

Wir haben Verbindung (7) nach Schema 1 synthetisiert. Das aus 4-Pentenylbromid und Triphenylphosphan erhaltliche Phosphoniumsalz (1) wird nach der Silazidmethode^[4] in das Ylid (2) überführt, das sich mit Pentanal (3) bei -78°C in (Z)-stereoselektiver 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 (Pentan/Diethylether/Methanol) in 17 Fraktionen getrennt, deren physiologische Aktivität mit dem EAG-Test bestimmt wurde. Die aktiven Fraktionen wurden vereinigt, im Stickstoffstrom eingengt 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 Drüseninhaltsstoff 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 Einrohrfaktometer^[7], das mit automatischer Fernsehkamera mit Zeitraffung und Magnetbandaufzeichnung überwacht wird, auf seine Verhaltensauslösung gegenüber Männchen der Saateule geprüft. Dabei zeigte (7) eine Lockwirkung bis zu einer Stimulusquellenbeladung von 10^{-6} μg , während oberhalb 10^{-3} μg hemmende Wirkung zu beobachten war. Im offenen luftdurchströmten Flugzelt waren noch Fänge der männlichen Tiere bei einer Fallenbeladung mit 5×10^{-4} μg (7) zu verzeichnen; oberhalb 0.5 μg 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. Stüdler, 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 3200 E 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].

$$X_i \xrightarrow[k_i]{\Delta H_i^{\ddagger}, \Delta S_i^{\ddagger}} \text{Produkte}$$

$$\lg k_{ij} = y + b_i(T_j^{-1} - \beta^{-1}) \quad (1)$$

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 $\Delta H_i^{\ddagger} - \Delta H_j^{\ddagger}$ mit den Unterschieden der Aktivierungsentropien $\Delta S_i^{\ddagger} - \Delta S_j^{\ddagger}$ 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.

$$X_i \begin{array}{c} \xrightarrow{(\Delta H_1^{\ddagger})_i, (\Delta S_1^{\ddagger})_i} \\ \xrightarrow{(k_1)_i} \\ \xrightarrow{(k_2)_i} \\ \xrightarrow{(\Delta H_2^{\ddagger})_i, (\Delta S_2^{\ddagger})_i} \end{array}$$

$$\lg \left(\frac{k_1}{k_2} \right)_{ij} = y + b_i(T_j^{-1} - \beta_{is}^{-1}) \quad (2)$$

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.

Gl. (4) entspricht Gl. (2) und stellt somit eine Beziehung zwischen den unabhängigen Variablen $\lg k_1/k_2$ und T her (Gültigkeit der ISR), wenn

a) die Steigungen b_1 und b_2 und damit die Aktivierungsenthalpien ΔH_1^\ddagger und ΔH_2^\ddagger linear miteinander verknüpft sind [Gl. (5), α und c sind Konstanten]

$$(\Delta H_2^\ddagger)_i = \alpha(\Delta H_1^\ddagger)_i + c \quad (5)$$

in diesem Fall kann die isoselektive Temperatur $(\beta_{is})_{\text{ber}}$ nach Gl. (6) berechnet werden^[4]:

$$(\beta_{is})_{\text{ber}} = \frac{(\alpha - 1) \cdot \beta_1 \cdot \beta_2}{\alpha \beta_1 - \beta_2} \quad (6)$$

oder/und b) wenn die isokinetischen Temperaturen gleich groß sind [Gl. (7)].

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_{is} \quad (7)$$

Für sieben Paare von Reaktionsserien haben wir aus den isokinetischen Temperaturen β_1 und β_2 die isoselektiven Temperaturen nach Gl. (6) berechnet. Sie werden in Tabelle 1 mit den isoselektiven Temperaturen β_{is} verglichen, die durch Anwendung der früher entwickelten statistischen Methode^[2] auf die isoselektive Beziehung [Gl. (2)] erhalten wurden.

Wie bei der Diskussion von isokinetischen Beziehungen^[2] müssen zur Beurteilung der isoselektiven Beziehungen die Standarddifferenzen $s_{o, is}$ (berechnet unter der Annahme, daß die ISR gültig ist) und $(s_{o, is})_{\text{ber}}$ (berechnet ohne zusätzliche Annahme über die Gültigkeit der ISR) miteinander verglichen werden. Wenn $s_{o, is}$ kleiner oder ähnlich groß wie $(s_{o, is})_{\text{ber}}$ und der statistische Ψ -Wert kleiner als 0.1 ist^[1a], kann die Existenz der ISR aus den Experimenten abgeleitet werden. Die Daten der Tabelle 1 zeigen, daß von den sieben Reaktionsserien, für die isokinetische Beziehungen nachgewiesen wurden, nur drei der isoselektiven Beziehung gehorchen (A, B und G). Bei den Reaktionsserien A und B wird Gl. (5) sehr genau erfüllt, so daß β_{is} durch Gl. (6) wiedergegeben wird. Aber

kleinen Temperaturbereiche, in denen die Geschwindigkeitskonstanten der Tabelle 1 gemessen werden konnten, die Selektivitäten sich zu wenig ändern. Eine Entscheidung über die Gültigkeit der ISR sollte dann experimentell durch Selektivitätsmessungen herbeigeführt werden, die meist über viel größere Temperaturbereiche als entsprechende Reaktivitätsbestimmungen möglich sind.

Eingegangen am 20. Juni 1978 [Z 31]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun. 40, 2762 (1975); b) R. Lumry, S. Rajender, Biopolymers 9, 1125 (1970); c) A. K. Galwey, Adv. Catal. 26, 247 (1977).
[2] O. Exner, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 411 (1973).
[3] B. Giese, Angew. Chem. 88, 161 (1976); 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 174 (1976); 16, 125 (1977). – In Anlehnung an die isokinetische Temperatur β soll die isoselektive Temperatur hier mit β_{is} bezeichnet werden.
[4] Gl. (6) ist nicht gültig für $\beta_1 = \beta_2 = 0$; in diesem Fall ist β_{is} ebenfalls gleich Null.
[5] S. A. Pivovarov, V. F. Selivanov, B. V. Gidasov, Org. React. (USSR) 12, 305 (1975).
[6] R. V. Sendega, R. V. Vizgert, M. K. Mikhalevich, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 8, 153 (1971).
[7] L. A. Perelman, A. F. Popov, L. M. Litvinenko, L. I. Voroshilova, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 8, 1063 (1971).
[8] L. M. Litvinenko, L. A. Perelman, Reakts. Sposobn. Org. Soedin. 8, 331 (1971).
[9] C. K. Hancock, E. Foldvary, J. Org. Chem. 30, 1180 (1965).
[10] A. I. Kononov, L. F. Uryadova, Ya. D. Samuilov, Zh. Org. Khim. 12, 2610 (1976); wir danken Prof. Kononov für die experimentellen Daten.

Synthese carbocyclischer Carben-Komplexe durch metallinduzierte Diazocyclopentadien-Fragmentierung^[1]

Von Wolfgang A. Herrmann, Johann Plank, Manfred L. Ziegler und Klaus Weidenhammer^[*]

Mit Diazocyclopentadien (1)^[2] gelingen einfache Synthesen der auf anderem Wege nicht oder nur über mehrere Stufen zugänglichen η^1 - sowie η^5 -Halogenocyclopentadienyl-Metall-Komplexe, an deren Bildung ein Halogen-Transfer vom Metall

Tabelle 1. Statistische Auswertung von Reaktionsserien zur Ermittlung isoselektiver Beziehungen (Temperaturen in K).

Reaktionsserie, Lit.	β_1 β_2 [a]	β_{is} $(\beta_{is})_{\text{ber}}$	$10^4 \times$ $s_{o, is}$ $(s_{o, is})_{\text{ber}}$	r [b]	Ψ	Gültigkeit der ISR
A [5] Solvolysen von 4-BrC ₆ H ₄ NHCH ₂ C(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ X in H ₂ O	322	269	23	0.9999	0.0045	+
B [5] Solvolysen von 4-BrC ₆ H ₄ NHCH ₂ C(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ X in CH ₃ OH	4159	(269)	(22)			
C [6] Solvolysen von XC ₆ H ₄ NHCH ₂ C(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ -4-NO ₂ in H ₂ O	474	491	93	0.9999	0.020	+
D [7] Reaktionen von 2-Bromestern mit Pyridin	781	(492)	(103)			
E [8] Reaktionen von 2-Bromketonen mit Anilin	–780 [c]	487	186	0.9951	0.12	–
F [9] Reaktionen von substituierten Benzoesäuren mit Dinitrodiphenyldiazomethan	–733 [d]	(–2078)	(61)			
G [10] Diels-Alder-Reaktionen von substituierten Styrolen mit Dimethoxyphenylcyclon	97 [e]	543 [e]	263	0.9829	0.34	–
	1 [e]	(839)	(322)			
	–691	–211 [d]	225	0.9987	0.23	–
	–805	(2322)	(252)			
	1552 [e]	514 [d]	376	0.999	0.34	–
	92950 [d]	(510)	(286)			
	–41 800 [c]	–428	84	0.9659	0.014	+
	3466 [c]	(–2090)	(95)			

[a] Berechnet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [2].

[b] Korrelationskoeffizient der Gl. (5).

[c] Eventuell eine isotropische Reaktionsserie; $\beta = \infty$ kann nicht ausgeschlossen werden.

[d] Diese Reaktionsserie kann entweder isentropisch oder isenthalpisch sein; weder $\beta = \infty$ noch $\beta = 0$ kann ausgeschlossen werden.

[e] Eventuell eine isenthalpische Reaktionsserie; $\beta = 0$ kann nicht ausgeschlossen werden.

auch bei den Reaktionsserien, für die eine Gültigkeit der ISR nicht gefolgert werden kann, gilt Gl. (5) zumindest annähernd. Die mathematische Analyse von Reaktivitäten weist so auf eine im Vergleich zur IKR beschränkte Gültigkeit der ISR hin. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß innerhalb der

[*] Priv.-Doz. Dr. W. A. Herrmann, J. Plank
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. K. Weidenhammer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1