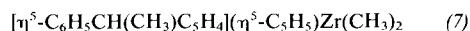


komplexen chiraler Phosphane gefunden wird^[5]. Mit speziellen Komplexen ist auch eine höhere asymmetrische Induktion beobachtet worden^[6].

Die Hydrierung von (1) mit dem chiralen Komplex (7) als Katalysator hat dagegen nicht zu optisch aktivem (2) geführt^[7].



Unsere Titanverbindungen (3)–(6) erwiesen sich gegenüber Olefinen mit Donorgruppen wie CN, COR und COOR als inaktiv. Durch Untersuchungen an anderen einfachen prochiralen Olefinen soll geklärt werden, auf welche Weise diese relativ flachen und starren Liganden die bevorzugte Bildung jeweils eines Enantiomers bewirken.

Eingegangen am 3. Mai 1979 [Z 290]

- [1] a) J. H. Craddock, A. Hershaw, F. E. Paulik, J. F. Roth, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1969, 8; b) Miyake, H. Kondo, *Angew. Chem.* 80, 663 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 631 (1968); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 99, 5483 (1977); C. White, D. S. Gill, J. W. Kang, H. B. Lee, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.* 1971, 734; M. J. Russel, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 427; b) E. Cesariotti, A. Fusi, R. Ugo, G. M. Zanderighi, *J. Mol. Catal.* 4, 205 (1978); L. Markó in R. Ugo: *Aspects of Homogeneous Catalysis*. Vol. II, Reidel, Dordrecht 1974, S. 50; J. Tsuji, Y. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 527 (1969); c) J. N. Hay, R. M. S. Obaid, *Eur. Polym. J.* 14, 965 (1978), zit. Lit.
- [2] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* 88, 402 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 333 (1976); A. Nakamura, S. Otsuda, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7262 (1973).
- [3] E. Cesariotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 162, 297 (1978).
- [4] R. Stern, L. Sajus, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6313; R. Stern, G. Hillon, L. Sajus, *ibid.* 1969, 156; Y. Tayima, E. Kumioka, *J. Organomet. Chem.* 33, 1689 (1968).
- [5] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* 80, 1034 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 942 (1968); J. Morrison et al., *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1301 (1971).
- [6] T. Hayashi, M. Tanaka, J. Ogata, *Tetrahedron Lett.* 1977, 295; G. Consiglio, P. Pino, *Istr. J. Chem.* 15, 221 (1976/77); G. Consiglio, W. Arber, P. Pino, *Chim. Ind. (Milano)* 60, 396 (1978).
- [7] S. Couturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* 157, C 61 (1978).

Carbonsäure-isopropylester – eine neue Klasse von Insektenpheromonen

Von Wittko Francke, A. R. Levinson, T.-L. Jen und H. Z. Levinson^[*]

Der Speckkäfer *Dermestes maculatus* (Deg.), der sich im Larven- sowie Imaginalstadium von tierischen Geweben und Tierprodukten ernährt, verursacht erheblichen Schaden an Lagergütern^[1]. Als Grundlage für eine biotechnische Schädlingsbekämpfung identifizierten wir das Pheromonbukett dieser Käfer (siehe Tabelle 1).

Geschlechtsreife Männchen produzieren in einer bei Weibchen fehlenden exokrinen Hinterleibsdrüse eine Reihe geschlechtsspezifischer, flüchtiger Verbindungen mit hoher Lockstoffaktivität^[2]. GC-MS-Untersuchungen von Pentanextrakten^[3] präparierter Drüsen befaßten sich zunächst mit einer Gruppe von vier eng verwandten Substanzen. Die leichtest flüchtige Komponente dieser Gruppe hatte mit $M_r = 242$ ein um zwei Einheiten höheres Molekulargewicht als die drei anderen Verbindungen, die bei katalytischer Hydrierung in eben diese überführt wurden.

Im Massenspektrum dieser Substanz wiesen die Ionen bei $m/e = 102$ (14%) und 115 (11.5%) als Produkte einer McLaff-

ferty-Umlagerung in Verbindung mit intensiven Bruchstücken bei $M^+ - 41$ (22%) und $M^+ - 42$ (28.5%) auf den Propylester einer Carbonsäure mit 12 Kohlenstoffatomen hin^[4]. In der Tat hatte Laurinsäure-isopropylester die gleiche gaschromatographische Retentionszeit wie das Naturprodukt bei übereinstimmendem Massenspektrum.

Damit war zugleich bewiesen, daß es sich bei den übrigen drei Komponenten um unverzweigte Dodecensäure-isopropylester handelt. Die Hauptkomponente wurde durch präparative Gaschromatographie abgetrennt^[5] und ergab bei der Mikroozonolyse Heptanal als Hauptprodukt; synthetischer Z-5-Dodecensäure-isopropylester erwies sich als identisch mit dem Naturstoff. Die Identifizierung der beiden übrigen Verbindungen der Masse 240 als Z-7- und Z-9-Dodecensäure-isopropylester gelang durch Vergleich ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten und Massenspektren^[6] mit den Werten der aus den entsprechenden Alkenolen^[7] durch Oxidation und Veresterung dargestellten authentischen Verbindungen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Quantitative Zusammensetzung des Isopropylester-Pheromonbuketts männlicher Speckkäfer *Dermestes maculatus* (Deg.). Die Mengenangaben beziehen sich auf ein Individuum (insgesamt ca. 0.9 µg).

Carbonsäure	Typ	Menge [ng]
Laurinsäure	C ₁₂	2.5
Z-5-Dodecensäure	Z-5-C ₁₂	300
Z-7-Dodecensäure	Z-7-C ₁₂	1
Lauroleinsäure	Z-9-C ₁₂	ca. 0.1
Myristinsäure	C ₁₄	25
Z-5-Tetradecensäure	Z-5-C ₁₄	50
Z-7-Tetradecensäure	Z-7-C ₁₄	100
Myristoleinsäure	Z-9-C ₁₄	150
Palmitinsäure	C ₁₆	25
Palmitoleinsäure	Z-9-C ₁₆	200
Ölsäure	Z-9-C ₁₈	50

Die Kováts-Indices $I_{WG11,150^\circ\text{C}}$ ^[8] der Isopropylester sämtlicher geradkettiger Dodecensäuren sind in Tabelle 2 zusammengestellt: Indexdifferenzen von einer Einheit lassen sich bei gemeinsamer Injektion und vergleichbarer Konzentration noch unterscheiden; bei geringeren Differenzen muß die Arbeitstemperatur erniedrigt werden. Man erkennt, daß bei stetiger Verschiebung der Doppelbindung von Position 2 nach 11 die zunächst rascher eluierten Z-Verbindungen von den entsprechenden E-Isomeren „überholt“ werden. Z-6- und E-6-Dodecensäure-isopropylester erscheinen gleichzeitig; Z-5-Dodecensäure-isopropylester wird schneller als die anderen ungesättigten Ester eluiert.

Tabelle 2. Kováts-Indices (I) [8] unverzweigter Dodecensäure-isopropylester auf WG 11 bei 150°C.

Subst.	I	Subst.	I	Subst.	I	Subst.	I
ges.	1841	E-5	1867	E-8	1876.5	11	1893
Z-5	1859	Z-6	1872	Z-3	1877	Z-9	1894
Z-4	1862	E-6	1872	E-9	1884.5	E-10	1906
Z-2	1864	E-7	1874	Z-8	1885	Z-10	1926
E-4	1866	Z-7	1876	E-3	1885.5	E-2	1970

Vier weitere geschlechtsspezifische Substanzen in den Drüsen der Speckkäfer-Männchen enthielten jeweils zwei CH₂-Gruppen mehr als die bereits identifizierten Verbindungen. Gaschromatographische Retentionszeiten und Massenspektren^[6] stimmten mit synthetischen Proben von Myristinsäure- sowie Z-5-, Z-7- und Z-9-Tetradecensäure-isopropylester überein.

In gleicher Weise wurden darüber hinaus die Isopropylester der Palmitin-, Palmitolein- und Ölsäure als männchen-

[*] Dr. W. Francke [¹]
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. A. R. Levinson, Dr. T.-L. Jen, Prof. Dr. H. Z. Levinson
Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie
D-8131 Seewiesen

[†] Korrespondenzautor.

spezifische Komponenten des Drüsensextraktes nachgewiesen.

Tabelle 1 gibt die quantitative Zusammensetzung dieses bisher umfangreichsten in Käfern identifizierten Pheromonbuketts wieder. Eine Mischung synthetischer Substanzen in diesem Verhältnis zeigte ähnliche elektro- und verhaltensphysiologische Aktivität wie ein Pentanextrakt der Abdominaldrüsen männlicher Speckkäfer. Die erstmalig bei Insekten gefundenen Carbonsäureisopropylester sind demnach eine neue Klasse von Pheromonen.

Eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 308]

- [1] H. Z. Levinson, A. R. Levinson, Entomol. Exp. Appl. 24, 505 (1978).
- [2] H. Z. Levinson, A. R. Levinson, T.-L. Jen, J. L. D. Williams, G. Kahn, W. Francke, Naturwissenschaften 65, 543 (1978).
- [3] 50 m Glaskapillare mit WG 11 bei 150 °C in direkter Kopplung mit einem Massenspektrometer Varian MAT 311 A.
- [4] R. Ryhage, E. Stenhagen, Ark. Kemi 14, 483 (1959).
- [5] 8 m, 10 mm i.D. Stahlsäule mit 10% Siliconöl DC 550 X auf Chromosorb W-AW-DMCS 60–80 mesh/Carlo Erba 2400.
- [6] Im Gegensatz zu Methylestern (B. Hallgren, R. Ryhage, E. Stenhagen, Acta Chem. Scand. 13, 845 (1959)) lassen sich Isopropylester längerketiger ungesättigter Carbonsäuren mit gewissen Einschränkungen massenspektroskopisch unterscheiden. W. Francke et al., noch unveröffentlicht.
- [7] M. Schwarz, R. M. Waters, Synthesis 1972, 567.
- [8] E. Kováts, Helv. Chim. Acta 41, 1915 (1958).

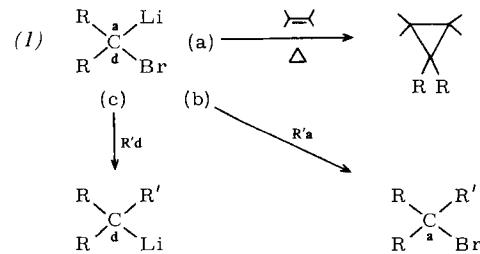
Direkte ^{13}C -NMR-spektroskopische Beobachtung von Cyclopropyliden-Bromolithiumcarbenoiden

Von Dieter Seebach, Herbert Siegel, Klaus Müllen und Kurt Hiltbrunner^[*]

Dem ersten Nachweis eines Halogenlithiumcarbenoids durch Köbrich und Trapp^[1a] folgten zunächst umfangreiche mechanistische Untersuchungen^[1b], während die präparative Bedeutung dieser nur bei sehr tiefen Temperaturen stabilen Substanzklasse erst in den siebziger Jahren voll erkannt wurde^[2]. Die geminale Position von positiver (Metall) und negativer (Halogen) Abgangsgruppe, also die gleichzeitig vorhandene Acceptor- und Donoreigenschaft des C-Atoms von Verbindungen wie (1), führt zu den in Schema 1 gezeigten vielfältigen und überraschenderweise stereoselektiven^[3] Reaktivitäten. Trotz – oder gerade wegen – der zahlreichen chemischen Befunde ist die Natur der Bindung in Zwischenstufen wie (1) noch unklar; sie entzogen sich bisher der direkten Beobachtung im Temperaturbereich^[4], in dem die erwähnten Reaktionen ablaufen.

Wir haben die in Tetrahydrofuran bei –100 °C aus den ^{13}C -markierten (•) Dibromiden^[5] (2a)–(4a) und *n*-Butyllithium (Lösung in Hexan) im NMR-Rohr erzeugten Carbenoide (2b)–(4b) ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersuchen können.

Zum Vergleich bestimmten wir auch die ^{13}C -(•)-NMR-Verschiebungen der zugehörigen Br/Br-, Br/H-, Li/H- und H/H-Verbindungen (2a, c–e)–(4a, c–e). Alle Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Signale der Lithiumderivate sind bei –100 °C im Mittel ca. 8 ppm breit und unstrukturiert, sie werden bei höherer Temperatur schärfer. Chemisch wurde die Identität der Organometallspezies durch Protonierung (im Meßrohr und im präparativen Ansatz^[7]) zu den zugehörigen CH-Verbindungen (2c, e)–(4c, e) und deren Mes-



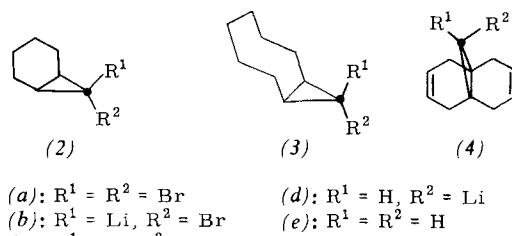
R/R = H, Alkyl, >C=, Heteroatome

R'd = Alkyl-metall

R'a = Alkyl-halogen, >o, >Si-X

Schema 1. Acceptor- und Donorreaktivität von Bromcarbenoiden (1).

sung sowie Isolierung gesichert. Im Falle von (3b) konnte beim Aufwärmen die Umlagerung^[8] in 1,2-Cyclononadien ($\delta\text{C}^2 = 208^{[9]}$) verfolgt werden: bei –80 und –70 °C wurde das Signal von (3b) immer schärfer, um bei –60 °C die normale Linienbreite (wie Lösungsmittelsignale) zu erreichen; gleichzeitig verlor es an Intensität zugunsten des Allen-C²-Signals.

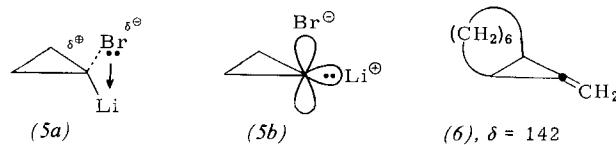


(a): R¹ = R² = Br
 (b): R¹ = Li, R² = Br
 (c): R¹ = H, R² = Br
 (d): R¹ = H, R² = Li
 (e): R¹ = R² = H

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Verschiebung der zu 90% ^{13}C -markierten (•) Verbindungen (2)–(4) in δ -Werten, bezogen auf TMS. Temperatur –100 °C. Lösungsmittel $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}/\text{C}_4\text{D}_9\text{O}$ (9:1); Varian XL-100-Spektrometer, 25 MHz Meßfrequenz; FT-Aufnahmetechnik bis 2500 Pulse.

Verbindung	Verschiebung oder Verschiebungsdifferenz						
	(a)	(b)	(c)	$\Delta\delta_{bc}$	(d)	(e)	$\Delta\delta_{de}$
(2)	40.1	87.0	24.5	62.5	10.0	9.6	0.4
(3)	37.9	80.7	24.9	55.8	10.8	10.3	0.5
(4) [6]	53.8	102.0	35.4	66.6	11.8	11.8	0.0

Überraschend ist die starke Tieffeldverschiebung $\Delta\delta_{bc}$ der Li/Br-Carbenoid-C-Atome (•) mit Werten bis zu 67 gegenüber den H/Br-Verbindungen (vgl. Tabelle 1): Normalerweise findet man am gesättigten (sp^3) C-Atom keine große Verschiebungsdifferenz zwischen CH- und ClLi-Derivat^[10,11], was auch bei den Cyclopropanen (2d, e)–(4d, e) bestätigt ist ($\Delta\delta_{de}$ in Tabelle 1). Auch im Vergleich zu schwefel- und phosphorsubstituierten carbanionoiden Zentren^[13] ($\Delta\delta$ ca. –10 bis +10) ist die hier beobachtete Entschirmung unerwartet groß. Der Ersatz von H durch Br führt bei den Li-



(5a) (5b) (6), $\delta = 142$



(7), $\delta = 210$

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. H. Siegel, Prof. Dr. K. Müllen [**], K. Hiltbrunner

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Greinstraße 4, D-5000 Köln 4.