

Synthese von optisch aktiven *Trogoderma*-Pheromonen durch Kolbe-Elektrolyse¹⁾

Uta Jensen und Hans-J. Schäfer *

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. Mai 1980

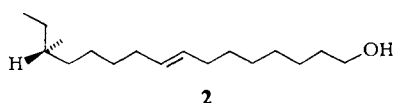
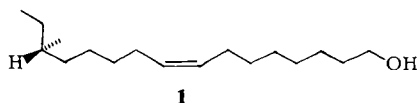
Die (*R*)-(-)-Enantiomeren des (*Z*)- (1) und (*E*)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ols (2) wurden durch Coelektrolyse von (*R*)-(-)-4-Methylhexansäure (7) mit 12-(Tetrahydro-2-pyran-2-yl-oxymethyl)-4-dodecinsäure (8) und nachfolgende Hydrierung synthetisiert. Die Säure 7 wird in hoher optischer Reinheit ausgehend von (*S*)-(-)-Citronellol (3) durch Reduktion der Alkoholfunktion zur Methylgruppe und anschließende ozonolytische Spaltung des (*R*)-(-)-2,6-Dimethyl-2-octens (4) gewonnen. Durch Alkylierung von 4-Pentinsäure (5) mit 1-Brom-7-(tetrahydro-2-pyran-2-yl-oxymethyl)heptan (6) läßt sich die Alkensäure 8 darstellen.

Synthesis of Optically Active *Trogoderma*-Pheromones by Kolbe-Electrolysis¹⁾

The (*R*)-(-)-enantiomers of (*Z*)- (1) and (*E*)-14-methyl-8-hexadecen-1-ol (2) have been synthesized by coelectrolysis of (*R*)-(-)-4-methylhexanoic acid (7) with 12-(tetrahydro-2-pyran-2-yl-oxymethyl)-4-dodecanoic acid (8) and its subsequent hydrogenation. The acid 7 was prepared in high optical purity from (*S*)-(-)-citronellol (3) by conversion of the hydroxyl group to a methyl substituent and subsequent cleavage of (*R*)-(-)-2,6-dimethyl-2-octene (4) with ozone. By alkylation of 4-pentynoic acid (5) with 1-bromo-7-(tetrahydro-2-pyran-2-yl-oxymethyl)heptane (6) the alkynoic acid 8 was synthesized.

Verschiedene Arten der Gattung *Trogoderma* (Coleoptera: Dermestidae) wie zum Beispiel der Khapra-Käfer sind gefährdete Vorratsschädlinge. Mit ihren Pheromonen wird versucht, wirksame Methoden der Bestandsaufnahme und Kontrolle zu entwickeln²⁾.

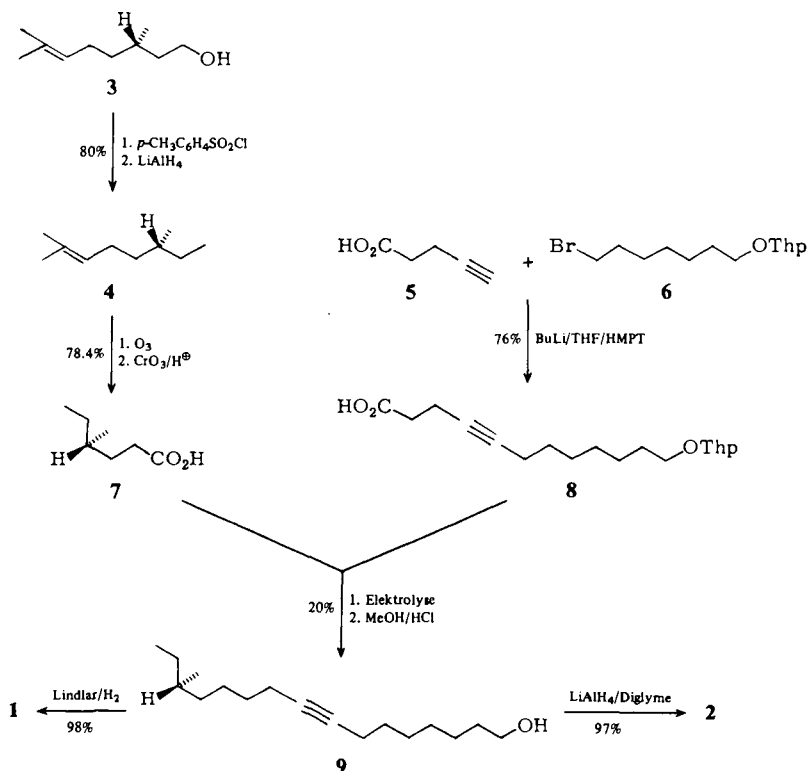
Die Pheromonkomponenten einiger dieser Spezies sind strukturell sehr ähnlich. So ist das 14-Methyl-8-hexadecenal als (*E*)-Isomeres in *Trogoderma glabrum*, als (*Z*)- in *T. inclusum* und *T. variabile* und als 92% (*Z*): 8% (*E*) in *T. granarium* (Khapra-Käfer) aktiv³⁾. Der Alkohol, 14-Methyl-8-hexadecen-1-ol, wurde aus den Weibchen von *T. glabrum* ((*E*)-Isomeres 2)^{2a)}, *T. inclusum*^{2b)} und *T. variabile*⁴⁾ ((*Z*)-Isomeres 1) isoliert. Die dritte aktive Komponente ist der 14-Methyl-8-hexadecensäure-methylester, der in *T. inclusum*^{2b)} ((*Z*)-Isomeres) und in *T. glabrum*^{2a)} ((*E*)-Isomeres) nachgewiesen werden konnte.



Die optisch aktiven (*R*)- und (*S*)-, (*E*)- und (*Z*)-14-Methyl-8-hexadecenale wurden kürzlich durch Rossi⁵⁾ und Mori⁶⁾ synthetisiert. Während bei *Trogoderma inclusum* die aktiven Komponenten die (*R*)-Konfiguration besitzen^{2b,6)}, wird über die biologische Wirksamkeit der beiden Konfigurationen bei *Trogoderma granarium* Widersprüchliches mitgeteilt^{7,8)}.

Im folgenden wird über eine Synthese berichtet, mit der die Schlüsselverbindung (*R*)-(-)-14-Methyl-8-hexadecin-1-ol (**9**) durch Kolbe-Elektrolyse dargestellt wird (Schema 1). Aus **9** sind mehrere *Trogoderma*-Pheromone durch Hydrierung der Dreifachbindung bzw. Oxidation der Alkoholfunktion zugänglich.

Schema 1



Als optisch aktive Ausgangsverbindung wurde käufliches (*S*)-(-)-Citronellol (**3**) mit einer optischen Reinheit von 84% gewählt. Das Tosylat von **3** läßt sich durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid mit 80% Ausbeute in das (*R*)-(-)-2,6-Dimethyl-2-octen (**4**) überführen. Durch ozonolytische Spaltung und anschließende oxidative Aufarbeitung mit Jones-Reagenz⁹ wird die (*R*)-(-)-4-Methylhexansäure (**7**) (84.8% optische Reinheit¹⁰) in 78% Ausbeute erhalten. Die bei der oxidativen Aufarbeitung in 4–7% entstehende 3-Methylpentansäure kann durch Spaltrohrdestillation von **7** abgetrennt werden, ihre Bildung konnte auch durch Verwendung von Chromtrioxid in Eisessig¹¹ bzw. Pyridiniumdichromat in Dimethylformamid¹² als Oxidationsmittel nicht unterdrückt werden. Die optisch aktive Säure **7** wird mit 12-(Tetrahydro-2-pyran-2-yl)oxy)-4-dodecansäure (**8**) im Verhältnis 1:1 an Platinelektroden bei der Stromdichte von 150–200 mA/cm² coelektrolysiert. **8** kann in sehr guter Ausbeute durch Alkylierung des Dianions der 4-Pentinsäure (**5**)¹³ mit dem Bromid **6**¹⁴ dargestellt werden.

Aus dem Elektrolyserohprodukt gewinnt man nach hydrolytischer Abspaltung des Tetrahydro-2-pyranylrestes und destillativer Abtrennung des symmetrischen Kolbe-Dimeren von **7** in 20% Ausbeute (*R*)-(-)-14-Methyl-8-hexadecin-1-ol (**9**). Aus **9** werden durch Hydrierung mit dem Lindlar-Katalysator¹⁵⁾ bzw. mit Lithiumaluminiumhydrid in Diglyme^{5b)} die Lockstoffe **1** mit $[\alpha]_D^{25} = -5.20$ ($c = 2.433$ in CHCl_3) bzw. **2** mit $[\alpha]_D^{20} = -5.12$ ($c = 2.716$ in CHCl_3) in 98 bzw. 97proz. Ausbeute synthetisiert. Die spektroskopischen Daten und die Drehwerte von **1**, **2** und **9** stimmen mit denen der synthetisierten bzw. isolierten Verbindungen überein^{2a, 2b, 5b, 6b)}.

Aus den Alkoholen **1** und **2** könnten durch Oxidation zum Aldehyd bzw. zum Ester nach bekannten Methoden^{12, 16)} weitere Pheromonkomponenten der Gattung *Trogo-derma* gewonnen werden.

Die hier vorgestellte konvergente Synthese von optisch aktivem **1** und **2** ist mit vier Reaktionsstufen und einer Gesamtausbeute von 12.3%, ausgehend von (*S*)-(-)-Citronellol, eine gute Alternative zu den bereits bekannten Darstellungen^{5b, 6b)}, deren Gesamtausbeuten zum Teil erheblich niedriger sind und die über doppelt so viele Stufen verlaufen.

Herrn Dr. H. Luftmann sind wir für die Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren besonders verbunden. Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e. V. danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Die Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium des Verbandes der Chemischen Industrie an U. Jensen gefördert.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer 421 der Firma Perkin-Elmer. – Massenspektren: GC/MS-System MAT 111 der Firma Varian. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Gerät HA 100, δ -Werte, Tetramethylsilan (TMS) innerer Standard. – Die gaschromatographischen Analysen wurden mit den Geräten Varian 1440 und 3700 auf folgenden GC-Säulen durchgeführt: Säule 1: 1.70 m Glassäule, 4% SE 52 auf Chromosorb W; Säule 2: 2.50 m Glassäule, 4% FFAP auf Chromosorb W; Säule 3: 50 m Pyrexglaskapillarsäule, 0.3% SE 52, \varnothing 0.25 mm; Säule 4: 50 m Weichglaskapillarsäule, Carbowax 20 M, \varnothing 0.25 mm. – Drehwerte: Polarimeter 241 der Firma Perkin-Elmer. – Ozonisator: Fischer Ozon-Generator Modell 502. – Präparative HPLC-Trennungen: 50-cm-Stahlsäule, Innendurchmesser 1.6 cm der Fa. Knauer, gefüllt mit Li-Chromosorb Si 60, Korngröße 7 μ (Fa. Merck).

Über die zur präparativen Elektrolyse verwendeten Zellen und Geräte siehe Lit.¹⁷⁾. Alle Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt und gegebenenfalls getrocknet. Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Laboratorium Beller in Göttingen und das analytische Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Münster aus.

(*R*)-(-)-2,6-Dimethyl-2-octen (**4**): Eine Lösung von 34.0 g (218 mmol) (*S*)-(-)-Citronellol (**3**) (Fluka), $[\alpha]_D^{20} = -4.67$ (unverd.), in 110 ml trockenem Pyridin wurde in einem Eis-Kochsalz-Bad auf -5°C abgekühlt. Zu dieser Mischung gab man in einer Portion 45.6 g (240 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid und ließ die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemp. rühren. Danach wurde sie mit 360 ml Eiswasser versetzt und 4mal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wusch man mit 2 N H_2SO_4 (3 \times 70 ml), verdünnter CuSO_4 -Lösung (2 \times 70 ml), 5proz. NaHCO_3 -Lösung (2 \times 50 ml) und mit Wasser. Nach der Trocknung der Etherphase über MgSO_4 und Abrotieren des Ethers wurde das Tosylat mit 150 ml trockenem Ether versetzt und zu einer Suspension von 11.4 g (300 mmol) LiAlH_4 in 300 ml trockenem Ether getropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluß gekocht. Dann hydrolysierte man unter Eiskühlung vorsichtig mit 15 ml

Wasser, gab dann 11.5 ml 2 N NaOH sowie weitere 15 ml Wasser und 100 ml Ether zu. Man filtrierte den Hydroxidniederschlag ab, wusch ihn noch fünfmal mit je 70 ml Ether, rotierte die vereinigten Etherphasen nach Trocknung über MgSO_4 ab und destillierte den Rückstand. Bei $128^\circ\text{C}/280$ Torr (Lit.¹⁸) Sdp. 162°C) gingen 24.4 g (80%) **4** über. GC-Analyse auf Säule **4** zeigte, daß **4** isomerenrein war. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9.33$ (unverd.) (Lit.¹⁸) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -9.33$ (unverd.), Lit.^{5b}) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -8.88$ (unverd.). $n_{\text{D}}^{25} = 1.4273$ (Lit.^{5b}) $n_{\text{D}}^{25} = 1.4272$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.12$ (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 2.01 (m, 2H, $\text{C}=\text{CHCH}_2$), 1.74 und 1.64 (je s, je 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$), 1.55–1.05 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 0.92 (m, 6H, CH_3). – IR (Film): 3060 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 2960, 2910, 2880, 2860 (CH_2), 1450 (CH_2), 1370 (CH_3), 825 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 730 cm^{-1} (CH_2). – MS (80 eV): $m/e = 140$ (20%, M^+), 111 (11, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 83 (17, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 69 (100, C_5H_9^+).

(*R*)-(-)-4-Methylhexansäure (**7**): 20.0 g (142.9 mmol) **4** wurden in 150 ml über KMnO_4 destilliertem Aceton bei -70°C mit 7.2 g (150 mmol) Ozon umgesetzt. Anschließend tropfte man zu dieser Lösung unter stetem Rühren bei 0°C 57 ml Jones-Reagenz⁹), bis die braune Farbe bestehen blieb. Die gesamte Mischung rührte man dann 1 h bei Raumtemp. Nach Abrotieren des Acetons wurde der Rückstand in Wasser gelöst, 6mal mit je 100 ml Ether extrahiert und die Etherphase mit 3 N NaOH (3×100 ml) ausgeschüttelt. Die basischen Extrakte säuerte man unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure auf pH 2 an, extrahierte die saure Phase mit Ether (6×100 ml), trocknete über MgSO_4 und rotierte den Ether ab. Das Rohprodukt wurde bei 18 Torr in einer Spaltrohrkolonne destilliert. Als Vorfraktion ging ein Gemisch aus **7** und 3-Methylpentansäure (GC/MS-Identifizierung)¹⁹ über, bei $112.5^\circ\text{C}/18$ Torr (Lit.¹⁰) $115 - 117^\circ\text{C}/17$ Torr) konnten dann 14.5 g (78.4%) reines **7** aufgefangen werden. $n_{\text{D}}^{25} = 1.4232$ (Lit.^{5b,10}) $n_{\text{D}}^{25} = 1.4232$). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -10.06$ (unverd.) (Lit.^{5b}) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -10.20$ (unverd.), Lit.¹⁰) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} \text{ max} = +11.87$ (unverd.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.88$ (s, 1H, CO_2H), 2.36 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 1.90–1.06 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 0.92 (m, 6H, CH_3). – IR (Film): 3300–2500 (OH), 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1450, 1405 (CH_2), 1370 (CH_3), 1275, 1210, 1100 ($\text{C}-\text{O}$), 930 cm^{-1} . – MS (80 eV): $m/e = 131$ (0.3%, $\text{M}^+ + 1$), 112 (4, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 101 (20, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 73 (76, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 71 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$).

12-(Tetrahydro-2-pyran-2-yl)-4-dodecensäure (**8**): Unter Argonatmosphäre wurden 4.90 g (50 mmol) 4-Pentensäure (**5**) in 100 ml absol. THF und 10 ml absol. HMPT gelöst und auf -40°C gekühlt. Zu der Lösung ließ man 70 ml 15proz. *n*-BuLi-Lösung in Hexan tropfen. Die vollständige Anionisierung der Säure durch *n*-BuLi wurde durch einige Körnchen Triphenylmethan als Indikator angezeigt (Farbumschlag: farblos nach rot). Anschließend wurden 13.95 g (50 mmol) 1-Brom-7-(tetrahydro-2-pyran-2-yl)heptan (**6**) in 20 ml absol. HMPT zu der Reaktionsmischung getropft und das Gemisch über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Danach goß man die Lösung in Eiswasser und wusch sie mit 2×50 ml Ether. Die wäßrige Phase wurde vorsichtig mit 10proz. Schwefelsäure angesäuert und sofort mit 5×100 ml Ether extrahiert. Nach Waschen der Etherphase mit 2×50 ml einer gesättigten NaCl-Lösung, Trocknen über MgSO_4 und Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man 13.65 g **8**, das nach der GC/MS-Analyse noch zu ca. 5% durch die Ausgangsverbindungen verunreinigt war. Das unumgesetzte Bromid **6** konnte durch Säulentrennung über 400 g Kieselgel mit dem Laufmittel CH_2Cl_2 : Aceton (v/v, 10:1) abgetrennt werden. Die 4-Pentensäure (**5**) wurde bei $30^\circ\text{C}/0.01$ Torr absublimiert, es verblieben 11.3 g (76.3%) **8**. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.04$ (s, 1H, CO_2H), 4.55 (m, 1H, $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$), 3.99–3.61 (m, 2H, CH_2O), 3.61–3.2 (m, 2H, OCH_2), 2.48 (m, 4H, $\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 2.12 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 1.9–1.3 (m, 16H, $-\text{[CH}_2\text{]}_5-$ und $-\text{[CH}_2\text{]}_3-$). – IR (Film): 3340–2500 (OH), 1725 sh, 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1430, 1345 (CH_2), 1130, 1110, 1070, 1015 ($\text{C}-\text{O}$), 730 cm^{-1} (CH_2). – MS (80 eV) Methylester: $m/e = 310$ (0.4%, M^+), 295 (0.3, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 279 (0.5, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 251 (0.4, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 111 (6, α -Bruch), 101 (16, $\text{C}_5\text{H}_9\text{OO}^+$), 85 (100, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+$). $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (296.4) Ber. C 68.89 H 9.52 Gef. C 68.80 H 9.39

(*R*)-(-)-14-Methyl-8-hexadecin-1-ol (**9**): Eine Lösung von 8.88 g (30 mmol) **8** und 3.9 g (30 mmol) **7** in 75 ml Methanol wurde zu 5% (3 mmol) mit Kaliumhydroxid neutralisiert und an Platinelektroden bei 150–200 mA/cm² elektrolysiert. Bei pH 7.5 wurde die Elektrolyse abgebrochen und das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand löste man in 100 ml Methanol, gab 5 ml konz. Salzsäure dazu und kochte ihn 6 h unter Rückfluß. Dann wurde das Lösungsmittel abrotiert, das Produktgemisch in Wasser aufgenommen und viermal mit je 70 ml Hexan ausgeschüttelt. In Hexan unlösliches, festes Produkt wurde abgenutscht und in Ether aufgenommen. Die organischen Phasen wurden mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengung der Hexanlösung wurde der Rückstand in einer Mikrosäulenchromatographie bei 0.1 Torr fraktioniert. Bis 25°C erhielt man als erste Fraktion 0.72 g (28%) (*R,R*)-3,8-Dimethyldecan, $[\alpha]_D^{20} = -14.42$ (unverd.), $\alpha = -10.97$ (unverd.), $d_4^{20} = 0.76$. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.5-1.02$ (m, 14H, CH₂ und CH), 0.88 (m, 12H, CH₃). – IR (Film): 2960, 2930, 2880, 2860, (CH₂, CH₃), 1455, 1450 sh (CH₂, CH₃), 1370 (CH₃), 765, 720 cm⁻¹ (CH₂). – MS (80 eV): $m/e = 170$ (0.8%, M⁺), 141 (10, M⁺ – C₂H₅), 113 (12, M⁺ – C₄H₉), 85 (52, C₆H₁₃⁺), 71 (63, C₅H₁₁⁺), 57 (100, C₄H₉⁺).

C₁₂H₂₆ (170.3) Ber. C 84.61 H 15.39 Gef. C 84.55 H 15.27

Zwischen 80 und 100°C gingen 0.37 g eines Gemisches der nicht weiter untersuchten Substanzen mit der vermuteten Konstitution HO[CH₂]₇C≡CCH₂CH₃ (M⁺ = 168) und HO[CH₂]₇C≡CCH=CH₂ (M⁺ = 166) über²⁰. Bei 127–133°C konnten 1.66 g (*R*)-(-)-14-Methyl-8-hexadecin-1-ol (**9**) gewonnen werden, das noch durch Spuren 12-Hydroxy-4-dodecensäure-methylester²¹) (identifiziert durch gaschromatographischen und massenspektrometrischen Vergleich mit authentischer Substanz) verunreinigt war. Diese Verunreinigung ließ sich durch HPLC-Trennung mit dem Laufmittel CH₂Cl₂: Aceton (v/v, 10:1) abtrennen, und man erhielt 1.53 g (20.2%) **9**: Sdp. 133°C/0.1 Torr (Lit.^{5b}) Sdp. 133°C/0.1 Torr). $[\alpha]_D^{20} = -5.13$ ($c = 2.92$ in MeOH) (Lit.^{5b}) $[\alpha]_D^{29} = -4.93$ ($c = 3.044$ in CHCl₃), Lit.^{6b}) $[\alpha]_D^{22} = -5.11$ ($c = 2.79$ in MeOH)). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.62$ (t, 2H, CH₂OH), 2.16 (m, 4H, CH₂C≡CCH₂), 1.95 (s, 1H, OH), 1.40 (m, 19H, CH₂, CH), 0.90 (m, 6H, CH₃). – IR (Film): 3300 (OH), 2930, 2860 (CH₂, CH₃), 1455 (CH₂, CH₃), 1370 (CH₃), 1050 (C–O), 760, 720 cm⁻¹ (CH₂). – MS (80 eV): $m/e = 252$ (1%, M⁺), 223 (1.6, M⁺ – C₂H₅), 205 (1, M⁺ – H₂O – C₂H₅), 95 (70, C₇H₁₁⁺), 81 (100, C₆H₉⁺), 67 (86, C₅H₇⁺), 55 (86, C₄H₇⁺).

C₁₇H₃₂O (252.4) Ber. C 80.89 H 12.78 Gef. C 80.82 H 12.74

Die etherlösliche Substanz wurde aus Ether/Petrolether umkristallisiert zu 1.61 g (32%) Docosa-8,14-diin-1,22-diol, Schmp. 67°C (Ether/Petrolether). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.65$ (t, 4H, CH₂OH), 2.16 (m, 8H, CH₂C≡), 1.7–1.28 (m, 26H, –[CH₂]₁₂– und OH). – IR (KBr): 3300 (OH), 2930, 2860 (CH₂), 1450 (CH₂), 1420 (OH), 1050, 1040, 1010 (C–O), 970, 920, 725 cm⁻¹ (CH₂). – MS (80 eV) als Disilylether: $m/e = 478$ (0.3%, M⁺).

C₂₂H₃₈O₂ (334.5) Ber. C 78.99 H 11.45 Gef. C 78.82 H 11.6

(*R*)-(-)-(*Z*)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol (**1**): 100 mg (0.397 mmol) **9** wurden mit 10 mg Lindlar-Katalysator (Merck) in 15 ml Heptan und 50 µl Chinolin bei 0°C und Normaldruck unter gaschromatographischer Produktkontrolle (Säule 3) 24 h hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators, Abziehen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation erhielt man bei einer Ofentemperatur von 110°C/0.01 Torr 99 mg (98%) **1** mit einem (*E*)-Anteil von weniger als 1% (Säule 3, nach Silylierung). Unumgesetzte Ausgangsverbindung war nicht mehr nachweisbar. $[\alpha]_D^{25} = -5.20$ ($c = 2.433$ in CHCl₃) (Lit.^{5b}) $[\alpha]_D^{25} = -5.27$ ($c = 4.738$ in CHCl₃), Lit.^{6b}) $[\alpha]_D^{20} = -5.43$ ($c = 2.20$ in CHCl₃)). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.36$ (m, 2H, CH=CH), 3.64 (t, 2H, CH₂OH), 2.03 (m, 4H, CH₂–CH₂), 1.93 (s, 1H, OH), 1.38 (m, 19H, CH₂, CH), 0.89 (m, 6H, CH₃). – IR (Film): 3320 (OH), 3010 (olefin. C–H), 2960 sh, 2930, 2870 sh, 2855 (CH₂, CH₃), 1455 (CH₂,

CH₃), 1370 (CH₃), 1050 (C–O), 720 cm⁻¹ (CH=CH, CH₂). – MS (80 eV): *m/e* = 254 (0.5%, M⁺), 236 (1, M⁺ – H₂O), 225 (1, M⁺ – C₂H₅), 95 (47), 83 (54), 82 (62), 81 (62), 70 (80, C₅H₁₀⁺), 67 (69, C₅H₇⁺), 55 (100, C₄H₇⁺).

(*R*)-(-)-(*E*)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol (2): Eine Lösung von 100 mg (0.397 mmol) **9** in 1 ml Diglyme wurde bei 10°C unter Argonatmosphäre zu einer Suspension von 150 mg (3.97 mmol) LiAlH₄ in 4 ml Diglyme getropft. Anschließend erwärmte man die Reaktionsmischung 72 h auf 140°C. Nach Abkühlung der Lösung auf 0°C wurde die Reaktionsmischung unter Argonatmosphäre mit 2 ml eisgekühltem entgastem Wasser hydrolysiert. Die wäßrige Mischung neutralisierte man mit verd. Salzsäure und extrahierte sie fünfmal mit je 20 ml Pentan. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei einer Ofentemperatur von 125°C/0.1 Torr erhielt man 97.8 mg (97%) **2** mit einem (*Z*)-Anteil von 2.0% (Säule 3, nach Silylierung), welches noch 2% der Ausgangsverbindung enthält. [α]_D²⁰ = -5.12 (*c* = 2.716 in CHCl₃) (Lit.^{5b}) [α]_D²⁵ = -5.45 (*c* = 2.858 in CHCl₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.40 (m, 2H, HC=CH), 3.64 (t, 2H, CH₂OH), 2.00 (m, 4H, CH₂≈CH₂), 1.88 (s, 1H, OH), 1.37 (m, 19H, –[CH₂]₉– und CH), 0.89 (m, 6H, CH₃). – IR (Film): 3320 (OH), 2960 sh, 2930, 2875 sh, 2860 (CH₂, CH₃), 1455 (CH₂, CH₃), 1370 (CH₃), 1050 (C–O), 960 (≈), 720 cm⁻¹ (CH₂). – MS (80 eV): *m/e* = 254 (1%, M⁺), 236 (2, M⁺ – H₂O), 225 (1, M⁺ – C₂H₅), 95 (48), 83 (61), 82 (56), 81 (67), 70 (90, C₅H₁₀⁺), 67 (70, C₅H₇⁺), 55 (100, C₄H₇⁺).

- ¹⁾ Pheromone, 6. Mittell.; 5. Mittell.: W. Seidel und H. J. Schäfer, Chem. Ber. **113**, 3898 (1980).
- ²⁾ ^{2a)} R. G. Yarger, R. M. Silverstein und W. E. Burkholder, J. Chem. Ecol. **1**, 323 (1975). – ^{2b)} J. O. Rodin, R. M. Silverstein, W. E. Burkholder und J. E. Gorman, Science **165**, 904 (1969). – ^{2c)} W. E. Burkholder, in T. Kono und S. Ishii (Hrsg.), Insect Pheromones and their Applications, S. 111 – 122, Japan, Plant Protection Association, Tokyo 1976. – ^{2d)} H. Z. Levinson und A. R. Levinson, in Chemical Ecology, F. J. Ritter (Hrsg.), S. 327, Elsevier, Amsterdam 1979. – ^{2e)} H. Z. Levinson und A. R. Levinson, Mitt. Dtsch. Ges. Allg. Angew. Ent. **1**, 158 (1978).
- ³⁾ ^{3a)} R. E. Greenblatt, W. E. Burkholder, J. H. Cross, R. F. Cassidy jr., R. M. Silverstein, A. R. Levinson und Z. H. Levinson, J. Chem. Ecol. **3**, 337 (1977). – ^{3b)} A. R. Levinson, H. Z. Levinson, H. Schwaiger, R. F. Cassidy jr. und R. M. Silverstein, ebenda **4**, 95 (1978).
- ⁴⁾ J. H. Cross, R. C. Byler, R. M. Silverstein, R. E. Greenblatt, J. E. Gorman und W. E. Burkholder, J. Chem. Ecol. **3**, 115 (1977).
- ⁵⁾ ^{5a)} R. Rossi und A. Carpita, Tetrahedron **33**, 2447 (1977). – ^{5b)} R. Rossi, P. A. Salvadori und A. Carpita, ebenda **35**, 2039 (1979).
- ⁶⁾ ^{6a)} K. Mori, Tetrahedron **30**, 3817 (1974). – ^{6b)} K. Mori, T. Suguro und M. Uchida, ebenda **34**, 3119 (1978).
- ⁷⁾ R. Rossi, P. A. Salvadori, A. Carpita und A. Niccoli, Naturwissenschaften **66**, 211 (1979).
- ⁸⁾ H. Z. Levinson und K. Mori, Naturwissenschaften **67**, 148 (1980).
- ⁹⁾ R. G. Curtis, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones und G. F. Woods, J. Chem. Soc. **1953**, 457.
- ¹⁰⁾ L. Lardicci und P. Pino, Gazz. Chim. Ital. **91**, 441 (1961).
- ¹¹⁾ G. Just, C. Luthe und H. Oh, Synth. Commun. **9**, (7), 613 (1979).
- ¹²⁾ E. J. Corey und G. Schmidt, Tetrahedron Lett. **1979**, 399.
- ¹³⁾ In 64proz. Ausbeute dargestellt aus 4-Pentin-1-ol: B. C. Holland und N. W. Gilman, Synth. Commun. **4** (4), 203 (1974); 4-Pentin-1-ol (Farchan) oder nach: Org. Synth. **33**, 68 (1953).
- ¹⁴⁾ K. Mori, Tetrahedron **30**, 3807 (1974).
- ¹⁵⁾ E. N. Marvell und T. Li, Synthesis **1973**, 457.
- ¹⁶⁾ E. J. Corey und J. W. Suggs, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.
- ¹⁷⁾ W. Seidel, J. Knolle und H. J. Schäfer, Chem. Ber. **110**, 3544 (1977).
- ¹⁸⁾ C. Carlini, D. Pini, O. Bonsignori und P. Neuenschwander, Gazz. Chim. Ital. **103**, 1297 (1973).
- ¹⁹⁾ Eight-Peak Index of Mass Spectra MSDC, AWRE, Aldermaston, Second Edition, UK 1974.
- ²⁰⁾ Diese Produkte entstehen durch Disproportionierung der Kolbe-Radikale, siehe auch F. Beck, Elektroorganische Chemie, S. 227, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974.
- ²¹⁾ Der Ester entsteht durch Methanolyse von **8** während der Elektrolyse.

[154/80]