

TRENNUNG UND ANALYTISCHE BESTIMMUNG SYNTHETISCHER PHEROMONE AM BEISPIEL DER ISOMEREN 7,11-HEXADECADIEN-1-YLACETATE (GOSSYPLURE)

H. DISSELNKÖTTER und K. EITER*

ZB-ZF-Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der BAYER AG, Leverkusen, Germany

und

W. KARI und D. WENDISCH

Ing. Abt. Angew. Physik der BAYER AG, Leverkusen, Germany

(Received in Germany 17 October 1975; Received in the UK for publication 9 February 1976)

Zusammenfassung—Um für die Prüfung der Pheromon-Wirkung von Isomerengemischen sicherere Voraussetzungen zu schaffen, wurde am Beispiel der 7,11-Hexadecadien-1-yl-acetate die Identifizierung und Reinheitsprüfung der vier Konfigurationsisomeren mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie ausgearbeitet. Ferner konnten im Unterschied zu früheren Literaturangaben an speziellen DEGS-Säulen gaschromatographisch Gemische aller vier Isomeren einwandfrei getrennt und die Anteile der Komponenten bis herab zu 0.5% bestimmt werden. Die Arbeiten, die wir nach dem Bekanntwerden der Pheromonwirkung einer Mischung des 7Z,11E- und des 7Z, 11Z-Isomeren (Gossyplure) bei *Pectinophora gossypiella* Saunders sowie des 7Z,11E-Isomeren als Einzelkomponente bei *Sitotroga cerealella* Olivier für erforderlich hielten, machten eine synthetische Neubearbeitung der vier Isomeren notwendig.

Da die Diskussion¹ um die Auffindung natürlicher Pheromone in Form von Gemischen sowohl konfigurationsisomerer Verbindungen als auch Isomerer mit verschiedener Lage der Doppelbindungen (Stellungsisomerer) besonders bei Lepidopteren bislang keine befriedigende Abklärung erfahren hat, versuchten wir, vorerst für die vier isomeren 7,11 - Hexadecadien - 1 - ylacetate eine solche zu erbringen.

Die Verwendung sowohl der GC-Technik als auch der ^{13}C -NMR-Spektroskopie hat gezeigt, dass diese beiden Methoden zur Lösung solcher Probleme herangezogen werden können, wenn in der GC-Technik für jedes anstehende Problem spezielle Trennsäulen gefunden werden. Die bislang in der Literatur angegebenen Säulen der verschiedensten Provenienz konnten die Problematik bei Nachprüfung nicht vollständig lösen.

Nach der in Anlehnung an Literaturangaben unter Verwendung neuer Verfahrensschritte mit beträchtlich erhöhter Gesamtausbeute durchgeführten Synthese der sterisch reinen Isomeren konnte die analytische Untersuchung mittels GC-Technik und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bis zu reproduzierbarer Übereinstimmung ausgearbeitet werden, womit nunmehr die Möglichkeit besteht, E/Z-Isomerengemische exakt bekannter Zusammensetzung biologisch zu prüfen.

Der Sexuallockstoff von *Pectinophora gossypiella* Saunders ist von Hummel² als etwa äquimolare Mischung von 7Z,11Z- und 7Z,11E-Hexadecadien - 1 - ylacetat (Gossyplure) identifiziert worden, während nach Vick *et al.*³ das Pheromon von *Sitotroga cerealella* Olivier aus dem reinen 7Z,11E-Isomeren besteht. Nach Überprüfung verschiedener inzwischen veröffentlichter Syntheseverfahren⁴ wurde die von Su⁵ zur Herstellung der vier isomeren 7,11 - Hexadecadien - 1 - ylacetate in Mengen unter 1g benutzte Synthese soweit verbessert, dass die Gesamtausbeute der biologisch aktiven Isomeren bezogen auf 3 - Octin - 1 - ol (2) 40% anstelle von 6-7%

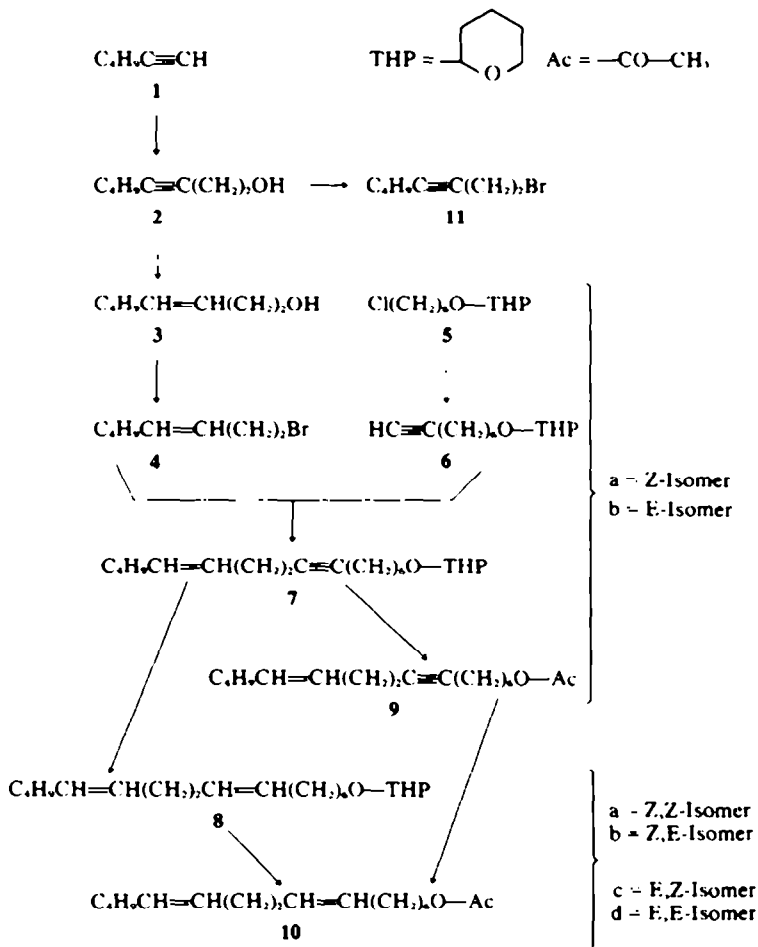
erreicht und die Herstellung von mehr als 100 g sterisch einheitlichen Endproduktes pro Ansatz glatt gelingt. Die beiden übrigen Isomeren wurden im 10g-Massstab mit 31% bzw. 34% Gesamtausbeute hergestellt.

Gegenüber dem Verfahren von Su ergeben sich u.a. folgende Abweichungen: Die Anlagerung von Oxiran an die Hexin - (1) - Metallverbindung mit Butyllithium in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMP) statt nach Julia⁶ mit Natriumamid in flüssigem NH_3 durchgeführt, ergibt statt 25% Ausbeute (bezogen auf Hexin) 71% an 3 - Octin - 1 - ol (2).

Die Reduktion von 2 mittels Natrium in NH_3 /Aether nach Julia⁶ lieferte 3b, das noch ca. 15% 2 enthielt. Verwendung einer größeren Menge Aether senkte diesen Anteil auf 7%. Verlängerung der Reaktionszeit brachte keine Verbesserung, doch wurde nach einer erneuten Behandlung mit Na in NH_3 /Aether reines 3b erhalten. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch ein durch 2 verunreinigtes 3b für die Synthese brauchbar ist, da das aus 2 erhaltene Bromid 11 unter den Bedingungen der Kondensation von 4b mit 6 quantitativ dehydrobromiert wird und somit reines 7 isoliert werden kann.

Die Bromide 4a und 4b werden aus den Alkoholen 3a und 3b mit 86% bzw. 84% statt 51% bzw. 56% Ausbeute erhalten, wenn die Umsetzung mit Triphenylphosphindibromid⁷ anstelle von PBr_3 vorgenommen wird. Die Monoalkylierung von Acetylen mit 5 liefert nach einer neuen Technik, die wir bereits ganz allgemein zur bequemen Herstellung von 1-Alkinen bei Raumtemp. benutzen, unter Verwendung von Butyllithium in HMP 6 in 92% Ausbeute. Die Kondensation von 4a und 4b mit 6 ergibt, mit Butyllithium in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) statt mit LiNH_2 in Dioxan durchgeführt, 62% (22%) 7a bzw. 66% (25%) 7b.

Schliesslich wurde zur Herstellung des Z,Z- bzw. Z,E-Isomeren 10a und 10b die Reihenfolge der letzten beiden Umsetzungen vertauscht, so dass 9a und 9b



anstelle von **8a** und **8b** Zwischenprodukte sind. **10c** und **10d** müssen natürlich über **8c** und **8d** hergestellt werden.

Wie bereits früher berichtet¹ und von verschiedener Seite bestätigt,^{4,5} eignet sich Diäthylglykolsuccinat als Trennphase zur gaschromatographischen Trennung der vier isomeren 7,11-Hexadecadien-1-yl-acetate (**10a**, **10b**, **10c**, **10d**). Während jedoch gepackte Trennsäulen auch von erheblicher Länge (bis 13 m) das Problem der Trennung der Isomeren insbesondere bei ungünstigen Mengenverhältnissen nur unbefriedigend lösen konnten¹ und auch auf S.C.O.T.-Säulen das Z,E-Isomere und das E,Z-Isomere nicht unterscheidbar sind,⁴ gelang uns die Trennung aller vier Isomeren auf einer mit Diäthylglykolsuccinat belegten Dünnschicht-Glaskapillare. (Abb. 1). Die Isomeren werden dabei in der Reihenfolge E,E-Z,Z-E,Z-Z,Z eluiert. Eine typische Reinheitsbestimmung der Syntheseendprodukte ist in Abb. 2 zu sehen: Von der Hauptmenge Z,Z werden kleine Mengen Z,E und E,Z abgetrennt, während E,E nicht vorhanden ist.

Mit dieser gaschromatographischen Methode gelingt es zum ersten Mal, neben der Reinheit der Syntheseprodukte auch den Gehalt an begleitenden Isomeren bis zu einer Minimalkonzentration von 0.5% zu erfassen. Zur zusätzlichen Struktursicherung und Reinheitskontrolle von Zwischen- und Endprodukten leistete die ¹³C-NMR-Spektroskopie hervorragende Dienste.

Bei den Verbindungen **2** und **11** in Tabelle 1 wurden für die Zuordnung der ¹³C-Signale die Literaturdaten für einige Alkine^{6,9} herangezogen. Für die Zuordnung der olefinischen Verbindungen **3a**, **3b** und **4a**, **4b** gingen wir

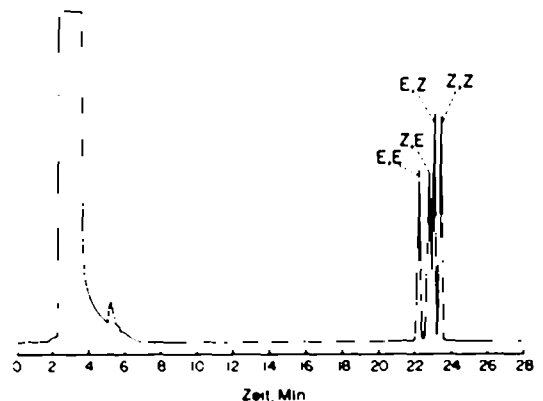


Abb. 1. Kapillarchromatogramm der vier Isomeren **10a**, **10b**, **10c** und **10d** in (jeweils 0.1%) in n-Hexan. (Bedingungen s. experiment. Teil).

zunächst von den von Savitsky *et al.*¹⁰ sowie von Roberts *et al.*¹¹ mitgeteilten Ergebnissen aus und verwendeten schliesslich die von de Haan und van de Ven¹² für E/Z-Isomere publizierten Daten. Die Effekte von den Substituenten OH und Br wurden entsprechend berücksichtigt.¹³ Mit den Daten der Alkine und der Alkene gelang dann auch die Zuordnung der En-in-Verbindungen. Aus einfachen, d.h. relativ kurzketigen Verbindungen, die den O-THP-Rest enthielten, sowie dem Tetrahydropyran selbst¹⁴ liessen sich die C-Atome dieses Restes zweifelsfrei zuordnen. Diese Zuordnung konnte danach

Tabelle 1. ^{13}C -Shifts δ (ppm, rel. zu TMS - 0) für C_8 -Verbindungen in CDCl_3 .

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
2	61.41	23.18	76.43	82.25	18.50	31.21	22.03	13.60
3a	62.22	32.04	132.72	125.40	27.18	30.96	22.47	13.97
3b	62.22	36.14	133.40	126.18	32.52	31.84	22.35	13.97
4a	32.42	31.82	133.20	125.88	27.23	30.96	22.37	13.97
4b	36.15*	32.23*	133.77	126.33	32.57	31.53	22.20	13.91
11	30.19	23.54	76.95	82.62	18.46	31.06	21.99	13.67

*Hier ist die Zuordnung, d.h. die Unterscheidung nicht zweifelsfrei.

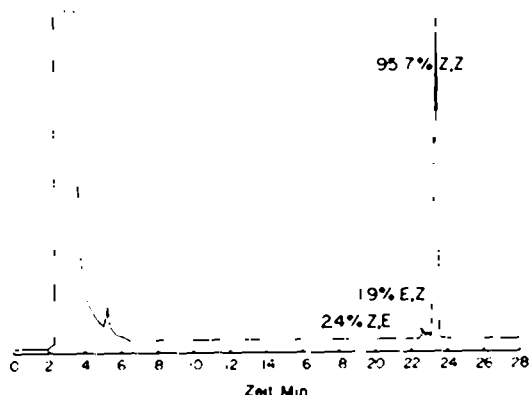


Abb. 2. Kapillarchromatogramm des Z,Z-Isomeren 10a (Bedingungen s. experiment. Teil).

für die länger-kettigen Verbindungen übernommen werden. Dort, wo bei einigen Messungen die Zuordnung einzelner C-Atome nicht zweifelsfrei erfolgen konnte, blieb das ohne Belang für die Identifizierung der Substanzen.

Durch die Kombination von ^{13}C -NMR-Spektroskopie und chromatographischen Methoden werden u.E. erst die analytischen Voraussetzungen geschaffen für die Klärung der strittigen biologischen Relevanz von geringen Isomerenanteilen in Pheromonen (Synergismus und Inhibierungseffekte).

Über die Ergebnisse der biologischen Prüfung wird an anderer Stelle berichtet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Gaschromatogramme wurden auf einem Gerät vom Typ Carlo Erba Fraktovap Modell G1 aufgenommen (Detektor: FID). Als Trennsäule diente eine 30 m lange Dünnschichtglas-kapillare (Innendurchmesser: 0,025 cm) mit Diäthylglykolsuccinat als stationärer Phase. Trenntemperatur: 190°; Helium-Durchfluss: 1,2 ml/Min.; splitlose Injektion einer 0,1% igen Lösung in n-Hexan.

Die Kohlenstoffspektren wurden entweder bei 25,2 MHz oder bei 20,0 MHz auf den Spektrometern XL-100-15 bzw. CFT-20 der Fa. Varian Assoc. Palo Alto/U.S.A. gemessen. Stets wurden die Aufnahmen unter Protonen-Rauschentkopplung (PND) im Puls-Fourier-Transformationsbetrieb (PFT) durchgeführt. In einigen Fällen wurden auch nicht-entkoppelte Spektren zur Zuordnungshilfe registriert. Chloroform D diente jeweils als Lösungsmittel und ^1H -Locksubstanz. Tetramethylsilan wurde als interner Standard verwendet. Gelegentlich wurde Chrom(III)acetylacetonat als NOE-Löcher benutzt.

Die IR-Spektren, die mit einem Infrarotspektrophotometer 521 von Perkin-Elmer und die ^1H -Spektren, die mit einem Varian-Kernresonanzgerät A 60 aufgenommen wurden, entsprachen bei den Substanzen 7a und b, 8c und 10a-d den Literaturangaben.^{2,3} Die entsprechenden Daten für 8d, 9a und 9b werden bei den Versuchsbeschreibungen angeführt.

3-Octin-1-ol (2)

In eine Mischung aus 1 (170 g) und HMP (11.) wurde bei 0° eine 2n Lösung von Butyllithium in Hexan (11.) eingetropfelt. Nach 15-minütigem Nachrühren bei 20° wurde auf 50° erwärmt, um die Hauptmenge des gebildeten Butans zu entfernen, worauf bei der gleichen Temperatur unter Verwendung eines Rückflusskühlers von -80° Oxiran (102 g)—anfangs unter Kühlung—in das Gemisch eingeleitet und anschliessend noch 2 h bei 50° gerührt wurde. Zur Aufarbeitung wurde nach Abdampfen von etwa 400 g der Mischung i. Vak. der Rückstand in Eiswasser (4 l.) gegossen, mit Petroläther extrahiert, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedunstet. Destillation lieferte 185 g (71%) 2, Kp 89-90°/10 mm, n_D^{20} : 1,4569.

3Z-Octen-1-ol (3a)

2 (150 g) wurde in Petroläther (2 l.) gelöst und an einem modifizierten Lindlar-Katalysator (5 g 1% Pd/ CaCO_3 , vergiftet mit 20 mg Bleiacetat) bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Filtration, Einengen der Lösung und Destillation des Rückstandes lieferten 140 g (92%) 3a, Kp 83-84°/10 mm, n_D^{20} : 1,4470.

3E-Octen-1-ol (3b)

2 (150 g), gelöst in absolutem Äther (2 l.), wurde innerhalb 1 h in eine Lösung von Natrium (105 g) in flüssigem NH_3 (4,5 l.) eingetropfelt. Die Mischung wurde nach vierstündigem Rühren bei -35° durch Zugabe von 125 g NH_4Cl entfärbt, worauf das NH_3 abgedampft wurde. Zugeben von Eiswasser (1 l.) zum Rückstand, Extraktion mit Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen (Na_2SO_4), Einengen und Destillieren lieferte 135 g (89%) 3b, Kp 82°/10 mm, n_D^{20} : 1,4460. Das Produkt enthielt dem ^{13}C -NMR-Spektrum zufolge noch ca. 7% 2, war aber im übrigen rein E-konfiguriert. Nach erneuter Behandlung einer Probe mit Na in NH_3 + Äther war dieselbe frei von nachweisbaren Mengen an 2.

1-Brom-3Z-octen (4a)

In eine Lösung von Triphenylphosphin (340 g) in Dioxan (1,52 l.) wurden unter Kühlung nacheinander bei 20° Brom (207 g), bei 15° Pyridin (218 ml) und bei 10° 3a (138 g) eingetropfelt, worauf 3 h bei 20° gerührt wurde. Nach Aufgiessen auf Eis (1 kg) + Wasser von 0° (2,6 l.) und Zugabe von Petroläther (1,5 l.) wurde das Gemisch noch 30 Min. bei 0° gehalten, dann abgesaugt und der Filtrerrückstand mit Petroläther (0,5 l.) nachgewaschen. Die organische Schicht wurde abgetrennt, mit Eiswasser (2 l.) gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4), wobei vor der Filtration noch 30 Min. bei -40° gehalten wurde. Einengen und Destillation lieferte 176 g (86%) 4a, Kp 72-74°/4,4 mm, n_D^{20} : 1,4710.

1-Brom-3E-octen (4b)

Nach dem obigen Verfahren lieferte 3b (134 g) 167 g (84%) 4b, Kp 67-70°/4,5 mm, n_D^{20} : 1,4690.

2-(7-Octin-1-yl-oxy)-tetrahydropyran (6)

In eine durch Einleiten bei 12° hergestellte Lösung von Acetylen (72 g - 2,76 Mol) in HMP (11.) wurde wenig oberhalb des Erstarrungspunktes der Mischung (12-0°) erst eine 2n Lösung von Butyllithium in Hexan (11., 2 Mol), dann 5 (356 g - 1,61 Mol) eingetropfelt. Nach vierstündigem Rühren bei 20° (anfangs unter Kühlung) wurde die Mischung in Eiswasser (5,2 l.) gegossen, das Reaktionsprodukt mit Petroläther extrahiert, die Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Destillation lieferte

Tabelle 2. ^{13}C -Shifts δ (ppm, rel. zu TMS = 0) für die Acetate **9a**–**10d** in CDCl_3 .

Verbindung	C-0	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7/C-8	C-9	C-10	C-11/C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	Isomerentyp
9a	170.70	20.81	64.45	25.68	28.71	29.10	19.33	18.76	79.90	27.18	130.97	27.18	28.71	22.47	14.07	Z
								u. 79.90			u. 128.22					
9b	170.80	20.81	64.45	25.59	28.52	29.02	19.36	18.74	80.18	31.83	131.54	32.42	28.71	22.18	13.96	E
								u. 79.89			u. 128.70					
10a	170.64	20.86	64.46	25.91	28.94	29.63	31.99	27.18	130.16	27.48	129.86	27.06	28.71	22.37	13.98	Z,Z
								u. 129.26			u. 128.97					
10b	170.73	20.89	64.48	25.91	28.67	29.61	32.30	27.17	129.73	27.47	130.62	32.75	28.91	22.22	13.94	Z,E
								u. 129.25			u. 129.54					
10c	170.69	20.86	64.48	25.84	28.68	29.46	32.45	32.74	130.32	31.95	129.97	26.99	28.76	22.36	13.95	E,Z
								u. 129.77			u. 128.98					
10d	170.67	20.86	64.48	25.86	28.73	29.49	31.84*	32.27*	130.54	32.76*	130.24	32.27*	28.73	22.20	13.92	E,E
								u. 129.81			u. 129.55					

*Hier ist die Zuordnung, d.h. die Unterscheidung nicht zweifelsfrei.

Tabelle 3. ^{13}C -Shifts δ (ppm, rel. zu TMS = 0) von **5** und **6** in CDCl_3 .

Verbindung	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
5	98.67	30.80	25.63	29.63	67.26	62.11	26.77	25.63	19.69	32.64	44.78	—	—
6	98.62	30.86	25.88	28.61*	67.29	61.84	28.61*	25.69	19.63	29.70*	18.37	84.28	68.37

*Die C-Atome des THP-Restes sind unterstrichen angegeben.

*Hier ist die Zuordnung, d.h. die Unterscheidung nicht zweifelsfrei.

Tabelle 4. ^{13}C -Shifts δ (ppm, rel. zu TMS = 0) für die Verbindungen **7a**, **7b**, **8c** und **8d** in CDCl_3 .

Verbindung	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7/C-8	C-9	C-10	C-11/C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	Isomerentyp
7a	98.74	30.96	25.79	29.88	67.50	62.02	25.99	32.12	29.29	19.35	18.86	80.27	19.73	27.18	131.04	27.18	28.82	22.47	14.06	Z
												u. 79.79			u. 128.24					
7b	98.66	30.80	25.60	29.72	67.46	62.10	25.88	32.24	29.12	19.37	18.75	80.30	19.68	31.74	131.40	32.39	28.71	22.17	13.94	E
												u. 79.67			u. 128.44					
8c	98.74	30.87	25.69	29.88	67.58	62.11	26.27	29.69	19.73*	32.62	32.81	130.67	32.04	27.54	130.17	27.06	29.11	22.44	14.05	E,Z
												u. 129.88			u. 129.20					
8d	98.66	30.85	25.64	29.81	67.55	62.08	26.20	29.61	19.69*	30.85*	31.85*	130.42	32.54*	32.79*	130.42	32.29*	29.02	22.18	13.93	E,E
												u. 129.57			u. 129.66					

*Hier ist die Zuordnung, d.h. die Unterscheidung nicht zweifelsfrei.

*Nur in Analogie zu C-4 in **5** und **6** zugeordnet.

312 g (92%) **6**. Kp 90°/0.05 mm, n_D^{20} : 1.4614. Das Produkt war chlorfrei.

2-(11Z-Hexadecen-7-in-1-yl-oxy)-tetrahydropyran (**7a**)

Zu **6** (201 g = 0.956 Mol) gelöst in Diglyme (900 ml), wurde bei 0° eine 2n Lösung von Butyllithium in Hexan (475 ml = 0.950 Mol) eingetropfelt, worauf alles bis 120° Flüssigkeitstemp. bei 760 mm flüchtig abdestilliert wurde. Bei 80° wurde **4a** (175 g = 0.916 Mol) zugeetropfelt und mit 80 ml Diglyme nachgespült. Das Gemisch wurde 20 h auf 110° erhitzt, kalt in Eiswasser (4.2 l.) gegossen und mit Petroläther extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingeengt. Destillation lieferte nach einem Vorlauf von **6** 183 g (62%) **7a**, Kp 152°/0.03 mm, n_D^{20} : 1.4754. Lit.: Kp 113–115°/0.08 mm; n_D^{20} : 1.4758.

2-(11E-Hexadecen-7-in-1-yl-oxy)-tetrahydropyran (**7b**)

Analoge Behandlung lieferte aus **6** (185 g = 0.880 Mol) und **4b** (161 g = 0.842 Mol) 177 g (66%) **7b**, Kp 157°/0.03 mm, n_D^{20} : 1.4739. Lit.: Kp 119–123°/0.1–0.12 mm; n_D^{20} : 1.4744.

11Z-Hexadecen-7-in-1-yl-acetat (**9a**)

7a (182 g) wurde mit einer Mischung aus Essigsäure (580 ml) und Acetylchlorid (58 ml) 4 h auf 38° erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde in Eiswasser (3 l.) gegossen, mit Petroläther (2 × 700 ml) extrahiert, der Extrakt neutral gewaschen (NaHCO₃) und getrocknet (Na₂SO₄). Destillation lieferte 139 g (88%) **9a**, Kp 131°/0.04 mm, n_D^{20} : 1.4648. IR (neat): 3000, 2925, 2850, 1730, 1360, 1225, 1040 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): δ 0.90 (t, 3H), 1.45 (m, 12H), 2.05 (s, 3H) und 2.18 (m, 8H), 4.08 (t, 2H), 5.43 (m, 2H).

11E-Hexadecen-7-in-1-yl-acetat (**9b**)

Analoge Behandlung lieferte aus **7b** (198 g) 150 g (87%) **9b**, Kp 133°/0.05 mm, n_D^{20} : 1.4630. IR (neat): 2925, 2850, 1740, 1360, 1230, 1045, 968 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): δ 0.90 (t, 3H), 1.45 (m, 12H), 2.0 (s, 3H) und 2.15 (m, 8H), 4.05 (t, 2H), 5.44 (m, 2H).

7Z,11Z-Hexadecadien-1-yl-acetat (**10a**)

9a (137 g) wurde in Petroläther (2 l.) an einem modifizierten Lindlar-Katalysator (5 g, s. Herstellung von **3a**) bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Filtration, Einengen und Destillation lieferten 128 g (93%) **10a**, Kp 122°/0.05 mm, n_D^{20} : 1.4600; n_D^{20} : 1.4580. Lit.: Kp 86–89°/0.05 mm; n_D^{20} : 1.4577. Lit.: Kp 136–137°/0.45 mm; n_D^{20} : 1.4575. GC s. Abb. 2.

7Z,11E-Hexadecadien-1-yl-acetat (**10b**)

In gleicher Weise wurden aus **9b** (149 g) 143 g (95%) **10b** erhalten. Kp 122°/0.05 mm, n_D^{20} : 1.4588. Lit.: Kp 92–94°/0.08 mm; n_D^{20} : 1.4591. GC: 97.1% ZE-, 1.5% EE-, 1.4% ZZ-Isomer.

2-(7E,11Z-Hexadecadien-1-yl)-tetrahydropyran (**8c**)

Zu einer Lösung von Natrium (18.2 g) in flüssigem NH₃ (11 l.) wurde **7a** (22 g) gelöst in THF (1 l.) eingetropfelt und die Mischung 4 h bei -35° gerührt, worauf durch Zugabe von NH₄Cl (49 g) entfärbt wurde. NH₃ und THF wurden bei 40° Badtemperatur, zuletzt bei einem Druck von 10 mm abgedampft und der Rückstand nach Zugabe von H₂O (210 ml) mit Petroläther extrahiert. Trocknen (K₂CO₃), Einengen und Destillation ergab 16 g (72%) **8c**, Kp 143°/0.05 mm, n_D^{20} : 1.4700.

2-(7E,11E-Hexadecadien-1-yl)-tetrahydropyran (**8d**)

In gleicher Weise wurden aus **7b** (15 g) 12.1 g (80%) **8d** erhalten. Kp 139°/0.04 mm, n_D^{20} : 1.4690. IR (neat): 2925, 2850, 1450, 1120, 1080, 1030, 968 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): δ 0.90 (t, 3H), 1.35, 1.61 und 2.02 (m, 26H), 3.60 (m, 4H), 4.58 (t, 1H), 5.40 (m, 4H).

7E,11Z-Hexadecadien-1-yl-acetat (**10c**)

In gleicher Weise wie bei der Herstellung von **9a** beschrieben wurden aus **8c** (16.0 g) 12.1 g (87%) **10c** erhalten. Kp 116°/0.04 mm, n_D^{20} : 1.4592. Lit.: Kp 107–110°/0.3 mm; n_D^{20} : 1.4593. GC: 97.9% EZ-, 1.3% EE-, 0.8% ZZ-Isomer.

7E,11E-Hexadecadien-1-yl-acetat (**10d**)

In gleicher Weise wurden aus **8d** (16.6 g) 12.3 g (85%) **10d** erhalten. Kp 118°/0.05 mm, n_D^{20} : 1.4590. Lit.: Kp 97–99°/0.12 mm; n_D^{20} : 1.4579. GC: 97.3% EE-, 2.1% ZE-, 0.6% EZ-Isomer.

1-Brom-3-octin (**11**)

Nach dem für **4a** beschriebenen Herstellungsverfahren wurden aus 2 (25 g) 32 g (85%) **11** erhalten, Kp 75°/4.5 mm, n_D^{20} : 1.4800.

LITERATUR

- ¹K. Eiter, Plenarvortrag (IUPAC) Ottawa 1974; *Pure Appl. Chem.* **41** (1–2), pp. 201 (1975); *Biochem. Soc. Transactions* Vol. 2, p. 1033 (1974).
- ²H. E. Hummel, L. K. Gaston, H. H. Shorey, R. S. Kaac, K. J. Byrne und R. M. Silverstein, *Science* **181**, 873 (1973); H. E. Hummel, *Z. Physiol. Chem.* **354**, 1205 (1973).
- ³K. W. Vick, H. C. F. Su, L. L. Sower, P. G. Mahany und P. C. Drummond, *Experientia* **30**, 17 (1974).
- ⁴B. A. Bietl, M. Beroza, R. T. Staten, P. E. Sonnet und V. E. Adler, *J. Econ. Entomol.* **67**, 211 (1974); *K. Mori, M. Tominaga und M. Matsui, *Agr. Biol. Chem.* **38**, 1551 (1974); *Tetrahedron* **31**, 1846 (1975); *P. E. Sonnet, *J. Org. Chem.* **39**, 3793 (1974).
- ⁵H. C. F. Su und P. G. Mahany, *J. Econ. Entomol.* **67**, 319 (1974).
- ⁶M. Julia, S. Julia und S.-Y. Tchen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1849 (1961).
- ⁷L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, *Liebigs Ann.* **626**, 26 (1959).
- ⁸D. D. Traficante und G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* **69**, 1348 (1965).
- ⁹S. Rang, R. Pehke, E. Lippmaa und O. Eisen, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol.* **16**, 346 (1967); *Ibid.* **17**, 294 (1968).
- ¹⁰G. B. Savitsky und K. Namikawa, *J. Phys. Chem.* **68**, 1956 (1964).
- ¹¹D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971).
- ¹²J. W. deHaan und L. J. M. van de Ven, *Org. Magn. Res.* **5**, 147 (1973).
- ¹³Vgl. S. 130 ff und 141 bei E. Breitmair u. W. Voelter, In *¹³C-NMR Spectroscopy* (Monographs in Modern Chemistry, Vol. 5; Ed.: H. F. Ebel), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974).
- ¹⁴Vgl. Spektrum Nr. 124 bei L. R. F. Johnson und W. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra, A Collection of Assigned, Coded, and Indexed Spectra*. Wiley, New York (1972).