

(K<sup>+</sup>-Salz in [D<sub>8</sub>]THF) erscheint bei  $\delta = 206.7^{[5]}$ . Dieser Befund ist keinesfalls mit einem planaren Enolat<sup>[3d]</sup> vereinbar, jedoch mit einem nicht-konjugierten Methylketon. Wieder bestätigt die MNDO-Rechnung das Experiment: Das orthogonale Anion  $o-3^\circ$  ist um 7.9 kcal/mol stabiler als das planare  $3^\circ$ .

Beim Anion des Cyclopentadienyl-methyl-ketons  $2a^\circ$  ist nach MNDO die planare Konformation etwas (4.2 kcal/mol) stabiler als die orthogonale, so daß (Ester-)Enolate dieses Typs konformativ labil sein sollten. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tabelle 1) von  $2a-c^\circ Li^\circ$  bestätigen diese Voraussage.

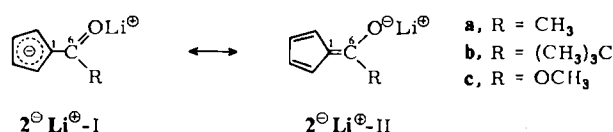


Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ( $\delta$ -Werte, bezogen auf das Lösungsmittel [D<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran (THF)) von  $2a-c^\circ Li^\circ$  mit 2 Äquiv. Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid (HMPT). Signalindizes: ohne Index = scharf; lb = leicht verbreitert; b = verbreitert; sb = stark verbreitert.

	<i>T</i> [°C]	C <sup>1</sup>		C <sup>2,5</sup>		C <sup>3,4</sup>		C <sup>6</sup>
<b>2a<sup>°</sup>Li<sup>°</sup></b>	27	124.6	117.7	116.0		114.0	114.0	183.3
<b>2b<sup>°</sup>Li<sup>°</sup></b>	27	120.9		115.6		112.9		194.1
	−21	120.7		114.8 (sb)		111.0 (b)		193.7
	−34	120.7	115.6 (b)	114.0 (b)		111.4 (b)	110.4 (b)	193.6
	−62	120.6	115.4 (lb)	113.8 (lb)		111.1 (lb)	110.3 (lb)	193.5
<b>2c<sup>°</sup>Li<sup>°</sup></b>	27	107.8		113.4		111.0		168.7
	−20	107.7	113.7 (sb)	113.2 (sb)		111.1 (sb)		168.7
	−40	107.8	113.9 (lb)	113.0 (lb)		111.5 (lb)	111.0 (lb)	168.5

**Methylenolat  $2a^\circ Li^\circ$ :** Von -60 bis 55 °C erhält man dieselben Spektren wie bei 27 °C. Die stets scharfen und verschiedenen Signale von C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> lassen nur eine Interpretation zu: Die Rotation um die C<sup>1</sup>C<sup>6</sup>-Bindung ist langsam bezüglich der NMR-Zeitskala.

**tert-Butylenolat  $2b^\circ Li^\circ$ :** C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> sowie C<sup>3</sup> und C<sup>4</sup> ergeben bei 27 °C jeweils ein scharfes Signal; bei -21 °C sind diese Signale verbreitert und bei -34 °C in je zwei Linien aufgespalten, die bei -62 °C lediglich leicht verbreitert sind. C<sup>1</sup> und C<sup>6</sup> weisen dagegen stets scharfe Signale auf. Diese Spektren sind nur mit einem dynamischen Prozeß vereinbar, der auf der Rotation um die C<sup>1</sup>C<sup>6</sup>-Bindung beruht. Andere Ursachen, wie Protonierung-Deprotonierung oder aldolartige Reaktionen mit etwa vorhandenem tert-Butyl-cyclopentadienyl-keton, würden alle C-Atome am dynamischen Prozeß beteiligen und sollten außerdem auch bei  $2a^\circ Li^\circ$  auftreten. Aus der Koaleszenztemperatur der Signale von C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> erhält man für die Rotation bei  $-21 \pm 4^\circ C$   $k = 96.5 \text{ s}^{-1}$  und  $\Delta G^\ddagger = 12.4 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ . Da die Spektren von  $2b^\circ Li^\circ$  in [D<sub>8</sub>]THF ohne HMPT nahezu gleich sind, kommt Aggregations- und Ionenpaareffekten bei der Rotation um die C<sup>1</sup>C<sup>6</sup>-Bindung in  $2b^\circ Li^\circ$  somit bemerkenswerterweise keine entscheidende Bedeutung zu<sup>[14c]</sup>. Das unterschiedliche Verhalten von  $2a^\circ Li^\circ$  und  $2b^\circ Li^\circ$  beruht auf der sterischen Hinderung des

Grundzustands von  $2b^\circ Li^\circ$ . Die „Übergangszustände“  $o-2a^\circ Li^\circ$  und  $o-2b^\circ Li^\circ$  sollten von vergleichbarer Energie sein<sup>[14c]</sup>.

**Esterenolat  $2c^\circ Li^\circ$ :** Für  $2c^\circ Li^\circ$  gilt dasselbe wie für  $2b^\circ Li^\circ$  (Tabelle 1); der HMPT-Einfluß ist ebenfalls minimal. Bei  $-14 \pm 4^\circ C$  beträgt  $k = 51.4 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 13.0 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ . Was unterscheidet  $2c^\circ Li^\circ$  von  $2a^\circ Li^\circ$ ? Da die sterischen Verhältnisse ähnlich sein sollten, muß es die geringere Acceptorstärke der Methoxycarbonyl-Gruppe sein, die beim Esterenolat der Grenzstruktur  $2c^\circ Li^\circ - I$  relativ größeres Gewicht gibt, was leichter Rotation entspricht.

Die Signale der „Carbonyl“-C-Atome (C<sup>6</sup>) von  $2a,b^\circ Li^\circ$  liegen nahe bei denen in den entsprechenden Ketonen ( $\Delta\delta = 13.0$  bzw. 7.2 ppm; Silylenolether:  $\Delta\delta = 21.2$  bzw. 22.4 ppm). Dagegen ähneln bei „normalen“ Enolaten<sup>[3d]</sup> die Werte eher denen der Silylenolether. Dies bestätigt die Konformationsstabilität „normaler“ Enolate und ist damit in Einklang, daß bei  $2b,c^\circ Li^\circ$  entsprechend der MNDO-Vorhersage<sup>[19]</sup> leichte Rotation um die CC-„Doppelbindung“ auftritt. Dieser Effekt war bei (Ester-)Enolaten bisher nicht bekannt.

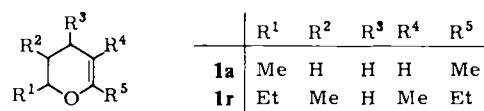
Eingegangen am 25. März 1982 [Z 178]  
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1535-1544

- [3] d) H. O. House, A. V. Prabhu, W. V. Philipp, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1209; j) J. Y. Lee, T. J. Lynch, D. T. Mao, D. E. Bergbreiter, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6215, dort weitere Lit.  
 [4] R. Amstutz, W. B. Schweitzer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.  
 [5] G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel, R. Eiben, *Chem. Ber.*, im Druck. Für die Instabilität der planaren Konformation beim Neunring-Anion ist die erhebliche sterische Wechselwirkung zwischen H<sup>2</sup> und H<sup>9</sup> sowie dem Sauerstoffatom und der CH<sub>3</sub>-Gruppe von wesentlicher Bedeutung.  
 [14] c) G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D. R. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1135.  
 [19] Leichte Rotation um die CC-Bindung in Azaallyl-Lithiumverbindungen wurde erstmals vor kurzem in [3j] beschrieben.

## Alkylsubstituierte 3,4-Dihydro-2H-pyrane: Massenspektrometrie, Synthese und Identifizierung als Insekteninhaltsstoffe\*\*

Von Wittko Francke\* und Wolfgang Mackenroth  
 Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Viele der als Insekteninhaltsstoffe bekannten Stickstoffheterocyclen mit fünf- und sechsgliedrigen Ringstrukturen werden aus sauerstoffhaltigen Vorstufen gebildet. So dürften cyclische Azomethine<sup>[1,2]</sup> aus Hydroxyketonen entstehen. Die direkte Cyclisierung dieser Vorstufen sollte zu den bisher aus Insekten nicht isolierten cyclischen Enolthern führen. Wir haben die massenspektroskopische Fragmentierung alkylsubstituierter 3,4-Dihydro-2H-pyrane 1 untersucht, um die Identifizierung solcher Substanzen in biologischem Material zu erleichtern. Schema 1 zeigt Schlüsselionen dieser Verbindungen; weitere Bruchstücke

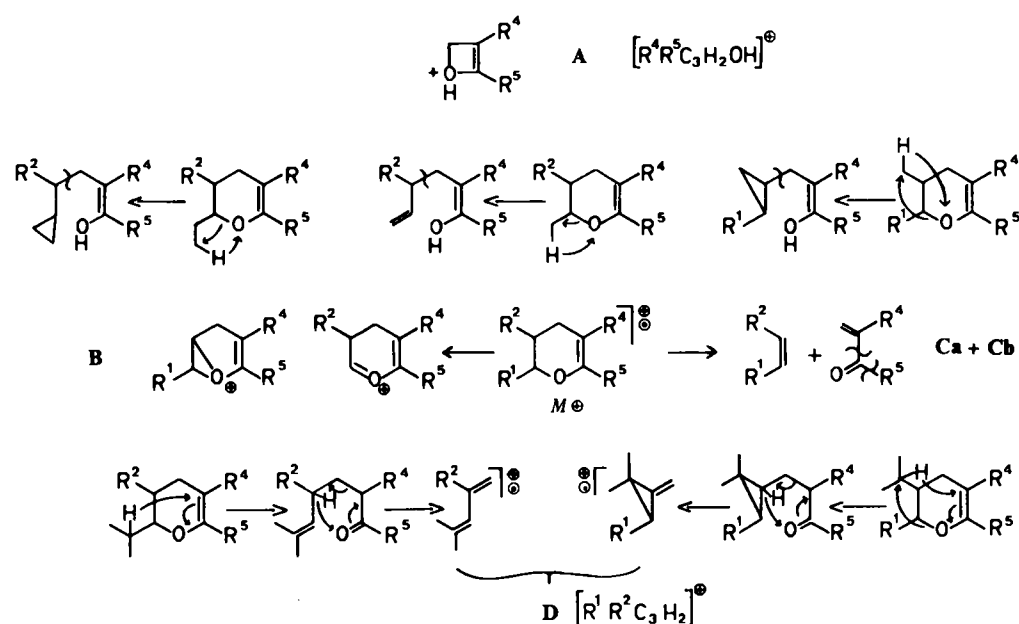


[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Francke, W. Mackenroth  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

sind wenig signifikant. Die exakte Zusammensetzung aller Ionen wurde durch Hochauflösung bestimmt. Sämtliche in Schema 1 aufgeführten Wasserstoffwanderungen wurden

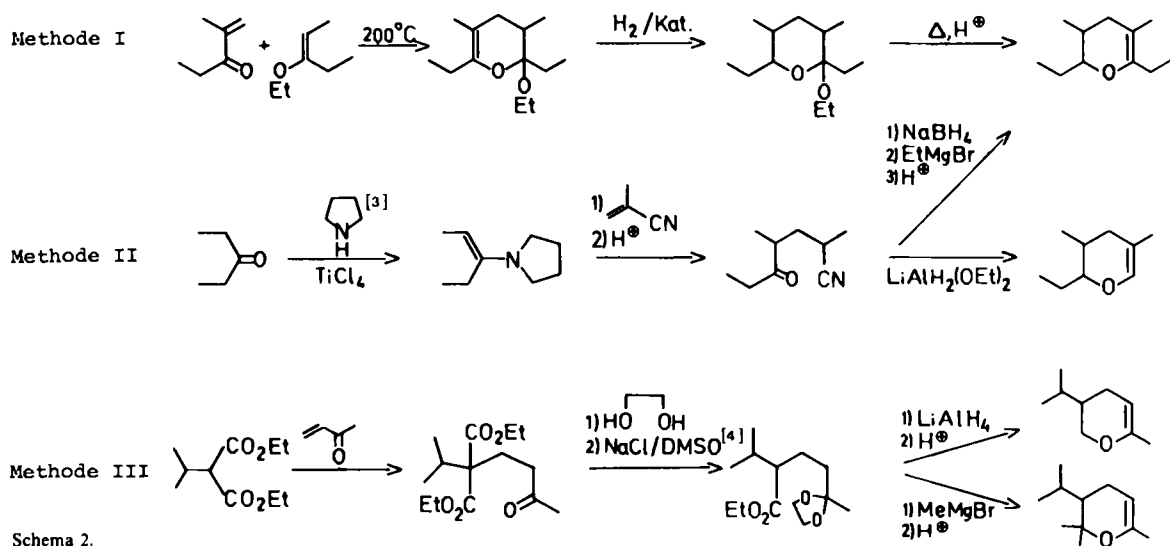
Die alkylsubstituierten 3,4-Dihydro-2H-pyrane **1** wurden auf den in Schema 2 skizzierten Wegen synthetisiert. Es gelang uns, die 3,4-Dihydro-2H-pyrane **1a** und **1r**



Schema 1. Fragmentierungsmuster alkylsubstituierter 3,4-Dihydro-2H-pyrane **1**.

durch Deuteriummarkierung gesichert. Zwar sind die Ionenstrukturen unbekannt, doch werden Strukturen vorgeschlagen, die Elemente der Edukte aufweisen, um Hinweise auf das ursprüngliche Substitutionsmuster deutlich zu machen.

erstmalig als Insekteninhaltsstoffe zu identifizieren. Das äußerst flüchtige **1a** kommt in den Köpfen von Arbeiterinnen der Honigbiene *Apis mellifica* vor, während **1r** ein Sexualpheromon weiblicher Tabakkäfer *Lasioderma serricorne* ist. Bei Verhaltensversuchen<sup>[8]</sup> zeigte racemisches **1r**



Schema 2.

Alle Spektren zeigen ausgeprägte Molekülionen und erwartungsgemäß intensive Ionen **B**. Die Produkte **C** der Retro-Diels-Alder-Spaltung, insbesondere die Kohlenwasserstofffragmente, tauchen mit hohen relativen Häufigkeiten auf; Folgeionen von **C** erscheinen mitunter besonders intensiv.

Die Ionen **A** und **D** werden durch Wasserstoffwanderung, insbesondere aus den Substituenten  $R^1$  und  $R^2$ , gebildet; ihre Intensität ist daher stark vom Substitutionsmuster abhängig. Ist  $R^1$  Ethyl oder ein höherer Alkylrest, dann wird **A** häufig zum Basision des Spektrums.

im Vergleich zum ebenfalls im Tabakkäfer vorkommenden offenkettigen Hydroxyketon<sup>[9]</sup> eine  $10^3$ -fache biologische Aktivität.

Eingegangen am 23. März 1982 [Z 177]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1556-1566

[1] D. J. Pedder, H. M. Fales, T. Jaouni, M. Blum, J. MacConnell, R. M. Crewe, *Tetrahedron* 32 (1976) 2275.

[2] J. M. Brand, M. S. Blum, H. M. Fales, J. MacConnell, *Toxicon* 10 (1972) 259.

- Angew. Chem.* 94 (1982) Nr. 9