

Pheromone, XXIV¹⁾

Notiz zur Synthese der Sexuallockstoffe (Z)-7-Dodecenylacetat und (Z)-7-Tetradecenylacetat

Hans Jürgen Bestmann*, Karl Heinrich Koschatzky und Otto Vostrowsky

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

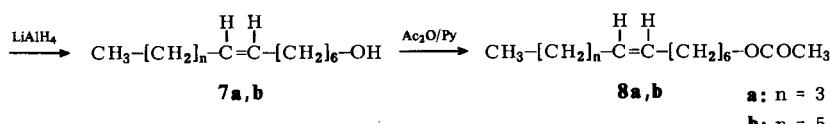
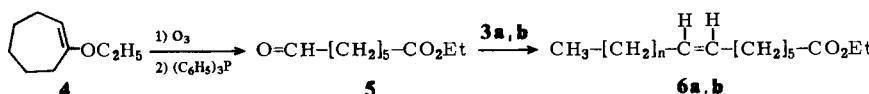
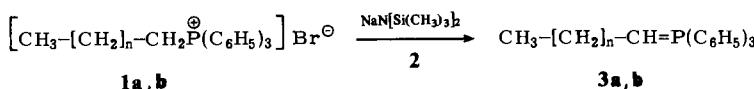
Eingegangen am 7. Dezember 1978

Pheromones. XXIV¹⁾

Synthesis of the Sex Attractants (*Z*)-7-Dodecenvyl Acetate and (*Z*)-7-Tetradecenvyl Acetate

(Z)-7-Dodecenyl acetate, the female sex pheromone of the Noctuid moth *Trichoplusia ni*, and (Z)-7-tetradecenyl acetate, the sex attractant of *Amathes c-nigrum* (Lepidoptera), are prepared by stereoselective Wittig olefination using the "silazide"-technique.

(Z)-7-Dodecenylacetat (**8a**) ist aus Pheromondrüsen der Weibchen von *Trichoplusia ni* (Noctuidae, Lepidoptera) isoliert worden²⁾ und erwies sich gegenüber Männchen einer Vielzahl von Eulenfalterarten als lockwirksam³⁾. (Z)-7-Tetradecenylacetat (**8b**) wurde erst kürzlich als Sexuallockstoff der Weibchen von *Amathes c-nigrum* (Noct., Lep.) identifiziert und erwies sich für Männchen der Herbstgeneration dieser Species als attraktiv¹⁾. Im Rahmen analytischer Untersuchungen von Insektenpheromonen⁴⁾ und Studien über deren Rezeptionsmechanismus in der Insektenantenne⁵⁾ stellten wir die beiden Lockstoffe mittels (Z)-stereoselektiver Wittig-Olefinition⁶⁾ dar.



Aus Pentyltriphenylphosphonium-bromid (**1a**) bzw. Heptyltriphenylphosphonium-bromid (**1b**) wurden mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**2**) nach der „Silazid-Methode“⁶⁾ die entsprechenden Phosphorane **3a** bzw. **3b** freigesetzt und (*Z*)-stereoselektiv mit 6-Formylhexansäure-ethylester (**5**), der durch Ozonolyse von 1-Ethoxy-1-cyclohepten (**4**) erhalten wurde, olefiniert. Die resultierenden (*Z*)-7-Alkensäure-ethylester **6a** bzw. **6b** lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid zu den (*Z*)-7-

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

Alken-1-olen **7a** bzw. **7b** reduzieren und werden anschließend zu (*Z*)-7-Dodecenylacetat (**8a**) und (*Z*)-7-Tetradecenylacetat (**8b**) acetyliert. Der gaschromatographisch bestimmte (*Z*)-Isomerenanteil der Acetate **8a** und **8b** betrug jeweils 97–98%.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des *Bundesministeriums für Forschung und Technologie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert.

Experimenteller Teil

GC-Bestimmung der Isomerenverhältnisse: Dünnfilmkapillarsäule DEGS, 100 m, 0.3 mm ID, und gepackte Glassäule, 10% Silar 10 C, 1.8 m, 2 mm ID.

1. *6-Formylhexansäure-ethylester* (**5**): 42.00 g (300 mmol) 1-Ethoxy-1-cyclohepten (**4**) werden bei -40°C in 200 ml CH_2Cl_2 ozonisiert und das Ozonid durch Zutropfen einer Lösung von 76.60 g (300 mmol) Triphenylphosphoran in 200 ml CH_2Cl_2 bei 0°C reduziert. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in Hexan auf, wobei sich das gebildete Phosphanoxid nach längerem Abkühlen auf -20°C nahezu quantitativ abscheidet. Nach dem Filtrieren wird das Hexan abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 31.48 g (61%), Sdp. 55–56°C/0.01 Torr. – MS: $m/e = 172$ (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.59 H 9.40

2. (*Z*)-7-Alkensäure-ethylester **6a, b**: Zu den nach Methode 1 a) in Lit.⁶⁾ zubereiteten und auf -78°C abgekühlten Ylidlösungen **3a** bzw. **3b** (80 mmol) tropft man langsam 13.78 g (80 mmol) **5**. Nach 1 h Rühren läßt man das Gemisch auf Raumtemp. kommen und röhrt weitere 12 h. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Das Phosphanoxid wird abfiltriert, das Filtrat mit NaHSO_3 -Lösung, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Weiteres Phosphanoxid kann durch einfaches Kühlen zur Kristallisation gebracht und abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

(*Z*)-7-Dodecensäure-ethylester (**6a**): Ausb. 14.50 g (80%), Sdp. 105–106°C/0.4 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 5.90$ (q, $J = 6$ Hz, OCH_2). – MS: $m/e = 226$ (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (226.4) Ber. C 74.29 H 11.58 Gef. C 74.23 H 11.45

(*Z*)-7-Tetradecensäure-ethylester (**6b**): Ausb. 11.82 g (58%), Sdp. 108–110°C/0.01 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 5.85$ (q, $J = 6$ Hz, OCH_2). – MS: $m/e = 254$ (M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (254.4) Ber. C 75.54 H 11.89 Gef. C 75.42 H 11.94

3. (*Z*)-7-Alken-1-ole **7a, b**: Zu einer Suspension von 1.13 g (27.5 mmol) LiAlH_4 in absolut. Ether tropft man eine etherische Lösung von 50 mmol des entsprechenden Ethylesters **6a** bzw. **6b**, erhitzt anschließend 1 h unter Rückfluß und arbeitet die Reaktionslösung wie üblich auf.

(*Z*)-7-Dodecen-1-ol (**7a**): Ausb. 8.20 g (89%), Sdp. 74–76°C/0.01 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 6.45$ (t, $J = 6$ Hz, OCH_2). – MS: $m/e = 184$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ (184.3) Ber. C 78.19 H 13.17 Gef. C 78.31 H 13.11

(*Z*)-7-Tetradecen-1-ol (**7b**): Ausb. 8.06 g (76%), Sdp. 94–96°C/0.01 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 6.43$ (t, $J = 6$ Hz, OCH_2). – MS: $m/e = 212$ (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$ (212.2) Ber. C 79.89 H 13.30 Gef. C 79.99 H 13.41

4. (*Z*)-7-Alkenylacetate **8a, b**: 20 mmol **7a** bzw. **7b** werden in 10 ml Acetanhydrid/Pyridin (1:1) nach den üblichen Methoden acetyliert.

(*Z*)-7-Dodecenylacetat (**8a**): Ausb. 3.85 g (85%), Sdp. 91–93°C/0.01 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.89$ (s, COCH_3). – MS: $m/e = 226$ (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (226.4) Ber. C 74.29 H 11.58 Gef. C 74.34 H 11.41

(Z)-7-Tetradecenylacetat (**8b**): Ausb. 4.17 g (82%), Sdp. 102–104 °C/0.01 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.00 (s, COCH₃). — MS: *m/e* = 254 (M⁺).

C₁₆H₃₀O₂ (254.4) Ber. C 75.54 H 11.89 Gef. C 75.57 H 11.80

Literatur

- ¹⁾ XXIII. Mitteil.: *H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Platz, Th. Brosche und K. H. Koschatzky*, Tetrahedron Lett. **1979**, 497.
- ²⁾ *R. S. Berger*, Ann. Entomol. Soc. Am. **59**, 767 (1966).
- ³⁾ *M. N. Inscoe und M. Beroza*, in Pest Management with Insect Sex Attractants (*M. Beroza*, Herausg.), ACS Symp. Ser. **1976**, Nr. 23, S. 153.
- ⁴⁾ *O. Vostrowsky und H. J. Bestmann*, Mitt. Dtsch. Ges. Allgem. Angew. Entomol. **1**, 152 (1978).
- ⁵⁾ *O. Vostrowsky, H. J. Bestmann und E. Priesner*, Nachr. Chem. Techn. **21**, 497 (1973); *E. Priesner, M. Jacobson und H. J. Bestmann*, Z. Naturforsch., Teil C **30**, 283 (1975); *H. J. Bestmann*, Z. Angew. Entomol. **82**, 110 (1976); *E. Priesner, H. J. Bestmann, O. Vostrowsky und P. Rösel*, Z. Naturforsch., Teil C **32**, 979 (1977); *H. J. Bestmann, P. Rösel und O. Vostrowsky*, Liebigs Ann. Chem. **1979**, im Druck; *H. J. Bestmann, P. Rösel und O. Vostrowsky*, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).

[457/78]