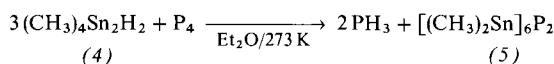


Organozinnhydride mit Zinn-Zinn-Bindungen setzen sich unter diesen Bedingungen zu noch zinnreicherem Heterocyclen um; z. B. reagieren Tetramethyldistannan (4) und weißer Phosphor zu Hexakis(dimethylzinn)diphosphid (5)^[3]:



Verbindung (2) bildet aus Benzol farblose, stark lichtbrechende Kristalle, die sich bei Raumtemperatur nur langsam, oberhalb 400 K schnell unter Braufärbung zersetzen. Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] ergibt innerhalb von 2σ der Bindungsängen ideale C_{2v} -Symmetrie des Moleküls (Abb. 1).

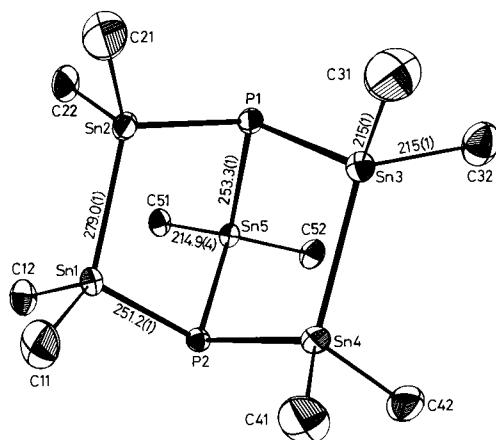


Abb. 1. Molekülzeichnung von (2) mit repräsentativen Bindungsängen [pm]. Die Torsionswinkel um die Zinn-Zinn-Bindungen betragen wie die entsprechenden Winkel im Norbornan [5] 0°. Repräsentative Bindungs- und Torsionswinkel [°]:

Sn1—Sn2—P1	106.8(1)	P2—Sn1—Sn2—P1	0.1(3)
Sn2—P1—Sn3	102.2(1)	Sn1—Sn2—P1—Sn3	68.1(1)
Sn2—P1—Sn5	93.7(1)	Sn1—Sn2—P1—Sn5	26.5(1)
P1—Sn5—P2	113.6(1)	Sn2—P1—Sn5—P2	51.2(1)
C11—Sn1—C12	107.3(2)		
C51—Sn5—C52	111.7(2)		

Das starre bicyclische Gerüst von (2) bleibt in Lösung erhalten, wie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen. Drei Typen von Methylgruppen lassen sich sowohl durch ihre chemische Verschiebung^[6] als auch durch ihre Kopplungen zu ^{31}P und $^{117/119}\text{Sn}$ unterscheiden.

Das Ausmaß der Kopplungen $^3J(\text{PSnCH})$ und $^2J(\text{PSnC})$ ist stark abhängig von der Stellung der koppelnden Gruppen (Kerne) zum nichtbindenden Orbital am Phosphoratom (Tabelle 1), dessen Richtung nach zwei Methoden ermittelt wurde^[7].

Tabelle 1. Gegenüberstellung Torsionswinkel/Kopplungskonstanten [7] (vgl. Text).

Torsionswinkel	[°]	41	61	76
$^2J(\text{PSnC})$	[Hz]	10.3	8.4	5.9
$^3J(\text{PSnCH})$	[Hz]	3.3	2.1	1.5
$^2J(^{117}\text{SnCH})$	[Hz]	49.7	45.4	47.4
$^1J(^{119}\text{SnC})$	[Hz]	205		

Arbeitsvorschrift

3.6 g (24 mmol) (1) in 50 ml Ether/0.5 ml Dimethylformamid und 0.6 g (19 mmol) weißer Phosphor werden in einem Ar gefüllten, mit einem Luftballon verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur 12 h leicht gerührt. Während sich der Phosphor auflöst, scheiden sich nadelförmige, farblose Kristalle ab. Das auf ca. 300 K erwärmte Reaktionsgemisch wird unter Ar filtriert, der Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert.

Das auf 240 K abgekühlte Filtrat ergibt eine weitere Fraktion an (2); Gesamtausbeute 2.4 g (62 %).

Eingegangen am 28. September 1977,
ergänzt am 14. Juli 1978 [Z 61]

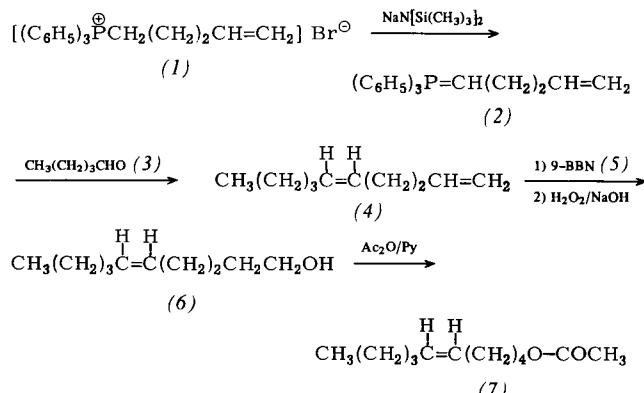
- [1] A. Blecher, B. Mathiasch, Z. Naturforsch. B 33, 246 (1978); B. Mathiasch, J. Organomet. Chem. 122, 345 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem. 432, 269 (1977).
- [2] H. Schumann, Angew. Chem. 81, 970 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 937 (1969).
- [3] B. Mathiasch, noch unveröffentlicht.
- [4] Zelldaten: $a = 824.9(2)$, $b = 1003.1(2)$, $c = 1456.2(2)$ pm, $\alpha = 80.09(3)$, $\beta = 82.53(4)$, $\gamma = 86.22(5)$, $V = 1.176 \cdot 10^9$ pm 3 , Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ränt}} = 2.28$, $\rho_{\text{exp}} = 2.28$ g cm $^{-3}$, 5392 Reflexe ($\lambda = 71.069$ pm), davon 644 unmeßbar schwach ($< 2\sigma$), CAD4-Diffraktometer, $R = 0.0259$, $R_w = 0.0308$, H-Atome nicht berücksichtigt.
- [5] C. Altona in G. Chiurdoglu: Conformational Analysis. Academic Press, New York 1971.
- [6] $\delta(^1\text{H}) = 0.39$ (t, C51, C52), 0.42 (d, C12, C22, C32, C42) und 0.46 (d, C11, C21, C31, C41); $\delta(^{13}\text{C}) = -2.1(t)$, $-4.7(d)$ und $-5.1(d)$; beide Spektren rel. TMS, CD_2Cl_2 -Lösung, 2.114 T.
- [7] Methode 1: Tetraedererweiterung am Phosphoratom, Methode 2: Verbindungsline zwischen dem Schwerpunkt des Dreiecks (Sn2Sn5Sn3) und P1; beide Methoden liefern numerisch das gleiche Ergebnis.

(Z)-5-Decenylacetat, ein Sexuallockstoff für Männchen der Saateule *Agrotis segetum* (Lepidoptera)^[**]

Von Hans Jürgen Bestmann, Otto Vostrowsky, Karl-Heinz Koschatzky, Hans Platz, Thorolf Brosche, Iwan Kantardjiew, Marlies Rheinwald und Werner Knauf^[*]

Die Saateule *Agrotis* (= *Euxoa*) *segetum* (Noctuidae, Lepidoptera) ist ein weltweit auftretender Getreideschädling, der bis heute schwer zu bekämpfen ist.

Ein Elektroantennogramm-Screening (EAG-Screening)^[1, 2] mit ca. 100 ungesättigten Aldehyden und Alkoholen sowie deren Acetaten an den Antennen der Männchen ergab, daß (Z)-5-Decenylacetat (7) die stärkste Reizauslösung hervorruft. Wir fanden noch EAG-Antworten bei einer Beladung der Reizquelle mit 10^{-5} µg (7). Erwartungsgemäß^[2, 3] zeigte auch (Z)-7-Dodecenylacetat hohe EAG-Wirksamkeit.



Schema 1

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. O. Vostrowsky, Dipl.-Chem. K.-H. Koschatzky, Dipl.-Chem. H. Platz, Dipl.-Chem. T. Brosche, Dr. I. Kantardjiew, M. Rheinwald

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

Dr. W. Knauf
Hoechst AG, D-6230 Frankfurt/M.-Höchst

[**] Pheromone, 22. Mitteilung – 20. und 21. Mitteilung: H. J. Bestmann, J. Süß, O. Vostrowsky, Tetrahedron Lett. 1978, im Druck.

Wir haben Verbindung (7) nach Schema 1 synthetisiert. Das aus 4-Pentenylbromid und Triphenylphosphoran erhältliche Phosphoniumsalz (1) wird nach der Silazidmethode^[4] in das Ylid (2) überführt, das sich mit Pentanal (3) bei -78°C in (Z)-stereo-selektiver Wittig-Reaktion zum 1,(Z)-5-Decadien (4), $K_p = 55-57^{\circ}\text{C}/14$ Torr, Ausbeute 62%, umsetzt. Durch Hydroborierung von (4) mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (5) (9-BBN) und anschließende Oxidation mit H_2O_2 erhält man den Alkohol (6), $K_p = 114-115^{\circ}\text{C}/14$ Torr, Ausbeute 82%, dessen Acetylierung das Acetat (7) ergibt, $K_p = 105-107^{\circ}\text{C}/16$ Torr, Ausbeute 87%.

Um das natürliche Pheromon zu identifizieren, wurden von 500 Weibchen die Abdomenspitzen mit den Sexualdrüsen abgetrennt und in Hexan gesammelt. Der Pheromonextrakt wurde filtriert und säulenchromatographisch (Kieselgel 0.06–0.2 mm, 30×1.5 cm) mit einem Eluenssystem steigender Polarität (Pantan/Diethylether/Methanol) in 17 Fraktionen getrennt, deren physiologische Aktivität mit dem EAG-Test bestimmt wurde. Die aktiven Fraktionen wurden vereinigt, im Stickstoffstrom eingeengt und kapillargaschromatographisch synchron mit einem Flammenionisations- und einem EAG-Detektor^[5] analysiert. Dabei zeigte der EAG-Detektor eine physiologisch aktive Verbindung mit der Retentionszeit des (Z)-5-Decenylacetates (7). Die Cochromatographie von synthetischem (7) mit dem Drüsengehaltstoff ergab identische Retentionszeiten.

Den Beweis für das Vorhandensein von (7) in den Drüsen der Weibchen erbrachte eine Analyse des Extraktes mit gekoppelter Kapillargaschromatographie-Massenspektroskopie. Dazu wurden 17 Ionen^[6] aus dem Massenspektrum von synthetischem (7) entnommen. Im Chromatogramm des Extraktes ließen sich exakt zur vorher bestimmten Retentionszeit von (7) alle diese Ionen gleichzeitig nachweisen.

Außerdem wurde der Pheromonextrakt mit einer gepackten Trennsäule gaschromatographisch aufgetrennt; Minutenfraktionen wurden in gekühlten Glaskapillaren kondensiert. Mit dem EAG-Test wurde die Aktivität wiederum in der Fraktion mit der Retentionszeit von synthetischem (7) gefunden.

Das synthetische (Z)-5-Decenylacetat (7) wurde in einem mehrstufigen Einrohrrohrfaktometer^[7], das mit automatischer Fernsehkamera mit Zeitraffung und Magnetbandaufzeichnung überwacht wird, auf seine Verhaltensausröfung gegenüber Männchen der Saateule geprüft. Dabei zeigte (7) eine Lockwirkung bis zu einer Stimulusquellenbeladung von $10^{-6} \mu\text{g}$, während oberhalb $10^{-3} \mu\text{g}$ hemmende Wirkung zu beobachten war. Im offenen luftdurchströmten Flugzelt waren noch Fänge der männlichen Tiere bei einer Fallenebeladung mit $5 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ (7) zu verzeichnen; oberhalb $0.5 \mu\text{g}$ wirkte (7) inhibierend.

(Z)-5-Decenylacetat (7) wurde damit erstmals als Sexuallockstoff bei Lepidopteren identifiziert. Es ist wirksamer als viele Schmetterlings-Pheromonkomponenten.

Eingegangen am 26. Juli 1978 [Z 63]

- [1] D. Schneider, Z. Vgl. Physiol. 40, 8 (1957).
- [2] O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, E. Priesner, Nachr. Chem. Tech. 21, 501 (1973).
- [3] E. Priesner, M. Jacobson, H. J. Bestmann, Z. Naturforsch. C 30, 283 (1975).
- [4] H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- [5] H. Arn, E. Städler, S. Rauscher, Z. Naturforsch. C 30, 722 (1975).
- [6] $m/e = 138$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$), 137 ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}$), 110 (C_8H_{14}), 109 (C_8H_{13}), 96 (C_7H_{12}), 95 (C_7H_{11}), 94 (C_7H_{10}), 93 (C_7H_9), 81 (C_6H_9), 80 (C_6H_8), 79 (C_6H_7), 73 ($\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$), 67 (C_5H_7), 66 (C_5H_6), 65 (C_5H_5), 61 (CH_3COOH_2) und 60 (CH_3COOH); Finnigan 3200E mit Datensystem Finnigan 6000. Das Massenspektrum des Sexuallockstoffes konnte nicht aufgenommen werden, da der Gehalt im Extrakt extrem gering war. Wir schätzen, dass pro Weibchen nur ca. 0.1 ng extrahiert wurden.
- [7] W. Knauf, O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, noch unveröffentlicht.

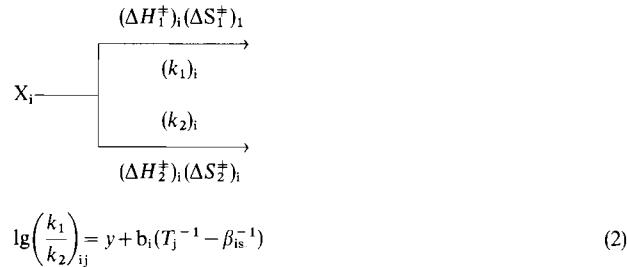
Die Anwendungsbreite der isoselektiven Beziehung

Von Otto Exner und Bernd Giese^[*]

Lineare Beziehungen zwischen Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger einer Reaktionsserie, die isokinetischen Beziehungen (IKR), haben Bedeutung z. B. in der Organischen Chemie^[1a], Biochemie^[1b] und Katalyse^[1c]. Weil ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger voneinander abhängen, muß eine statistisch korrekte Betrachtung der IKR mit den unabhängigen Variablen T (Reaktionstemperatur) und $\lg k$ (Reaktivität) durchgeführt werden^[2]. Die IKR beschreibt dann im Eyring-Diagramm eine Schar von Geraden, die sich in einem Punkt mit den Koordinaten β^{-1} (β =isokinetische Temperatur) und y (Reaktivität bei der isokinetischen Temperatur) schneiden [Gl. (1)]^[2].



Der Index i bezeichnet die jeweilige Reaktion (z. B. die der Moleküle X_i) und j die Reaktionstemperatur. Das Zusammenfallen von Selektivitätswerten für Moleküle X_i gleichen Strukturtyps in einem schmalen Temperaturbereich, der isoselektiven Temperatur β_{is} , hat zum Konzept der isoselektiven Beziehung (ISR) geführt^[3], bei der die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_i^\ddagger - \Delta H_{is}^\ddagger$ mit den Unterschieden der Aktivierungsentropien $\Delta S_i^\ddagger - \Delta S_{is}^\ddagger$ linear verknüpft sind. Wenn die isoselektive Temperatur nicht in den Meßbereich fällt, kann analog Gl. (1) die Gültigkeit der ISR nach Gl. (2) überprüft werden.



Ob isoselektive Beziehungen ähnlich breit anwendbar sind wie isokinetische Beziehungen, soll hier anhand von Reaktionsserien untersucht werden, bei denen isokinetische Beziehungen gemäß Gl. (3a) und (3b) jeweils gültig sind.

$$(\lg k_1)_{ij} = y_1 + (b_1)_i(T_j^{-1} - \beta_1^{-1}) \quad (3a)$$

$$(\lg k_2)_{ij} = y_2 + (b_2)_i(T_j^{-1} - \beta_2^{-1}) \quad (3b)$$

Die Reaktivitätsbeziehungen (3a) und (3b) lassen sich durch Differenzbildung in die Selektivitätsbeziehung (4) umformen.

$$\lg \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{ij} = y_1 - y_2 - (b_1)_i \beta_1^{-1} + (b_2)_i \beta_2^{-1} + [(b_1)_i - (b_2)_i] T_j^{-1} \quad (4)$$

[*] Prof. Dr. O. Exner [+]

Institut für Organische Chemie und Biochemie
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften
166 10 Prag (ČSSR)

Prof. Dr. B. Giese

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[+] Korrespondenzautor.