

Identifizierung und Synthese von Dimethylalkanen als Sexuallockstoffe weiblicher Miniermotten (Lyonetiidae)

Identification and Synthesis of Dimethylalkanes as Sex Attractants of Female Leaf Miner Moths (Lyonetiidae)

W. Francke

Institut für Organische Chemie der Universität,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

M. Toth, G. Szöcs

Plant Protect. Institute Hungarian Acad. Sciences,
P.O. Box 102, H-1525 Budapest

W. Krieg

BASF Aktiengesellschaft Landwirtschaftliche Versuchsstation, D-6703 Limburgerhof

H. Ernst, E. Buschmann

Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft,
D-6700 Ludwigshafen

Z. Naturforsch. **43c**, 787–789 (1988);
received April 27/July 8, 1988

Herrn Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Dimethylalkanes, Pheromones, Leafminer Moths, *Leucoptera scitella*, *Perileucoptera coffeella*

5,9-Dimethylheptadecane and 5,9-dimethylpentadecane represent major components of the sex pheromones of females of the leafminer moths *Leucoptera scitella* and *Perileucoptera coffeella* respectively; 5,9-dimethylhexadecane was found in both species as a minor component. These branched chiral hydrocarbons represent a new type of Lepidopteran pheromones, for which simple syntheses are described.

Die Weibchen vieler Schmetterlingsarten sondern geschlechtsspezifische Lockstoffe ab, die Männchen der gleichen Art über weite Entfernungen anlocken. In der Regel handelt es sich um artspezifische Gemische geradzahligter, unverzweigter, ungesättigter primärer Alkohole, Ester oder Aldehyde mit 10–18 Kohlenstoffatomen [1]. In letzter Zeit identifizierte man darüber hinaus ungeradzahlige Polyene mit 17–23 Kohlenstoffatomen, die dem Muster der Linolensäure entsprechend, homokonjugierte Doppelbindungen aufweisen. Die Lockstoffbouquets einiger Arten enthalten neben den Kohlenwasserstoffen zusätzlich Verbindungen, bei denen eine der Doppel-

bindungen in das entsprechende Epoxid oder bis-homokonjugierte Keton umgewandelt ist [1–3].

Wir berichten hier nun über die Identifizierung und Synthese eines neuen Strukturprinzips: Dimethylverzweigte Alkane werden als neue Klasse weiblicher Schmetterlingspheromone beschrieben. Gegenstand unserer Untersuchungen waren die Fleckenminiermotte (*Leucoptera scitella*) (Zell.) und die Kaffeeminiermotte (*Perileucoptera coffeella*) (Guér.-Ménev.), die im Obstbau in Süd- und Mitteleuropa bzw. in kaffeeanbauenden Ländern ernstzunehmende Schädlinge von ökonomischer Bedeutung darstellen.

Die untersuchten Tiere stammten aus Laborzuchten in Ungarn (*Leucoptera*) und Brasilien (*Perileucoptera*). Über frisch geschlüpfte Weibchen wurde ein Luftstrom von ca. 30 ml/min geleitet, aus dem die von den Tieren abgegebenen flüchtigen Verbindungen an Aktivkohlefilter (1 mg) adsorbiert und anschließend von diesen mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wurden [4]. Die konzentrierten Extrakte wurden mit Hilfe der Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-Kombination Carlo Erba 2150/Varian Mat 311 A) untersucht. Die Gaschromatogramme (50 m WG 11 Glaskapillare und 50 m SE 54 Quarzkapillare) beider Tierarten zeigten jeweils eine Hauptkomponente, eine gemeinsame Nebenkompente und verschiedene Spurenkomponenten. Die Retentionszeit der Hauptkomponente von *Leucoptera scitella* stimmte mit der von Octadecan überein, während die Hauptkomponente von *Perileucoptera coffeella* etwa bei Hexan eluierte; die gemeinsame Nebenkompente erschien zwischen beiden. Im EAD-Test [5], d.h. in der Kombination von gaschromatographischer Trennung mit einer Männchenantenne als Detektor, erwies sich die Hauptkomponente von *L. scitella* als physiologisch aktiv. Die Massenspektren der Verbindungen wiesen auf verzweigte Kohlenwasserstoffe mit identischem Verzweigungsmuster hin; das Fragmentierungsverhalten sprach für 5,9-Dimethylalkane mit 17, 16 bzw. 15 Kohlenstoff in der Kette [6]. Massenspektren und gaschromatographische Retentionszeiten synthetischer Proben von 5,9-Dimethylheptadecan und 5,9-Dimethylpentadecan erwiesen sich als identisch mit denen der Hauptkomponenten in den Bouquets der Fleckenminiermotte bzw. der Kaffeeminiermotte. Beide Arten enthalten ferner 5,9-Dimethylhexadecan als gemeinsame Nebenkompente.

Reprint requests to Prof. Dr. W. Francke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0341–0382/88/0900–0787 \$ 01.30/0

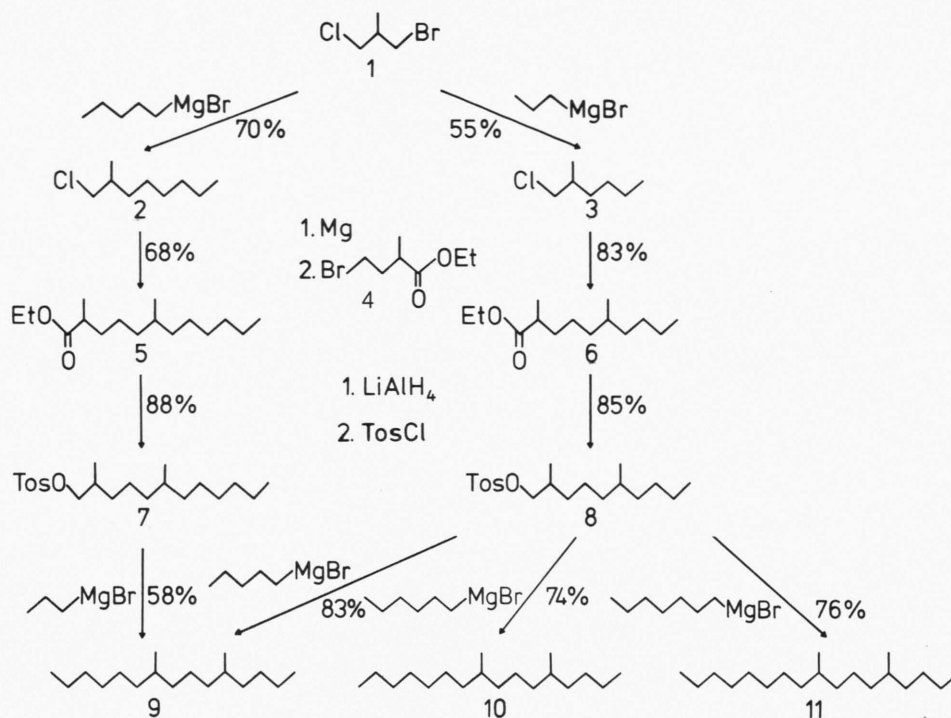


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Zur Bereitstellung des für biologische Untersuchungen erforderlichen Materials und als Voraussetzung zur späteren Anwendung im biotechnischen Pflanzenschutz waren einfache und ergiebige Synthesen für die neuen Pheromone zu entwickeln. Die Substanzen wurden auf den im Formelschema angegebenen Wegen in Mengen von 50–100 g dargestellt (s. Reaktionsschema). Schlüsselsubstanz ist dabei 1-Brom-3-chlor-2-methylbutan (**1**), das in einer Sequenz von jeweils zwei aufeinander folgenden dilithiumtetrachlorocupratkatalysierten Kettenverlängerungen nach Schlosser-Fouquet [7] in 2,6-Dimethyldodecansäureethylester (**5**) bzw. 2,6-Dimethyldecansäureethylester (**6**) umgewandelt werden kann. Aus beiden Verbindungen werden in 3 Stufen, von denen die letzte ebenfalls eine Schlosser-Fouquet Kupplung darstellt, die gewünschten Kohlenwasserstoffe **9–11** in guten Ausbeuten erhalten. Der Weg über das Tosylat (**8**) ermöglicht die Synthese aller drei Kohlenwasserstoffe aus einer gemeinsamen vorletzten Stufe. Die Kombination der in optisch einheitlicher Form gut zugänglichen Bausteine **1** und **4** liefert nach diesem Baukastenprinzip beliebige Stereoisomere der drei Pheromone **9**, **10** und **11**.

Racemisches 5,9-Dimethylheptadecan lockte in ersten Feldversuchen in Ungarn [4], Frankreich (Ch. Descoins, pers. Mitt.) und Österreich (K. Russ, pers. Mitt.) Männchen der Fleckenminiermotte an. Unsere Versuche im Bodenseegebiet (Delta-Fallen mit 1 mg Beladung auf TKG-Köder nach Arn) zeigen, daß das Gemisch zu Monitorzwecken hervorragend geeignet ist. Bei entsprechenden Freilandversuchen in brasilianischen Kaffeeplantagen (Campinas) erwies sich 5,9-Dimethylpentadecan gegenüber der Kaffeeminiermotte als außerordentlich attraktiv. Detaillierte Ergebnisse unserer biologischen Untersuchungen werden wir separat publizieren.

Längerkettige Kohlenwasserstoffe des hier vorgestellten Verzweigungstyps sind als Inhaltsstoffe des Cuticularwachses verschiedener Insektenarten beschrieben [4]. Die Sexualpheromone der Tsetse Fliegen wurden als Dimethyl- und Trimethylalkane mit 37–40 Kohlenstoffatomen identifiziert [8]. Interessanterweise erwies sich 3,7-Dimethylnonadecan als weibchenspezifische, lockaktive Komponente von *Agromyza frontella* (Rondani), einer in Alfalfa minierenden Fliege [9]. Erneut werden hier Verwandtschaften in den Strukturen der Pheromone unterschiedlicher Insektenordnungen deutlich [10].

- [1] H. Arn, M. Toth und E. Priesner, List of sex pheromones of Lepidoptera and related attractants OILB-SROP/IOBC-WPRS; ISBN 92-9067-002-9, Paris 1986.
- [2] J. G. Millar, E. W. Underhill, M. Gibbin und D. Barton, J. Chem. Ecol. **13**, 1371 (1987).
- [3] H. R. Buser, P. M. Guerin, M. Toth, G. Szöcs, A. Schmidt, W. Francke und H. Arn, Tetrahedron Letters **26**, 483 (1985).
- [4] W. Francke, S. Franke, M. Toth, G. Szöcs, P. Guerin und H. Arn, Naturwissenschaften **74**, 143 (1987).
- [5] H. Arn, E. Städler und S. Rauscher, Z. Naturforsch. **30c**, 722 (1975).
- [6] J. G. Pomonis, D. R. Nelson und Ch. L. Fatland, J. Chem. Ecol. **6**, 965 (1980).
- [7] M. Schlosser und G. Fouquet, Angew. Chemie **86**, 50 (1974).
- [8] D. A. Carlson, P. A. Langley und P. M. Huyton, Science **201**, 750 (1978).
- [9] Y. Carrière, J. G. Millar, J. N. McNeil, D. Miller und E. W. Underhill, J. Chem. Ecol. **14**, 947 (1988).
- [10] W. Francke, in: Adv. Invertebr. Reprod. **3**, 493 (W. Engels, ed.), Elseviers Science Publ., Amsterdam 1984.