

PHEROMONE 51¹⁾: SYNTHESE VON UNGESÄTTIGTEN PHEROMONKETONEN AUS ORGYIA PSEUDOTSUGATA (DOUGLAS FIR TUSSOCK MOTH) UND CARPOSINA NIPONENSIS (PEACH FRUIT MOTH) (LEPIDOPTERA)

Hans Jürgen Bestmann* und Martin Schmidt

Institut für Organische Chemie II, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
D-8520 Erlangen, Henkestraße 42, BRD

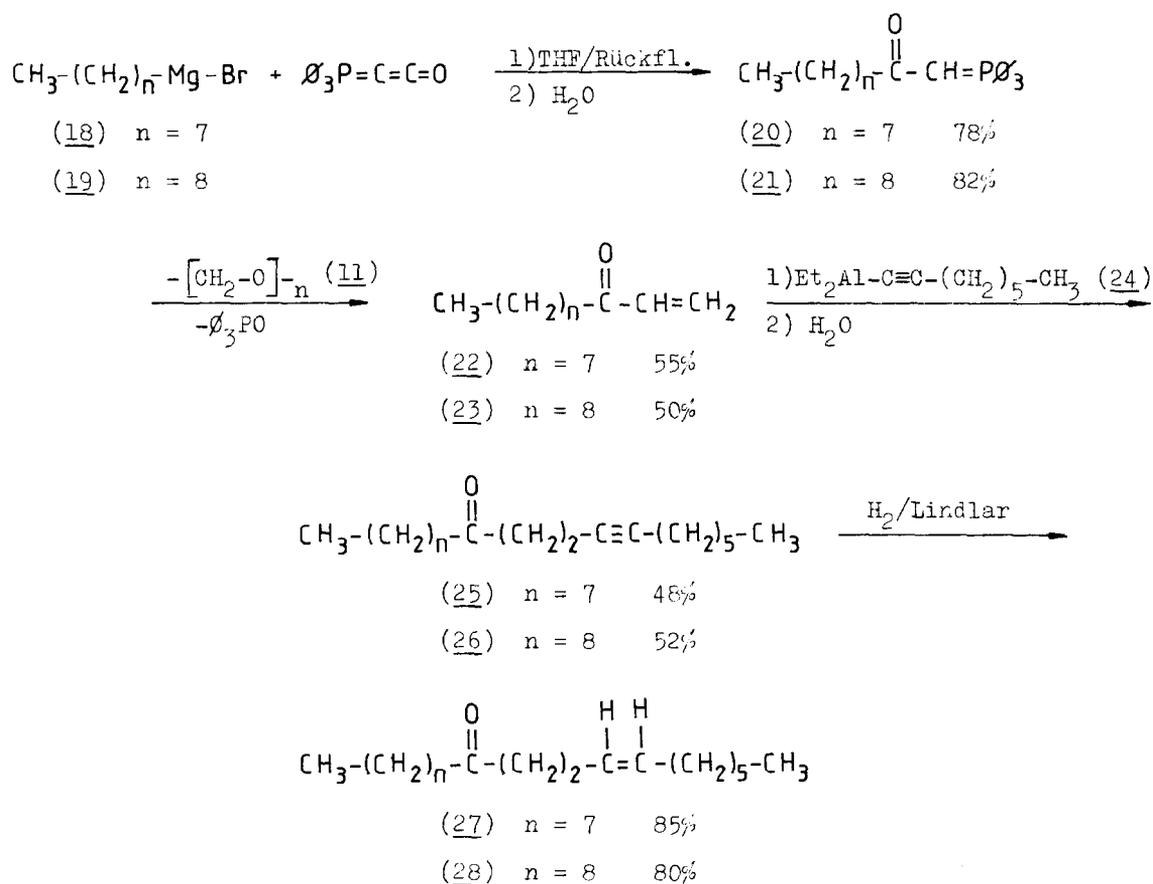
Summary: The principal (9, 27) and minor (17, 28) sex pheromone components of both, the Douglas fir tussock moth (Orgyia pseudotsugata) and the peach fruit moth (Carposina niponensis), have been synthesized in four steps each, using the chain-lengthening difunctionalisation of Grignard reagents by reaction with ketenylidetriphenylphosphorane as the key step.

Wir berichteten kürzlich über eine neue Methodik zum Aufbau von Ketonen²⁾, die auf der kettenverlängernden Difunktionalisierung von Grignardverbindungen durch Ketenylidetriphenylphosphoran (4)³⁾ beruht. Diese Reaktion konnte nun erfolgreich als Schlüsselschritt bei der Synthese von Lepidopteren-Pheromonen eingesetzt werden.

(Z)-6-Heneicosen-11-on (9)⁴⁾ und (Z)-1,6-Heneicosadien-11-on (17)⁵⁾ sind die Haupt- bzw. Nebenkomponenten im Pheromon der Douglas fir tussock moth (Orgyia pseudotsugata). Die Synthese von 9 gelang ausgehend von n-Hexylidetriphenylphosphoran (1), das mit 4-Chlorbutanal (2) stereospezifisch zum 1-Chlor-(Z)-4-decen (3) umgesetzt wurde (75%). Die aus 3 dargestellte Grignardverbindung ergab bei Reaktion mit Ketenylidetriphenylphosphoran (4) und anschließender Hydrolyse (Arbeitsvorschrift siehe Ref.²⁾ das Acylylid 5 (72%). Die Carbonylolefinierung von 5 mit Pelargonaldehyd (6) führte zum (Z)-6,(E)-12-Heneicosadien-11-on (7) (52%), aus dem durch selektive Reduktion der carbonylkonjugierten Doppelbindung mit Kupfer-(I)-bromid und Natrium-bis-[2-(methoxy)-ethoxy]-aluminiumhydrid⁶⁾ 9 erhalten wurde (80%). Das für die Synthese der Pheromonenkomponente 17 benötigte 1-Chlor-(Z)-4,9-decadien (14) konnte nach Umsetzung des Bis-phosphorans 10 mit einer 1:2-Mischung aus 4-Chlorbutanal (2) und Paraformaldehyd (11) leicht destillativ aus dem erhaltenen Olefingemisch (12:13:14 = 1:4:4) abgetrennt werden (48% bezogen auf 2). Die nachfolgenden Umsetzungen 14 → 15 (65%), 15 → 16 (54%) und 16 → 17 (75%) erfolgten dann wie bereits oben für 9 beschrieben (vergl. das folgende Formelschema 1).

Die aktiven Komponenten des Sexualpheromons der Pfirsichfruchtmotte (*Carposina niponensis*), (Z)-7-Nonadecen-11-on (27) und (Z)-7-Eicosen-11-on (28) konnten auf folgendem Weg synthetisiert werden⁷⁾: n-Octyl- bzw. n-Nonylmagnesiumbromid (18) bzw. (19) ergaben mit Ketenylidetriphenylphosphoran (4) nach Hydrolyse die Acylylide 20 (78%) und 21 (82%), deren Wittig-Carbonylolefinierung mit Paraformaldehyd (11) zu den 1-Alken-3-onen 22 (55%) und 23 (50%) führte. Letztere wurden mit (*in situ* dargestelltem) Diethyl-(1-octin-1-yl)-aluminium (24)⁸⁾ zu den 7-Alkin-10-onen 25 (48%) und 26 (52%) gekuppelt, und diese mittels Lindlar-Katalysator zu den Endprodukten 27 (85%) und 28 (80%) partiell hydriert (vergl. Formelschema 2).

Formelschema 2



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, und der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die Gewährung eines Stipendiums (M.S.).

Literatur

1. 50. Mitt.: H.J. Bestmann, A. Attygalle, H. Platz, O. Vostrowsky und M. Glas, Z. Naturforsch. C, im Druck;
49. Mitt.: H. Bogenschütz, W. Knauf, E.J. Tröger, H.J. Bestmann und O. Vostrowsky, Z. Angew. Entomol., im Druck.
48. Mitt.: H.J. Bestmann, R. Dötzer und J. Manero-Alvarez, Tetrahedron Lett. 26, 2769 (1985).
2. H.J. Bestmann, M. Schmidt und R. Schobert, Angew. Chem. 97, 418 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 405 (1985).
3. Darstellung von 4 in präparativem Maßstab: H.J. Bestmann und D. Sandmeier, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 634 (1975);
H.J. Bestmann und D. Sandmeier, Chem. Ber. 113, 274 (1980).
4. Isolierung aus Orgyia pseudotsugata: R.G. Smith, G.E. Daterman und G.D. Daves, Jr., Science 188, 63 (1975).
Weitere Synthesen: R.G. Smith, G.D. Daves, Jr. und G.E. Daterman, J. Org. Chem. 40, 1593 (1975); P.J. Kocienski und G.J. Cernigliaro, J. Org. Chem. 41, 2927 (1976); M. Fetizon und C. Lazare, J. Chem. Soc. Perkin I, 842 (1978); B. Åkemark und A. Ljungqvist, J. Org. Chem. 43, 4387 (1978); K. Kondo und S. Murahashi, Tetrahedron Lett. 1237 (1979); K. Mori, H. Uchida und M. Matsui, Tetrahedron 33, 385 (1977); G. Zweifel und N.R. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 102, 5919, (1980); J.E. Hernandez, A. Cisneros und S. Fernandez, Synth. Commun. 13, (1983) 191.
5. Isolierung aus Orgyia pseudotsugata und Synthese: L.M. Smith, R.G. Smith, T.M. Loehr, G.D. Daves, Jr., G.E. Daterman und R.H. Wohleb, J. Org. Chem. 43, 2361 (1978).
6. M.F. Semmelhack, R.D. Staufer und A. Yamashita, J. Org. Chem. 42, 3180 (1977).
7. Isolierung aus Carposina niponensis und Synthese: Y. Tamaki, K. Honma und K. Kawasaki, Appl. Entomol. Zool. 12, 60 (1977). Weitere Synthesen: S. Tamada, K. Mori und M. Matsui, Agric. Biol. Chem. 42, 191 (1978); A.M. Sorochinskaya, R.I. Ishchenko und B.G. Kovalev, Khim. Sel'sk. Khoz. 18 (12), 32 (1980); N. Yoshinobu, K. Mitsugu, W. Shoji und H. Shuichi, Agric. Biol. Chem. 45, 439 (1981); O.P. Vig, M.L. Sharma, K.C. Toneja und N. Malik, Indian J. Chem., sec. B 20B (10), 863 (1981); L. Mengying, Z. Xiaonong und Y. Zhongcheng, Huaxue Xuebao 39 (5), 475 (1981); J.E. Hernandez, A. Cisneros und S. Fernandez, Synth. Commun. 13 (1983) 191.
8. J. Hooz und R.B. Layton, J. Am. Chem. Soc. 93, 7320 (1971).

(Received in Germany 16 July 1985)