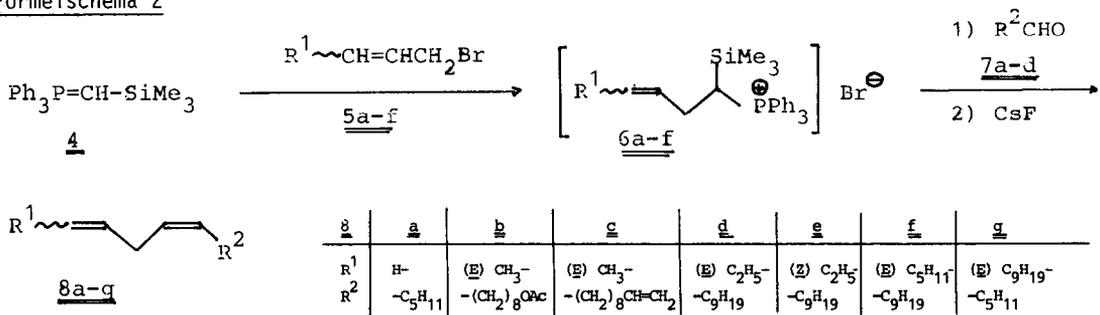
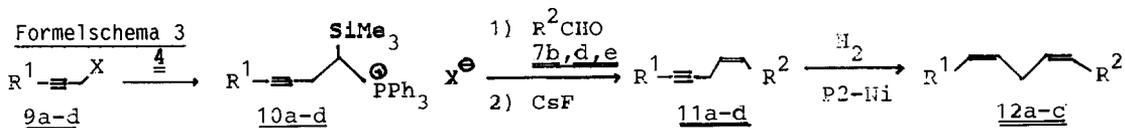


Formelschema 2



Da die Allylhalogenide 5 als Gleichgewichtsgemische aus (Z)- und (E)-Form vorliegen, entstanden auch Isomerengemische in den Produkten (Isomerenverhältnisse siehe Tabelle 1 und 2). Um sterisch einheitliche Endprodukte zu erhalten, wurden aus 4 und den Propargylhalogeniden 9 die silylierten Alkynylphosphoniumsalze 10 hergestellt und mit CsF und den Aldehyden 7 zu den Alkeninen 11 umgesetzt. Partielle Hydrierung über P2-Ni-Katalysator⁹⁾ ergab (Z,Z)-Alkadiene 12 in einer stereochemischen Reinheit von $\geq 95\%$ (Formelschema 3; Ausbeuten, Isomerenverhältnisse und Siedepunkte in Tabelle 2 und 3).

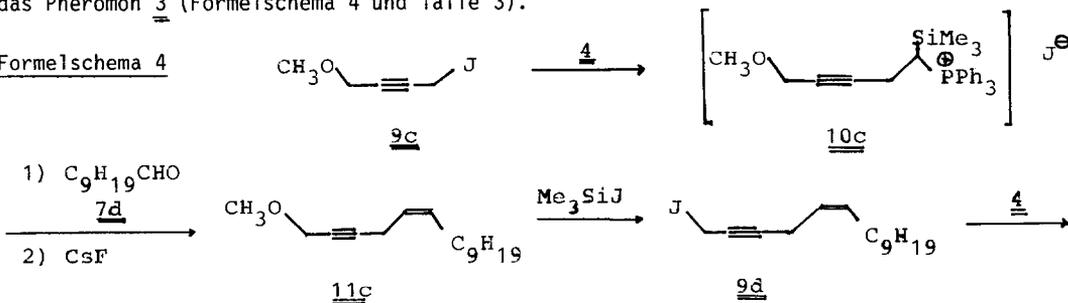
Formelschema 3

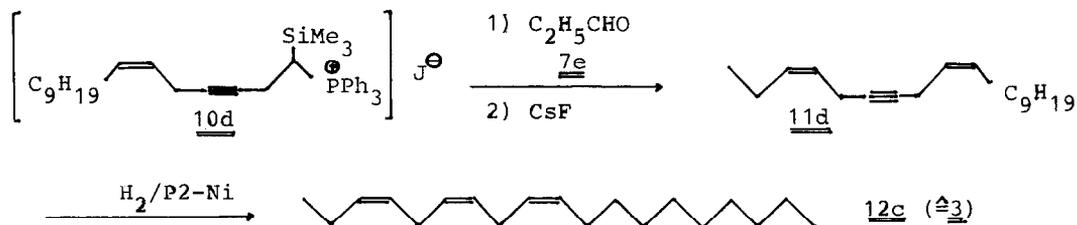


<u>11</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>12</u>	<u>a</u>	<u>b</u> (#1)	<u>c</u> (#3)
R ¹	CH ₃ -	C ₅ H ₁₁ -	CH ₃ OCH ₂ -	C ₉ H ₁₉ CH=CHCH ₂ -	R ¹	CH ₃ -	C ₅ H ₁₁ -	C ₉ H ₁₉ CH=CHCH ₂ -
R ²	-(CH ₂) ₈ OAc	-C ₉ H ₁₉	-C ₉ H ₁₉	-C ₂ H ₅	R ²	-(CH ₂) ₈ OAc	-C ₉ H ₁₉	-C ₂ H ₅

Dieser Reaktionsweg gestattet auch die Synthese von methylenunterbrochenen (Z,Z,Z)-1,4,7-Alkatrienen wie z.B. (3Z,6Z,9Z)-3,6,9-Nonadecatrien (3), dem Sexuallockstoff der eingangs erwähnten beiden Geometridenarten. Ausgehend von 1-Jod-4-methoxybut-2-in (9c) lieferte die zweimalige Anwendung der Reaktionssequenz 9 → 10 → 11 mit einer jodierenden Etherspaltung mittels Jodtrimethylsilan⁴⁰⁾ und anschließender partieller Hydrierung des Alkadienins das Pheromon 3 (Formelschema 4 und Tabelle 3).

Formelschema 4



Tabelle 1: Phosphoniumsalze 6 und 10 aus Allyl- und Propargylhalogeniden

Nr	R ¹	(Z):(E) ^{a)}	X	Ausb. (%)	Schmp. ^{b)} (°C, Zers.)
<u>6a</u>	H-	-	Br	66	210-212
<u>6b</u>	CH ₃ -	1:3	Br	92	124-132
<u>6c</u>	C ₂ H ₅ -	1:5	Br	77	116-121
<u>6d</u>	C ₂ H ₅ -	5:1 ^{c)}	Br	78	138-147
<u>6e</u>	C ₅ H ₁₁ -	1:5	Br	53	(Öl)
<u>6f</u>	C ₉ H ₁₉ -	1:5	Br	83	(Öl)
<u>10a</u>	CH ₃ -	-	Br	79	75-78
<u>10b</u>	C ₅ H ₁₁ -	-	Br	81	67-69
<u>10c</u>	CH ₃ OCH ₂ -	-	J	91	110-111
<u>10d</u>	C ₉ H ₁₉ CH=CHCH ₂ - ^{d)}	-	J	52	(Öl)

a), b), c) und d) siehe Tab. 3

Tabelle 2: Diene 8 und Enine 11 aus Salzen 6, 10, CsF und Aldehyden 7

Nr.	(Z):(E)	ZZ:ZE:EZ:EE ^{e)}	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr) ^{a)}
<u>8a</u>	93:7	-	50	62-64/14
<u>8b</u>	-	24:73:-:3	75	96-99/0.04
<u>8c</u>	-	27:70:-:3	76	96-98/0.2
<u>8d</u>	-	15:-:82:3	57	86-90/0.03
<u>8e</u>	-	84:-:16:	75	89-92/0.05
<u>8f</u>	-	-:17:80:3	34	98-99/0.05
<u>8g</u>	-	6:87:-:7	43	84-85/0.01
<u>11a</u>	95:5	-	67	107-112/0.02
<u>11b</u>	96:4	-	79	103-105/0.03
<u>11c</u>	95:5	-	81	73-77/0.01
<u>11d</u>	-	90:5:5:-	43	100-104/0.01

a), e) siehe Tab. 3

Tabelle 3: Polyene 12 durch partielle Hydrierung von Eninen 11

Dien	aus Enin	Isomerenverhältnis ZZ:ZE:EZ:EE	Ausb. %	Sdp. (°C/Torr) ^{b)}
<u>12a</u>	<u>11a</u>	95: 5: -: -	70	98-100/0.02
<u>12b</u>	<u>11b</u>	96: 4: -: -	86	95-99/0.03
<u>12c</u>	<u>11c</u>	90: 5: 5: - ^{f)}	61	102-105/0.01

a) aus ¹H-NMR; b) Schmelz- und Siedepunkte (Luftbadtemp., Kugelrohr) sind unkorrigiert; c) (Z)-Allylbromid sofort eingesetzt; d) Doppelbindung in R¹: 95% (Z)-Form (aus ¹³C-NMR und GC); e) ermittelt aus GC (50 m Quarzkapillare SE54) und ¹³C-NMR; f) bezieht sich auf Doppelbindung in Position 3 und 9.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, der Studienstiftung des Deutschen Volkes, der Daimler-Benz Stiftung (R.D) und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (J.M.-A.) für die Gewährung von Stipendien.

Literatur:

1. 47. Mitt.: E. Dunkelblum, S. Gothilf, H.J. Bestmann, W. Knauf und O. Vostrowsky, Z. Naturforsch., im Druck.
2. H.J. Bestmann und O. Vostrowsky, in Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (R. Wegler, Hrgb.), Bd. 6, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1981).
3. H.J. Bestmann und O. Vostrowsky, Naturwissenschaften 69, 457 (1982).
4. D. Becker, T. Kimmel, R. Cyjon, M. Wysoki, I. Moore, H.J. Bestmann, H. Platz, K. Roth und O. Vostrowsky, Tetrahedron Lett. 24, 5505 (1983).
5. G. Szöcs, M. Toth, H.J. Bestmann und O. Vostrowsky, Ent. expl. appl, im Druck (1985).
6. H.J. Bestmann, T. Brosche, K.H. Koschatzky, K. Michaelis, H. Platz, K. Roth, J. Süß, O. Vostrowsky und W. Knauf, Tetrahedron Lett. 23, 4007 (1982); W.L. Roelofs, A.S. Hill, C.E. Linn, J. Meinwald, S.C. Jain, H.J. Herbert und R.F. Smith, Science 217, 657 (1982).
7. D. Seyferth und G. Singh, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4156 (1965).
8. H.J. Bestmann und A. Bomhard, Angew. Chem. 94, 562 (1983); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 21, 545 (1982).
9. K. Mori, M. Uchida und M. Matsui, Tetrahedron 33, 385 (1977).
10. M.E. Jung und M.A. Lyster, J. Org. Chem. 42, 9761 (1977).

(Received in Germany 15 March 1985)