

Pheromone XXXIV¹⁾**Synthese konjugiert-ungesättigter Lepidopterenpheromone und Analoga**

Hans Jürgen Bestmann*, Joachim Süß und Otto Vostrowsky

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

Eingegangen am 30. Januar 1981

Nach Art eines „Baukastensystems“ werden konjugiert-ungesättigte Alkadienylacetate, Alkadienole und Alkadienale, wie sie als Sexualpheromone weiblicher Schmetterlinge bekannt sind, mit unterschiedlichen Positionen und Geometrien der Doppelbindungen synthetisiert.

Pheromones XXXIV¹⁾. – Synthesis of Conjugated-Unsaturated Lepidoptera Pheromones and Analogues

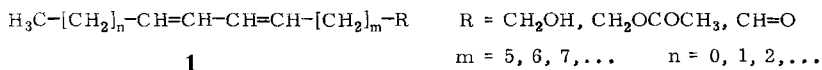
Conjugated-unsaturated alkadienyl acetates, alkadienols, and alkadienals – known as sex pheromones of female butterflies and moths – with varying positions and configurations of double bonds were synthesized using a “unitized construction principle”.

Unter den Sexuallockstoffen weiblicher Schmetterlinge (Lepidoptera) findet man eine große Anzahl konjugiert-ungesättigter Alkohole, Acetate und Aldehyde²⁾ mit unterschiedlichen Positionen und Geometrien der Doppelbindungen. So ist z. B. (7*E*,9*Z*)-7,9-Dodecadienylacetat (**22f**) das Sexualpheromon des weiblichen Traubenwicklers *Lobesia botrana*³⁾ und lockt Männchen von *Sterrrha biselata*⁴⁾. (8*E*,10*E*)-8,10-Dodecadien-1-ol (**47a**) wurde aus Weibchen des Apfelwicklers *Laspeyresia pomonella* isoliert⁵⁾ und wirkt attraktiv für Männchen von *Hedia nubiferana*⁶⁾ und *Eucosma nigromaculana*⁷⁾, während das isomere (8*Z*,10*E*)-8,10-Dodecadien-1-ol (**30a**) *Hedia ochroleucana*⁸⁾ anlockt. (8*E*,10*E*)-8,10-Dodecadienylacetat (**48a**) wirkt als Inhibitor bei der Pheromonrezeption von *L. pomonella*⁹⁾ und anlockend auf *H. nubiferana*¹⁰⁾ sowie *Laspeyresia-nigricana*-Männchen¹¹⁾. **48a** wurde in der Tortricide *Rhyacionia frustrana*¹²⁾ identifiziert und lockt außerdem *R. rigidana*¹³⁾. (*E*)-9,11-Dodecadienylacetat (**4a**) ist der Sexuallockstoff von *Diparopsis castanea*¹⁴⁾, (9*Z*,11*E*)-9,11-Tetradecadienylacetat (**29b**) eine Komponente des Sexualpheromonkomplexes von *Spodoptera littoralis*¹⁵⁾ und *S. litura*¹⁶⁾, (10*E*,12*Z*)-10,12-Hexadecadien-1-ol (**21c**, Bombykol) und (10*E*,12*Z*)-10,12-Hexadecadienal (**23**, Bombykal) sind Pheromonkomponenten des Seidenspinners *Bombyx mori*^{17,18)}, **23** lockt außerdem *Manduca sexta*¹⁹⁾. (10*E*,12*E*)-10,12-Hexadecadienal wirkt attraktiv für Männchen von *Earis insulana*²⁰⁾.

Zur Darstellung dieser Verbindungen sowie von Strukturabwandlungsprodukten, die alle dem allgemeinen Typ **1** angehören und die wir als Vergleichssubstanzen für die Identifizierung von Pheromonen, für Freilandversuche zur Entwicklung synthetischer

Liebigs Ann. Chem. 1981

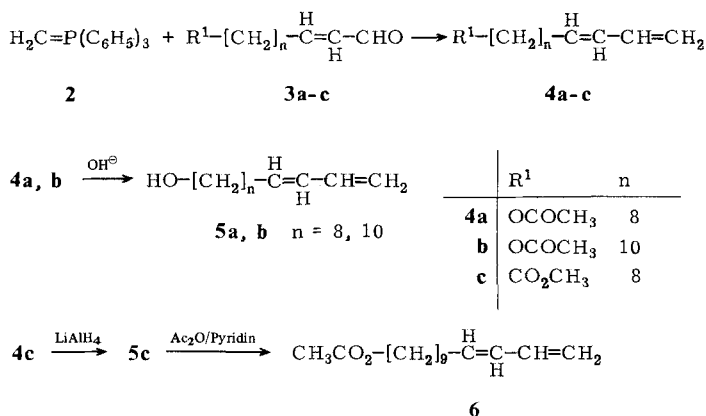
Insektenlockstoffe, als auch zur Bestimmung der elektrophysiologischen Wirksamkeit im Rahmen der Aufklärung des Pheromon-Rezeptionsmechanismus benötigen, wurden die im folgenden beschriebenen Synthesewege nach Art eines „Baukastensystems zur Pheromonsynthese“²¹⁾ ausgearbeitet. Die Herstellung der dafür verwendeten Synthesebausteine und Ausgangsverbindungen wurde bereits in einer früheren Arbeit dieser Reihe beschrieben²²⁾.



A. Alkadiene mit terminalem Doppelbindungssystem

Die Carbonylolefinierung von Methyltriphenylphosphoran (**2**) mit (*E*)-2-Alkenalen **3a–c**²²⁾ führt zu (*E*)-9,11-Dodecadienylacetat (**4a**)²³⁾ (Pheromon von *D. castaneae*)¹⁴⁾, (*E*)-11,13-Tetradecadienylacetat (**4b**) und (*E*)-10,12-Tridecadiensäure-methylester (**4c**). Die alkalische Hydrolyse der Acetate **4a** und **b** ergibt die Alkadienole **5a, b**, LiAlH₄-Reduktion von **4c** das Alkadienol **5c**, das durch Acetylierung in das (*E*)-10,12-Tridecadienylacetat (**6**) übergeführt wird (Schema 1).

Schema 1



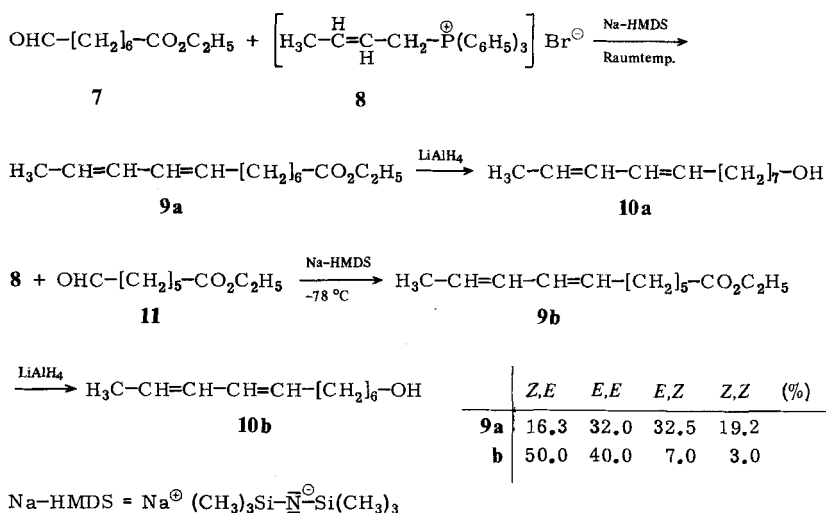
Die (*E*)-Isomerenanteile der (*E*)- α,β -ungesättigten Aldehyde **3a–c**²²⁾ liegen bei ca. 95% (¹H-NMR-Spektrum). Da bei der Wittig-Reaktion im allgemeinen keine Isomerisierung der Doppelbindung der Aldehydkomponente eintritt²⁴⁾, liegt die errechnete Isomerenreinheit der Endprodukte bei ca. 93% (*E*)-Anteil. Die Wittig-Olefinierung mit „vertauschten Reaktionspartnern“, also die Umsetzung von Allylidtriphenylphosphoranen mit ω -substituierten Alkanalen führt immer zu Isomergemischen mit einem *E/Z*-Verhältnis von ca. 1:1²⁵⁾. Die Isolierung der einzelnen Isomeren erfordert Trennmethode wie die Umsetzung mit Tetracyanethylen oder Cycloaddition von SO₂ und Thermolyse des resultierenden 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxids unter disrotatorischer Cycloreversion²⁵⁾ (zur gaschromatographischen Bestimmung der Isomerenverhältnisse vgl. Abschnitt E.).

B. (*E,Z*)-Alkadiene

Die Olefinierung des Aldehydesters **7**²¹⁾ mit dem aus dem Phosphoniumsalz **8** nach der Silazid-Methode²⁶⁾ freigesetzten Ylid bei Raumtemperatur ergibt den 8,10-Dodecadiensäure-ethylester **9a**, der anschließend zum Alkohol **10a** reduziert wird (Schema 2). Das in Tabelle 1 dargestellte Produkt-Isomeren-Verhältnis ergibt dabei eine ca. 50proz. Inversion der ursprünglichen *trans*-Doppelbindung^{24,27)} in C-10-Position und steht damit im Gegensatz zu früheren Befunden^{28,29)}.

Die Reaktion des zu **8** korrespondierenden Ylids mit dem Aldehyd **11**²¹⁾ bei -78°C führt mit geringeren Ausbeuten zum 7,9-Undecadiensäure-ethylester **9b**. Bei dieser Temperatur bleibt jedoch die (*E*)-Konfiguration der Phosphorankomponente zu 90% im Endprodukt bestehen (Schema 2 und Tab. 1 im Abschnitt E).

Schema 2

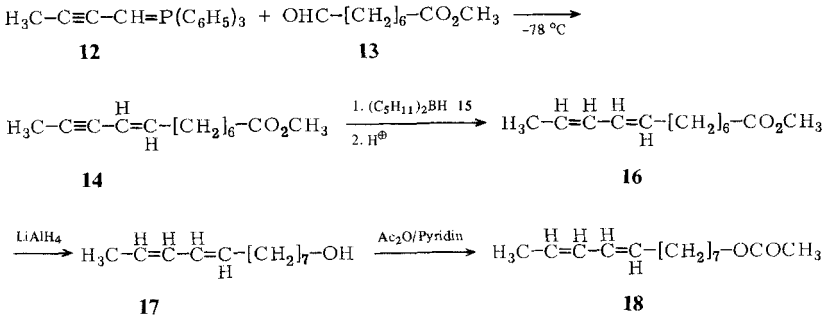


Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung konjugierter (*E,Z*)-Alkadiene bietet die Synthese von Alkeninen **14** mit anschließender partieller Hydrierung der Dreifachbindung. Das 2-Butinylphosphoran **12** wird mit 7-Formylheptansäure-methylester **13**²¹⁾ nach der Silazidmethode²⁶⁾ olefiniert. Der resultierende Alkeninester **14** kann mit Disämylboran³⁰⁾ (**15**) partiell zu (*8E,10Z*)-8,10-Dodecadiensäure-methylester (**16**) hydriert werden, bei dessen Reduktion der korrespondierende Alkohol **17** und durch anschließende Acetylierung das (*8E,10Z*)-8,10-Dodecadienylacetat (**18**) entsteht (Schema 3, Isomerenverhältnisse Tab. 1).

Da, wie gaschromatographisch bewiesen, im Ester **16** und im Acetat **18** die Doppelbindung in 8-Position zu 97% (*E*)-Konfiguration besitzt, darf man annehmen, daß Propargylylide wie **12** eine weitgehende (*E*)-Stereoselektivität bei der Wittig-Reaktion bewirken³¹⁾. Dies steht in bester Übereinstimmung mit dem von uns diskutierten Mechanismus der Wittig-Reaktion. Die (*E*)-Stereoselektivität wird durch Mesomerie und

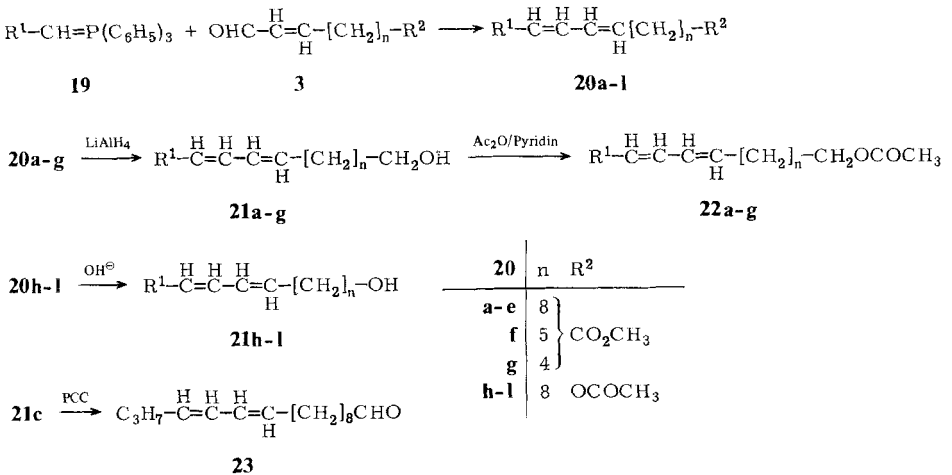
den $-I$ -Effekt der Propargylgruppe beim Durchlaufen der E1CB-Zwischenstufe während der Olefinbildung ausgelöst^{32,33,34}.

Schema 3



Eine dritte Aufbaumethode für (*E,Z*)-Alkadiene mittels Wittig-Reaktion besteht in der Kondensation von (*E*)-2-Alkenalen²² mit Alkyldenphosphoranen (Schema 4). So führt die Umsetzung der ω -substituierten (*E*)-2-Alkenale **3a, c–e** mit Alkyldientriphenylphosphoranen **19a–f** unter (*Z*)-stereoselektiven Reaktionsbedingungen²⁶ zu

Schema 4



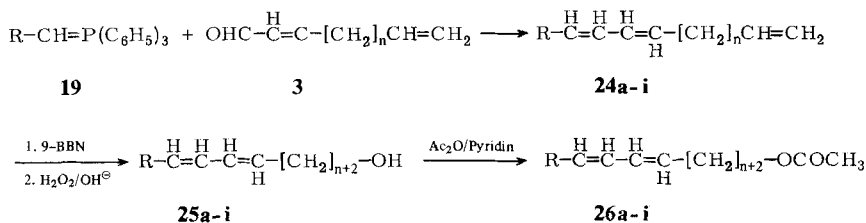
PCC = Pyridinium-chlorochromat

20–22	R ¹	20–22	R ¹
a	CH ₃	g	C ₇ H ₁₅
b	C ₂ H ₅	h	CH ₃
c	C ₃ H ₇	i	C ₂ H ₅
d	C ₄ H ₉	j	C ₃ H ₇
e	C ₅ H ₁₁	k	C ₄ H ₉
f	C ₂ H ₅	l	C ₅ H ₁₁

den Alkadiensäure-methylestern **20a–g** bzw. den (9*E*,11*Z*)-9,11-Alkadienylacetaten **20h–l**³⁵). Die LiAlH₄-Reduktion der Ester **20a–g** ergibt die korrespondierenden Alkohole **21a–g** und deren Acetylierung die Alkadienylacetate **22a–g**. Durch Verseifung der Acetate **20h–l** erhält man die entsprechenden Alkadienole **21h–l**³⁵ (Isomerenverhältnisse Tab. 1). Das nach Schema 4 dargestellte (7*E*,9*Z*)-7,9-Dodecadienylacetat (**22f**), der Sexuallockstoff des europäischen Traubenwicklers *Lobesia botrana* (Tortricidae) besitzt im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Synthesen^{3,36} einen höheren (*E,Z*)-Isomerenanteil (siehe Tab. 1). (10*E*,12*Z*)-10,12-Hexadecadienol (**21c**) und (10*E*,12*Z*)-10,12-Hexadecadienol (**23**) sind die Pheromonkomponenten des Seidenspinners *Bombyx mori*¹⁸).

Die Darstellung konjugierter Systeme mit (8*E*,10*Z*)- und (11*E*,13*Z*)-Konfiguration erfolgt über die terminal-ungesättigten (8*E*,10*Z*)-1,8,10- und (11*E*,13*Z*)-1,11,13-Alkatriene **24a–i** analog dem von uns entwickelten „Alkadienweg“²¹) zur Pheromonsynthese. **24a–i** erhalten wir durch (*Z*)-stereoselektive Carbonylolefinierung²⁶) von (*E*)-2,9-Decadienal (**3f**)²²) bzw. (*E*)-2,12-Tridecadienal (**3g**)²²) mit Alkylidenphosphoranen **19**. Hydroborierung und Oxidation der Reaktionsprodukte mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) und Wasserstoffperoxid liefert die (8*E*,10*Z*)- und (11*E*,13*Z*)-Alkadienole **25a–i**, die zu den Acetaten **26a–i** acetyliert werden³⁷) (Schema 5; das gaschromatographisch bestimmte Isomerenverhältnis der Verbindungen **24** und **26** zeigt Tab. 1).

Schema 5

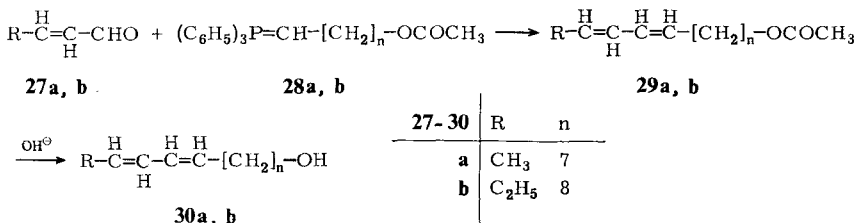


24-26	R	n	24-26	24-26	R	n	24-26
a	CH ₃	5	a	f	CH ₃	8	f
b	C ₂ H ₅	5	b	g	C ₂ H ₅	8	g
c	C ₃ H ₇	5	c	h	C ₃ H ₇	8	h
d	C ₄ H ₉	5	d	i	C ₄ H ₉	8	i
e	C ₅ H ₁₁	5	e				

Unter den Sexualpheromonen von Schmetterlingen (Lepidoptera) befinden sich auch Alkadienderivate mit (*Z,E*)-Geometrie, also mit „umgekehrter“ Konfiguration als in den obigen Fällen. So ist z. B. (9*Z*,11*E*)-Tetradecadienylacetat (**29b**) der Sexuallockstoff von Spodoptera-Arten^{15,16}). Ihre Darstellung gelingt durch (*Z*)-stereoselektive Wittig-Reaktion von (*E*)-2-Alkenalen **27a, b** und den ω-substituierten Phosphoranen **28a, b**²²), die man aus den entsprechenden Phosphoniumsalzen mittels Natrium-Silazid erhält. Da das dabei freiwerdende Silazan die Estergruppe teilweise spaltet, müssen die

Rohprodukte **29** nachacetyliert werden. Die beiden resultierenden Acetate **29a, b** lassen sich wiederum leicht zu den Alkadienolen **30a, b** verseifen³⁷⁾ (Schema 6, Isomerenanteile in Tab. 1).

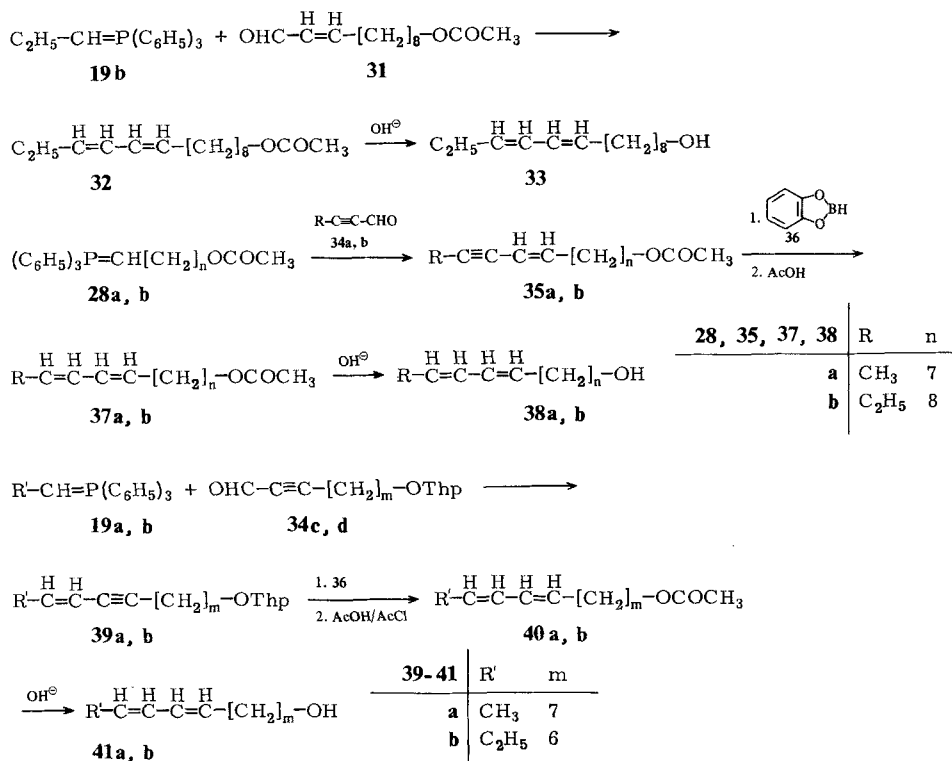
Schema 6



C. (Z,Z)-Alkadiene

Zum Aufbau konjugiert-ungesättigter Verbindungen mit (Z,Z)-Konfiguration bietet sich wiederum die (Z)-selektive Carbonylolefinierung²⁶⁾ an. Da bei der Umsetzung von 2-Alkenylden- bzw. 2-Alkinyldenphosphoranen²²⁾ die (Z)-Stereoselektivität dieser Reaktion verloren geht bzw. sich in (E)-Stereoselektivität umwandelt, muß die Darstel-

Schema 7



lung der gesuchten Verbindungen durch Olefinierung von Alkyliidenphosphoranen mit (*Z*)-2-Alkenalen oder 2-Alkinalen²²⁾ erfolgen. Die aus letzteren entstehenden Alkenine können anschließend partiell zu den entsprechenden (*Z,Z*)-Alkadienen hydriert werden.

Zunächst wird 10-Formyl-(*Z*)-9-decenylacetat (**31**)²²⁾ mit Propyliidenphosphoran **19b** zu (*9Z,11Z*)-Tetradecadienylacetat (**32**) olefiniert, das sich zum Alkadienol **33** verseifen läßt (Schema 7 und Tab. 1).

Weiterhin gelingt die Darstellung der (*Z,Z*)-Pheromonanaloga durch Umsetzung der Alkinale **34a, b**²²⁾ mit den Acetoxyalkyliidenphosphoranen **28a, b** bzw. der ω -(Tetrahydro-2-pyranlyoxy)-2-alkinalen **34c, d**²²⁾ mit den Alkyliidenphosphoranen **19a, b**. Die erste Methode ergibt die Alkeninylacetate **35a, b**, letztere die Alkeninyl(tetrahydropyranly)ether **39a, b**. Die partielle Hydrierung der vier Alkenine **35a, b** und **39a, b** mit Catecholboran³⁸⁾ (**36**) führt zu den Alkadienylacetaten **37a, b** bzw. zu den entsprechenden Thp-Ethern, die ohne Isolierung mit Eisessig/Acetylchlorid in die Alkadienylacetate **40a, b** verwandelt werden (Schema 7, Isomerenverhältnisse Tab. 1). Die alkalische Hydrolyse von **37a, b** und **40a, b** ergibt die (*Z,Z*)-Alkadienole **38a, b** und **41a, b**²³⁾. **39a** wird zusätzlich mit Disiamylboran³⁰⁾ partiell hydriert, wobei jedoch keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich der Isomerenverteilung festgestellt werden konnten (Tab. 1).

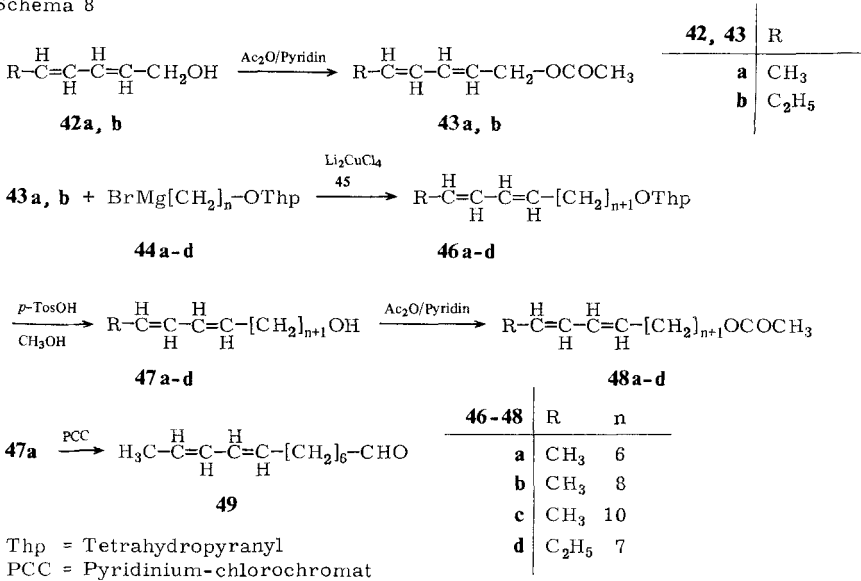
Die Vergleiche der Isomerenverhältnisse in Tabelle 1 zeigen, daß die (*Z*)-Olefinierung von Yliden mit (*Z*)-2-Alkenalen mit 88% den höchsten (*Z,Z*)-Anteil ergab und damit die Selektivität um durchschnittlich 10% höher lag als beim Syntheseweg über die Alkeninderivate.

D. (*E,E*)-Alkadiene

Trotz zahlreicher Anstrengungen gelang es bisher nicht, konjugierte (*E,E*)-Alkadiene vom Typ **1** mittels Wittig-Reaktion darzustellen³⁹⁾. Alle Versuche zum Aufbau von (*8E,10E*)-8,10-Dodecadienol (**47a**), dem Sexuallockstoff des Apfelwicklers *Laspeyresia pomonella*⁵⁾, unter Verwendung der Carbonylolefinierung führten zu Isomergemischen, in denen nur mittels Iod/UV-Licht³⁹⁾ oder Thiophenol³⁹⁾ die (*E,E*)-Komponente auf etwa 60% angereichert werden konnte. Als zweite Hauptkomponente entsteht bei dieser Isomerisierung zu 22% das (*8E,10Z*)-Isomere **17**. (*E,E*)-Alkadiene des Typs **1** sind auch nicht durch partielle Hydrierung konjugierter Alkadiene mit Natrium in flüsigem Ammoniak zugänglich^{40, 41)}.

Die Methode der Alkylierung von Allylacetaten mit Grignardverbindungen unter Kupferkatalyse⁴²⁾ ermöglichte uns die Darstellung von (*E,E*)-Alkadienolen **47** unter Verwendung eines Synthesebausteines, bei dem bereits die (*E,E*)-Geometrie vorgegeben ist. Es werden (*2E,4E*)-Alkadienole **42a, b** zu den entsprechenden Acetaten **43a, b** umgesetzt, die nach der Kupplung mit den Alkylmagnesiumbromiden **44a – d** in Gegenwart katalytischer Mengen Dilithium-tetrachlorocuprat (**45**) die (*E,E*)-Alkadienyl(tetrahydropyranly)ether **46a – d** ergeben. Hydrolyse liefert die Alkadienole **47a – d**, anschließende Acetylierung die (*E,E*)-Alkadienylacetate **48a – d**. Die Oxidation von (*8E,10E*)-8,10-Dodecadienol (**47a**) mit Pyridinium-chlorochromat führt außerdem zu (*8E,10E*)-8,10-Dodecadienal (**49**) (Schema 8, Isomerenverhältnisse in Tab. 1).

Schema 8



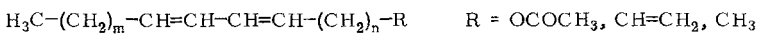
Samain et al.⁴³⁾ studierten am Beispiel der vier isomeren 2,4-Heptadienylacetate die Stereochemie dieser Reaktion und fanden, daß nur die Kupplung zum (*E,E*)-Isomeren unter Retention der Doppelbindungsgeometrien verläuft. Infolgedessen ist der vorgestellte Syntheseweg nur für die Darstellung konjugiert-ungesättigter Alkadiene mit (*E,E*)-Konfiguration geeignet.

(*8E,10E*)-8,10-Dodecadien-1-ol (**47a**, *Codlemone*⁵⁾, der Sexuallockstoff des weltweiten Apfelschädling *Laspeyresia pomonella*⁵⁾, das unter ähnlichen Bedingungen von *Descoins* et al.⁴⁴⁾ synthetisiert wurde, kann auf diesem Wege sehr rein und billig dargestellt werden, da mit Sorbinol (**42a**), dem Reduktionsprodukt der Sorbinsäure, ein großtechnisch zugänglicher Ausgangsstoff zur Verfügung steht. *Codlemone* (**47a**) selbst ist fest (Schmp. = 29.5°C) und kann durch Tieftemperatur-Umkristallisation aus Pentan bei -5°C bis zu einem Reinheitsgrad von 99.5% gereinigt werden.

E. Gaschromatographische Isomerenbestimmung

Zur Untersuchung des stereochemischen Ablaufs der verwendeten Synthesemethoden und zur Kenntnis der Isomerenreinheit der Syntheseprodukte wurden die dargestellten Verbindungen, sofern möglich, gaschromatographisch getrennt und die Signalflächen und damit das Isomerenverhältnis durch Auswiegen bestimmt.

Versuche, die Alkadienderivate mittels gepackter Glassäulen (Dexsil 300 oder Silar 10C als stationäre Phasen) zu trennen, schlugen fehl. Eine Trennung deutete sich nur an, wenn im Endalkylteil von Verbindungen der allgemeinen Formel **50** $m \geq 3$ ($n > m$) war.



Im allgemeinen gelang bei den Alkadiensäureestern, Alkadienylacetaten und Alkatrienen eine genügend gute Trennung bei Verwendung 100 m langer Stahldünnschichtkapillaren mit DEGS bzw. Apiezon L als stationäre Phasen. Die Reihenfolge der Elution der vier möglichen Isomeren von Verbindungen des Typs **50** war abhängig von deren Struktur, insbesondere der Koeffizienten m und n der Methylengruppen. Eigene Untersuchungen sowie Ergebnisse von *Koster*⁴⁵⁾ und *Warthen*⁴⁶⁾ ergaben für verschieden substituierte Alkadienylacetate bzw. Polyene wie **50** mit der DEGS- bzw. Apiezon-Säule folgendes allgemeines Retentionsverhalten: Bei $m = 0$, $n > 1$ wird (*Z,E*) vor (*E,E*), (*E,Z*) und (*Z,Z*) eluiert; bei $m \geq 1$, $n > m$ erscheint (*Z,E*) vor (*E,Z*), (*Z,Z*) und (*E,E*).

Wie zu erwarten, besitzen die konjugierten Alkadiene aufgrund ihrer polaren Strukturen unter gleichen GC-Bedingungen längere Retentionszeiten als nicht-konjugierte Diene (z. B. 9,11- und 9,12-Tetradecadienylacetat). Außerdem finden wir, daß Alkadienylacetate gleicher Kettenlänge mit $m = 0$ (Endalkylteil) deutlich größere Retentionszeiten besitzen als solche mit $m > 0$.

Terminal-ungesättigte Alkadiene konnten auf keiner zur Verfügung stehenden GC-Säule in die Isomeren getrennt werden. Erst in jüngster Zeit gelang erstmals *Lester*⁴⁷⁾ die Trennung endständig-ungesättigter Alkadienylacetate auf gepackten Säulen unter Verwendung smektischer Flüssigkristalle wie Diethyl-4,4'-azoxycinnamat als stationäre Phasen.

Tab. 1. Gaschromatographisch bestimmte Isomerenverteilung der dargestellten Alkatriene, Alkadiensäureester und Alkadienylacetate

Nr.	% <i>Z,E</i>	<i>E,Z</i>	<i>Z,Z</i>	<i>E,E</i>
<i>(E,Z)</i> -Alkatriene ^{a)}				
24a	—	93.0	2.5	4.5
24b	—	92.0	3.0	5.0
24c	—	92.5	3.0	4.5
24d	—	93.5	2.5	4.0
24e	—	93.5	2.0	4.5
24f		(keine Trennung)		
24g	1.0	86.5	5.0	7.5
24h	0.5	87.0	4.5	8.0
24i	—	88.0	4.0	8.0
<i>(E,Z)</i> -Alkadiensäureester ^{b)}				
9a	16.3	32.5	19.2	32.0
9b	50.0	7.0	3.0	40.0
20g	—	93.0	3.0	4.0
20f	—	92.5	1.5	6.0
16	2.0	91.0	1.0	6.0
20a	1.0	83.0	—	16.0
20b	—	88.1	7.4	4.4
20c	—	92.6	4.3	3.0
20d	—	94.1	3.9	1.8
20e	—	88.0	5.0	7.0

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	% <i>Z,E</i>	<i>E,Z</i>	<i>Z,Z</i>	<i>E,E</i>
(E,Z/ <i>Z,E</i>)-Alkadienylacetate ^{b)}				
22g	—	90.5	3.0	6.5
22f	—	92.0	2.0	6.0
18 ^{c)}	2.0	91.0	1.0	6.0
26a ^{d)}	1.0	85.0	—	14.0
26b	1.0	88.0	4.0	7.0
26c	0.5	86.0	4.5	9.0
26d	0.5	87.0	4.5	8.0
26e	—	89.0	4.0	7.0
29a	85.0	2.0	—	13.0
20h	1.0	83.0	1.0	15.0
20i	1.0	87.0	7.0	5.0
20j	0.8	94.0	3.2	1.9
20k	—	91.6	4.7	3.6
20l	—	90.0	4.0	6.0
29b	84.0	2.0	4.0	10.0
22a	1.0	83.0	—	16.0
22b				
22c				
22d				
22e	—	87.0	5.0	8.0
26f	1.0	80.0	—	19.0
26g	1.0	84.0	6.5	8.5
26h	1.0	86.5	5.0	7.5
26i	—	86.0	5.0	9.0
(Z,Z)-Alkadienylacetate ^{b)}				
40b	8.5	5.0	85.0	1.5
37a ^{e)}	7.0	12.5	75.0	5.5
40a ^{f)}	17.0	2.0	76.0	5.0
32	3.0	8.0	88.0	1.0
37b	8.5	13.0	77.0	1.5
(E,E)-Alkadienylacetate ^{b)}				
47a	1.0	4.0	—	95.0
47d	1.0	1.0	—	98.0
47b	3.0	7.0	—	90.0
47c	3.0	8.0	—	89.0

a) Apiezon L. — b) DEGS. — c) Partielle Hydrierung mit Disiamylboran (Schema 3). — d) Alkatrienweg (Schema 5). — e) Alkinal + ω -substituiertes Alkylidenphosphoran. — f) Alkylidenphosphoran + ω -substituiertes 2-Alkinal.

F. Elektrophysiologische Wirksamkeit

Die Transduktion eines Duftreizes in die nervöse Erregung einer Riechsinneszelle findet an spezifischen Rezeptorregionen statt, die Teile der Dendritenmembran sind und für die Spezifität der Sinneszelle verantwortlich sind. Beziehungen zwischen der chemischen Struktur von Duftstoffen, in unserem Fall Pheromone und Pheromonanaloge, sollen nun Hinweise auf den Mechanismus dieses Transduktionsprozesses liefern (vgl. Lit.^{48–51}).

Zu diesem Zweck wurden die meisten der dargestellten Verbindungen, die Homologe oder Derivate des Bombykols (**21c**) oder Bombykals (**23**) darstellen, von Prof. Dr. K. E. Kaißling (MPI Verhaltensphysiologie, Seewiesen BRD) in Form von Elektroantennogrammen (EAG)⁵² und Ableitung einzelner Sinneszellen von Antennen männlicher Seidenspinner *Bombyx mori* L. untersucht. Über die Ergebnisse dieser Messungen werden wir gemeinsam an anderer Stelle berichten⁵³; hier sei nur vorgehend erwähnt, daß nicht nur die Reizstärke selbst (bestimmt als Größe der Amplitude der Summe der Rezeptorpotentiale), sondern auch einzelne Antwortparameter wie die Abklingdauer der Reizkurven oder das gesamte Erscheinungsbild (glatter und fluktuierender Antworttyp)⁵⁴ strukturabhängige Beziehungen zu den Reizmolekülen erkennen ließen.

Wir danken dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern JNM-C-60HL und JNM-PMX60 der Fa. Jeol (Tokyo) aufgenommen, TMS als innerer Standard. – Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Photometer AccuLab 3 (Beckman); Flüssigkeiten als Filme, Feststoffe als KBr-Preßlinge. – Die Massenspektren sind mit dem Massenspektrometer Varian MAT CH-4B bzw. der GC-MS-Kombination 3200E (Finnigan) aufgenommen worden.

Die gaschromatographische Trennung erfolgte mit dem Fraktometer Perkin-Elmer 990, Stahl-dünnschichtkapillaren DEGS und Apiezon L, 100 m × 0.3 mm ID, Split, 1.5 ml N₂/min, FID.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen und Synthesebausteine ist in vielen Fällen literaturbekannt bzw. wurde in einer vorhergehenden Arbeit dieser Serie zusammenfassend referiert²².

*Carbonylolefinierung nach der Silazid-Methode*²⁶. – *Darstellung von 4a–c, 9a, b, 14, 20a–1, 24a–i, 29a, b, 32, 35a, b und 39a, b*: Unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß werden nach Vorschrift 4. in Lit.²⁶ zu einer Lösung von 20.0 mmol Phosphoniumsalz in 20 ml absol. THF 3.66 g (20.0 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 30 ml THF zugegeben und das entstandene Ylid bei –78 °C mit 20.0 mmol des entsprechenden Aldehyds, gelöst in 20 ml wasserfreiem THF, olefiniert. Die Syntheseprodukte werden nach Lit.²⁶ aufgearbeitet und i. Vak. fraktioniert (Ausb., physikalische Konstanten und spektroskopische Daten vgl. Tab. 2).

Hydrolyse von Acetaten. – *Synthesen der Alkadienole 5a, b, 21h–1, 30a, b, 33, 38a, b und 41a, b*: 1.68 g (30.0 mmol) festes KOH, 10 ml Wasser und 20 ml Ethanol werden mit 15 mmol des entsprechenden Acetats versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend im Rotationsverdampfer eingeeengt, mit Ether aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und die etherische Lösung mit MgSO₄ getrocknet. Die Alkohole werden nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert (Analysen siehe Tab. 2).

LiAlH₄-Reduktion zur Darstellung der Alkohole 5c, 10a, b, 17 und 21a – g: In 100 ml wasserfreiem Ether werden 3.98 g (105 mmol) LiAlH₄ vorgelegt. Unter Rühren wird vorsichtig eine Lösung von 200 mmol des entsprechenden Carbonsäureesters in 50 ml absol. Ether zutropft und die Reaktionslösung nach bekannten Methoden aufgearbeitet (experimentelle Daten siehe Tab. 2).

Acetylierung von Alkadienolen zu 6, 18, 22a – g, 26a – i und 48a – d: 100 mmol Alkadienol werden mit 10.20 g (100 mmol) Acetanhydrid und 9.49 g (120 mmol) wasserfreiem Pyridin nach literaturbekannter Methode acetyliert (Ausb. und Analysendaten siehe Tab. 2).

Partielle Hydrierung von Alkeninen mit Disiamylboran³⁰ (16 und 40b): Unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß tropft man bei – 5 °C 15 ml (15 mmol) 1 M Boran-THF-Komplex in THF (EGA-Chemie) zu 2.10 g (30.0 mmol) 2-Methyl-2-buten in 20 ml THF. Die Mischung wird 2 h bei – 5 °C gerührt und dann sofort zu einer Lösung von 10 mmol Alkenin in 20 ml THF bei gleicher Temp. zutropft. Nach 4 h Rühren bei – 5 °C gibt man 3.50 ml Eisessig zu und erwärmt 5 h auf 60 °C. Zur Oxidation werden ausschließlich bei 30 °C 13 ml 6 N NaOH und 3.50 ml H₂O₂ (30%) zutropft. Nach 30 min wird das THF entfernt, der Rückstand mit Ether extrahiert, die Etherphase neutral gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Aus der eingedampften Lösung erhält man die Reduktionsprodukte durch fraktionierte Destillation (Tab. 2).

Partielle Hydrierung von Alkeninen mit Catecholboran³⁸ zu 37a, b und 40a, b: 20 mmol Alkenin **35** bzw. **39** und 25 mmol Catecholboran (**36**) werden unter Feuchtigkeitsausschluß und N₂-Atmosphäre 10 h bei 70 °C gerührt. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch mit 12.5 ml Eisessig (im Fall der Tetrahydropyranylether **39** mit zusätzlich 6.00 g Acetylchlorid), rührt 2 h bei 100 °C, gießt das Gemisch auf Eis/Wasser und extrahiert dieses mit Hexan. Die organische Phase wird mit eiskalter 1 N NaOH gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Vor der Destillation des Alkadienderivates erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60; Hexan: Ether = 6:1) der Reaktionsprodukte (physikalische Konstanten und Analysendaten siehe Tab. 2).

Hydroborierung/Oxidation terminaler Doppelbindungen. – Darstellung von 25a – i: 100 mmol Alkatrien **24a – i** in 20 ml absol. THF (N₂-Atmosphäre) werden langsam mit einer Lösung von 11 mmol 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in 20 ml wasserfreiem THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit 3 ml Eisessig verdünnt und 5 h auf 60 °C erhitzt. Danach gibt man 8.50 ml 6 N NaOH sowie 2.5 ml H₂O₂ (30%) tropfenweise zu, so daß die Temp. der Mischung 30 – 35 °C beträgt. Nach weiteren 30 min arbeitet man wie bei **16** und **40b** auf (experimentelle Daten vgl. Tab. 2).

Alkylierung von Alkadienylacetaten zu (E,E)-Alkadienen 46a – d: Aus 4.38 g (0.18 mol) Magnesium in 100 ml absol. THF werden nach Zugabe von 0.15 mol Alkylbromid in 50 ml THF die entsprechenden Grignardverbindungen dargestellt. Diese tropft man innerhalb von 1 h unter Stickstoffschutz bei – 20 °C zu einer Lösung von 0.10 mol (2E,4E)-2,4-Alkadienylacetat **43a, b** und 0.88 g (4.00 mmol) Dilithium-tetrachlorocuprat (**45**)⁵⁵ in 110 ml absol. THF. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 h bei 0 °C gerührt, mit 100 ml 20proz. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand wird destilliert. Im Fall der 1-(Tetrahydro-2-pyranloxy)alkadiene **46a – d** erfolgt ohne vorherige Destillation die Umsetzung zu den korrespondierenden Alkadien-1-olen **47**: 100 mmol des (Tetrahydro-2-pyranloxy)alkadiens **46a – d** werden in 200 ml Methanol und 20 ml Wasser gelöst, mit 2.00 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 h auf 60 °C erwärmt. Danach wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand in Ether gelöst, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert. Zur weiteren Reinigung der Alkadienole **47a – d** löst man diese

Tabelle 2. Elementaranalysen, Spektren und physikalische Daten der dargestellten Verbindungen

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	Formel (Molmasse)	C	H	¹ H-NMR-Spektrum δ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
<i>Alkatriene</i>									
24a	(8E,10Z)-1,8,10-Dodecatrien	69 ^{a)}	67 – 69/2 k)	C ₁₂ H ₂₀ (164.3)	Ber. 87.73 Gef. 87.33	12.27 12.18	3.60 – 5.30 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	164
24b	(8E,10Z)-1,8,10-Tridecatrien	81 ^{a)}	65 – 67/0.01 k)	C ₁₃ H ₂₂ (178.3)	Ber. 87.56 Gef. 87.53	12.44 12.28	3.55 – 5.30 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	178
24c	(8E,10Z)-1,8,10-Tetradeca- trien	60 ^{a)}	74 – 77/0.1 k)	C ₁₄ H ₂₄ (192.3)	Ber. 87.42 Gef. 87.65	12.58 12.33	3.50 – 5.30 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	192
24d	(8E,10Z)-1,8,10-Pentadeca- trien	62 ^{a)}	77 – 82/0.05 k)	C ₁₅ H ₂₆ (206.4)	Ber. 87.30 Gef. 86.81	12.70 12.87	3.50 – 5.30 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	206
24e	(8E,10Z)-1,8,10-Hexadeca- trien	82 ^{a)}	86 – 87/0.01 k)	C ₁₆ H ₂₈ (220.4)	Ber. 87.19 Gef. 87.11	12.81 12.76	3.50 – 5.30 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	220
24f	(11E,13Z)-1,11,13-Penta- decatrien	70 ^{a)}	130/0.8	C ₁₅ H ₂₆ (206.4)	Ber. 87.30 Gef. 87.39	12.70 12.94	3.50 – 5.25 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	206
24g	(11E,13Z)-1,11,13-Hexadeca- trien	64 ^{a)}	114/0.3	C ₁₆ H ₂₈ (220.4)	Ber. 87.19 Gef. 87.11	12.81 12.82	3.50 – 5.30 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	220
24h	(11E,13Z)-1,11,13-Hepta- decatrien	63 ^{a)}	90 – 95/0.01 k)	C ₁₇ H ₃₀ (234.4)	Ber. 87.10 Gef. 87.02	12.90 12.82	3.50 – 5.30 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	234
24i	(11E,13Z)-1,11,13-Octadeca- trien	75 ^{a)}	100 – 104/0.01 k)	C ₁₈ H ₃₂ (248.4)	Ber. 87.02 Gef. 87.14	12.98 12.81	3.50 – 5.30 (m, 7 olef. H)	1655 (C=C) 1640 (C=C)	248
<i>Alkenine</i>									
14	(E)-8-Dodecen-10-insäure- methylester	53 ^{a)}	63 – 68/0.01 k)	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ (208.3)	Ber. 74.97 Gef. 74.79	9.68 9.67	3.80 – 4.90 (m, 2 H), 6.40 (s, OCH ₃)	1740 (C=O) 955 (=C–H)	208
35a	(Z)-8-Dodecen-10-inylacetat	42 ^{a)}	90 – 95/0.05 k)	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ (222.3)	Ber. 75.64 Gef. 75.64	9.98 10.06	4.05 – 4.95 (m, 2 H), 6.13 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1650 (C=C)	222
35b	(Z)-9-Tetradecen-11-nyl- acetat	39 ^{a)}	95 – 100/0.05 k)	C ₁₆ H ₂₆ O ₂ (250.3)	Ber. 76.76 Gef. 76.53	10.47 10.36	4.05 – 4.96 (m, 2 H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1650 (C=C)	250
39a	(Z)-10-Dodecen-8-nyl(tetra- hydro-2-pyranyl)ether	64 ^{a)}	100 – 110/0.01 k)	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ (264.4)	Ber. 77.23 Gef. 77.41	10.62 10.68	4.05 – 4.85 (m, 2 H), 6.00 – 6.95 (m, 4 H)	1655 (C=C) 1655 (C=C)	264
39b	(Z)-9-Dodecen-7-nyl(tetra- hydro-2-pyranyl)ether	65 ^{a)}	100 – 110/0.01 k)	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ (264.4)	Ber. 77.23 Gef. 77.42	10.68 10.72	4.05 – 4.85 (m, 2 H), 6.00 – 6.95 (m, 4 H)	1655 (C=C) 1655 (C=C)	264

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	Formel (Molmasse)	C	H	¹ H-NMR-Spektrum δ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
<i>Alkadiene mit terminalen Doppelbindungen</i>									
4c	(E)-10,12-Tridecadiensäure-methylester	78 ^{a)}	90 – 95/0.01 k)	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 75.08	10.78 10.80	3.50 – 5.25 (m, 5H), 6.43 (s, OCH ₃)	1735 (C=O) 1645 (C=C)	224
4a	(E)-9,11-Dodecadienylacetat	66 ^{a)}	80 – 85/0.01 k)	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 75.00	10.78 10.71	3.55 – 5.25 (m, 5H), 6.03 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1650 (C=C)	224
6	(E)-10,12-Tridecadienylacetat	80 ^{b)}	90 – 95/0.01 k)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ (238.3)	Ber. 75.59 Gef. 75.66	11.00 11.08	3.45 – 5.25 (m, 5H), 6.02 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s)	1740 (C=O) 1655 (C=C)	238
4b	(E)-11,13-Tetradecadienyl-acetat	80 ^{a)}	90 – 95/0.01 k)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ (238.3)	Ber. 76.15 Gef. 76.12	11.18 11.24	3.45 – 5.30 (m, 5H), 6.02 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1655 (C=C)	252
5a	(E)-9,11-Dodecadien-1-ol	93 ^{c)}	85 – 90/0.01	C ₁₂ H ₂₂ O (182.3)	Ber. 79.06 Gef. 78.77	12.17 12.30	3.45 – 5.25 (m, 5H), 6.52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	182
5b	(E)-11,13-Tetradecadien-1-ol	95 ^{c)}	100 – 105/0.01	C ₁₄ H ₂₆ O (210.3)	Ber. 79.94 Gef. 79.59	12.46 12.55	3.50 – 5.25 (m, 5H), 6.52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	210
5c	(E)-10,12-Tridecadien-1-ol	88 ^{d)}	85 – 90/0.01 k)	C ₁₃ H ₂₄ O (196.3)	Ber. 79.53 Gef. 79.36	12.32 12.37	6.50 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	196
<i>(E,Z)- und (Z,E)-Alkadiensäureester</i>									
9a	8,10-Dodecadiensäure-ethyl-ester	69 ^{a)}	80 – 82/0.01	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 75.08	10.78 10.79	3.50 – 5.05 (m, 4H), 5.95 (q, J = 7 Hz, CH ₂ O)	1735 (C=O) 1655 (C=C)	224
9b	7,9-Undecadiensäure-ethyl-ester	57 ^{a)}	75/0.01	C ₁₃ H ₂₂ O ₂ (210.3)	Ber. 74.25 Gef. 74.33	10.55 10.48	3.50 – 5.05 (m, 4H), 5.95 (q, J = 7 Hz, CH ₂ O)	1735 (C=O) 1655 (C=C)	210
16	(8E,10Z)-8,10-Dodecadien-säure-methylester	69 ^{a)}	75 – 80/0.01 k)	C ₁₃ H ₂₂ O ₂ (210.3)	Ber. 74.25 Gef. 74.28	10.55 10.50	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.40 (s, OCH ₃)	1740 (C=O) 1660 (C=C)	210
20a	(10E,12Z)-10,12-Tetradeca-densäure-methylester	67 ^{a)}	95 – 100/0.01 k)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ (238.3)	Ber. 75.59 Gef. 75.10	11.00 10.83	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.42 (s, OCH ₃)	1740 (C=O) 1655 (C=C)	238
20b	(10E,12Z)-10,12-Pentadeca-densäure-methylester	60 ^{a)}	112 – 113/0.03	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 Gef. 75.54	11.18 11.16	3.56 – 5.05 (m, 4H), 6.45 (s, OCH ₃)	1740 (C=O) 1685 (C=C)	252
20c	(10E,12Z)-10,12-Hexadeca-densäure-methylester	79 ^{a)}	116 – 117/0.03	C ₁₇ H ₃₀ O ₂ (266.4)	Ber. 76.64 Gef. 76.65	11.35 11.29	3.55 – 5.06 (m, 4H), 6.43 (s, OCH ₃)	1745 (C=O) 1690 (C=C)	266

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	Formel (Molmasse)	C	H	¹ H-NMR-Spektrum δ -Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
20d	(10 <i>E</i> ,12 <i>Z</i>)-10,12-Heptadecadiensäure-methylester	78 a)	121 – 122/0.03	C ₁₉ H ₃₂ O ₂ (280.4)	Ber. 77.09 Gef. 76.98	11.50 11.52	3.53 – 5.06 (m, 4H), 6.45 (s, OCH ₃)	1740 (C=O) 1690 (C=C)	280
20e	(10 <i>E</i> ,12 <i>Z</i>)-10,12-Octadecadiensäure-methylester	64 a)	120 – 125/0.01 k)	C ₁₉ H ₃₄ O (294.4)	Ber. 77.50 Gef. 77.63	11.64 11.44	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.43 (s, OCH ₃)	1740 (C=O) 1655 (C=C)	294
20f	(7 <i>E</i> ,9 <i>Z</i>)-7,9-Dodecadiensäure-methylester	74 a)	80 – 85/0.01 k)	C ₁₃ H ₂₂ O ₂ (210.3)	Ber. 74.25 Gef. 74.52	10.55 10.63	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.42 (s, OCH ₃)	1740 (C=O) 1655 (C=C)	210
20g	(6 <i>E</i> ,8 <i>Z</i>)-6,8-Hexadecadiensäure-methylester	68 a)	110 – 115/0.01 k)	C ₁₇ H ₃₀ O ₂ (266.4)	Ber. 76.64 Gef. 76.97	11.35 11.33	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.42 (s, OCH ₃)	1740 (C=O) 1655 (C=C)	266
<i>(E,Z)</i> - und <i>(Z,E)</i> -Alkadien-1-ole									
10a	8,10-Dodecadien-1-ol	86 d)	90/0.2	C ₁₂ H ₂₂ O (182.3)	Ber. 79.06 Gef. 79.24	12.17 12.09	6.50 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	182
10b	7,9-Undecadien-1-ol	89 d)	82 – 85/0.1 k)	C ₁₁ H ₂₀ O (168.3)	Ber. 78.52 Gef. 78.28	11.98 11.89	6.50 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	168
21g	(6 <i>E</i> ,8 <i>Z</i>)-6,8-Hexadecadien-1-ol	90 d)	110 – 115/0.01 k)	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.61 Gef. 80.43	12.69 12.59	6.50 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	238
21f	(7 <i>E</i> ,9 <i>Z</i>)-7,9-Dodecadien-1-ol	92 d)	85 – 90/0.01 k) 90/0.1 5f)				6.50 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	182
17	(8 <i>E</i> ,10 <i>Z</i>)-8,10-Dodecadien-1-ol	84 d)	80 – 85/0.01 k) 90 – 95/0.05 3f)				6.50 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3335 (O–H)	182
25a	(8 <i>E</i> ,10 <i>Z</i>)-8,10-Dodecadien-1-ol	75 f)	90 – 95/0.05 k) 90 – 95/0.05 3f)				3.50 – 5.00 (m, 4H), 6.52 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	182
25b	(8 <i>E</i> ,10 <i>Z</i>)-8,10-Tridecadien-1-ol	82 f)	90 – 95/0.01 k)	C ₁₃ H ₂₄ O (196.3)	Ber. 79.53 Gef. 79.32	12.32 12.34	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.52 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	196
25c	(8 <i>E</i> ,10 <i>Z</i>)-8,10-Tetradecadien-1-ol	76 f)	100 – 105/0.05 k)	C ₂₂ H ₃₆ O (210.3)	Ber. 79.94 Gef. 79.78	12.46 12.41	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.52 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	210
25d	(8 <i>E</i> ,10 <i>Z</i>)-8,10-Pentadecadien-1-ol	72 f)	105 – 110/0.05 k)	C ₁₅ H ₂₈ O (224.4)	Ber. 80.29 Gef. 80.20	12.58 12.38	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.51 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	224
25e	(8 <i>E</i> ,10 <i>Z</i>)-8,10-Hexadecadien-1-ol	89 f)	110 – 115/0.01 k)	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.61 Gef. 80.64	12.69 12.95	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.52 (t, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	238

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	Formel (Molmasse)	C	H	¹ H-NMR-Spektrum δ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
30a	(8E,10Z)-8,10-Dodecadien-1-ol	83 ^c	75/0,05 ^k	C ₁₂ H ₂₂ O (182,3)	Ber. 79,06 Gef. 78,96	12,17 12,06	3,50–5,10 (m, 4H), 6,52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	182
21h	(9E,11Z)-9,11-Tridecadien-1-ol	85 ^c	90–95/0,05 ^k	C ₁₃ H ₂₄ O (196,3)	Ber. 79,53 Gef. 79,00	12,32 12,30	3,50–5,00 (m, 4H), 6,50 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	196
21i	(9E,11Z)-9,11-Tetradecadien-1-ol	83 ^c	100–105/0,01 ^k 108–115/0,01 ^{k,35}				3,50–5,00 (m, 4H), 6,50 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3320 (O–H)	210
21j	(9E,11Z)-9,11-Pentadecadien-1-ol	82 ^c	110–120/0,01 ^k 110–120/0,01 ^{k,35}				3,53–5,06 (m, 4H), 6,47 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	224
21k	(9E,11Z)-9,11-Hexadecadien-1-ol	90 ^c	114–124/0,01 ^k 115–128/0,01 ^{k,35}				3,53–5,11 (m, 4H), 6,53 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3310 (O–H)	238
21l	(9Z,11E)-9,11-Heptadecadien-1-ol	91 ^c	120–125/0,01 ^k	C ₁₇ H ₃₂ O (252,4)	Ber. 80,89 Gef. 80,93	12,78 12,75	3,55–5,05 (m, 4H), 6,50 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	252
30b	(9Z,11E)-9,11-Tetradecadien-1-ol	85 ^c	100–105/0,01 ^k	C ₁₄ H ₂₆ O (210,3)	Ber. 80,89 Gef. 79,96	12,46 12,66	3,50–5,05 (m, 4H), 6,50 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	210
21a	(10E,12Z)-10,12-Tetradecadien-1-ol	86 ^d	95–100/0,01 ^k 95–100/0,001 ⁵⁸				3,50–5,00 (m, 4H), 6,52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	210
21b	(10E,12Z)-10,12-Pentadecadien-1-ol	94 ^d	108–117/0,01 ^k 108–125/0,01 ^{k,35}				3,53–5,11 (m, 4H), 6,51 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3310 (O–H)	224
21c	(10E,12Z)-10,12-Hexadecadien-1-ol	92 ^d	117–128/0,01 ^k 115–130/0,01 ^{k,35}				3,56–5,06 (m, 4H), 6,53 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3320 (O–H)	238
21d	(10E,12Z)-10,12-Heptadecadien-1-ol	95 ^d	122–130/0,01 ^k 120–135/0,01 ^{k,35}				3,56–5,06 (m, 4H), 6,53 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3310 (O–H)	252
21e	(10E,12Z)-10,12-Octadecadien-1-ol	83 ^d	125–130/0,01 ^k 120–130/0,001 ⁵⁸				3,55–5,05 (m, 4H), 6,52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	266
25f	(11E,13Z)-11,13-Pentadecadien-1-ol	78 ^f	110–115/0,01 ^k	C ₁₅ H ₂₈ O (224,4)	Ber. 80,29 Gef. 79,66	12,58 12,38	3,48–5,00 (m, 4H), 6,52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	224
25g	(11E,13Z)-11,13-Hexadecadien-1-ol	76 ^f	115–120/0,01 ^k	C ₁₆ H ₃₀ O (238,4)	Ber. 80,61 Gef. 80,78	12,69 12,41	3,55–5,05 (m, 4H), 6,52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	238
25h	(11E,13Z)-11,13-Heptadecadien-1-ol	71 ^f	120–125/0,01 ^k	C ₁₇ H ₃₂ O (252,4)	Ber. 80,89 Gef. 80,28	12,78 12,94	3,50–5,05 (m, 4H), 6,52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3330 (O–H)	252

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	Formel (Molmasse)	C	H	¹ H-NMR-Spektrum δ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
25i	(11E,13Z)-11,13-Octadeca- dien-1-ol	85 ^{f)}	125 – 130/0.01 ^{k)}	C ₁₈ H ₃₄ O (266.4)	Ber. 81.14 Gef. 81.38	12.86 12.72	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	3340 (O – H)	266
<i>(E,Z)- und (Z,E)-Alkadienylacetate</i>									
22g	(6E,8Z)-6,8-Hexadecadienyl- acetat	83 ^{b)}	110 – 115/0.01 ^{k)}	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.4)	Ber. 77.09 Gef. 77.14	11.50 11.59	3.55 – 5.05 (m, 4H), 8.05 (s)	1740 (C = O)	280
22f	(7E,9Z)-7,9-Dodecadienyl- acetat	87 ^{b)}	75 – 80/0.01 ^{k)}	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.80	10.78 10.76	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.03 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O), 8.06 (s)	1740 (C = O)	224
18	(8E,10Z)-8,10-Dodecadienyl- acetat	80 ^{b)}	85 – 90/0.01 ^{k)}	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.91	10.78 10.75	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O), 8.06 (s)	1740 (C = O)	224
26a	(8E,10Z)-8,10-Dodecadienyl- acetat	79 ^{b)}	85 – 90/0.01 ^{k)}	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.91	10.78 10.75	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O), 8.06 (s)	1740 (C = O)	224
26b	(8E,10Z)-8,10-Tridecadienyl- acetat	78 ^{b)}	95 – 100/0.01 ^{k)}	C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (238.3)	Ber. 75.59 Gef. 75.70	11.00 11.17	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.03 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s)	1740 (C = O)	238
26c	(8E,10Z)-8,10-Tetradeca- dienylacetat	83 ^{b)}	100 – 105/0.01 ^{k)}	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.15 Gef. 76.09	11.18 11.17	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.03 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s)	1740 (C = O)	252
26d	(8E,10Z)-8,10-Pentadeca- dienylacetat	80 ^{b)}	105 – 110/0.01 ^{k)}	C ₁₇ H ₃₀ O ₂ (266.4)	Ber. 76.64 Gef. 76.32	11.35 11.43	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.03 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s)	1735 (C = O)	266
26e	(8E,10Z)-8,10-Hexadeca- dienylacetat	87 ^{b)}	110 – 115/0.01 ^{k)}	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.4)	Ber. 77.09 Gef. 77.36	11.50 11.71	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s)	1740 (C = O)	280
29a	(8E,10Z)-8,10-Dodecadienyl- acetat	49 ^{a)}	75/0.01	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.72	10.78 10.82	3.60 – 5.00 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C = O) 1655 (C = C)	224
20h	(9E,11Z)-9,11-Tridecadienyl- acetat	74 ^{a)}	86 – 90/0.01 ^{k)}	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ (238.3)	Ber. 75.59 Gef. 75.46	11.00 11.07	3.45 – 5.00 (m, 4H), 6.00 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C = O) 1655 (C = C)	238

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	Formel (Molmasse)	C	H	¹ H-NMR-Spektrum δ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
20i	(9E,11Z)-9,11-Tetradeca- dienylacetat	68 a)	95 – 100/0.01 k) 110 – 111/0.03 35)				3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.03 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1655 (C=C)	252
20j	(9E,11Z)-9,11-Pentadeca- dienylacetat	62 a)	95 – 105/0.01 k) 115 – 116/0.02 35)				3.53 – 5.05 (m, 4H), 6.02 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1680 (C=C)	266
20k	(9E,11Z)-9,11-Hexadeca- dienylacetat	66 a)	110 – 115/0.01 k) 115 – 116/0.03 5)				3.67 – 5.06 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1690 (C=C)	280
20l	(9E,11Z)-9,11-Heptadeca- dienylacetat	65 a)	120 – 125/0.01 k)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂ (294.4)	Ber. 77.50 Gef. 77.75	11.64 11.61	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1650 (C=C)	294
20b	(9Z,11E)-9,11-Tetradeca- dienylacetat	43 a)	95 – 100/0.01 k)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (252.4)	Ber. 76.15 Gef. 76.05	11.18 11.15	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1655 (C=C)	252
22a	(10E,12Z)-10,12-Tetradeca- dienylacetat	83 b)	95 – 100/0.01 k)	C ₁₉ H ₃₂ O ₂ (252.4)	Ber. 76.15 Gef. 76.10	11.18 11.19	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O)	252
22b	(10E,12Z)-10,12-Pentadeca- dienylacetat	76 b)	123/0.01 k) 122 – 124/0.04 35)				3.54 – 5.06 (m, 4H), 6.06 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1755 (C=O) 1665 (C=C)	266
22c	(10E,12Z)-10,12-Hexadeca- dienylacetat	72 b)	125/0.01 k) 124 – 125/0.01 35)				3.60 – 5.10 (m, 4H), 6.11 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1670 (C=C)	280
22d	(10E,12Z)-10,12-Heptadeca- dienylacetat	68 b)	132/0.01 k) 132 – 133/0.03 35)				3.50 – 5.10 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1750 (C=O) 1665 (C=C)	294
22e	(10E,12Z)-10,12-Octadeca- dienylacetat	90 b)	120 – 125/0.01 k)	C ₂₀ H ₃₆ O ₂ (308.5)	Ber. 77.87 Gef. 77.59	11.76 11.68	3.50 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1660 (C=C)	308
26f	(11E,13Z)-11,13-Pentadeca- dienylacetat	78 b)	110 – 115/0.01 k)	C ₁₇ H ₃₀ O ₂ (266.4)	Ber. 76.64 Gef. 76.38	11.35 11.37	3.55 – 5.00 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1665 (C=C)	266
26g	(11E,13Z)-11,13-Hexadeca- dienylacetat	86 b)	115 – 120/0.01 k)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.4)	Ber. 77.09 Gef. 77.00	11.50 11.65	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1660 (C=C)	280
26h	(11E,13Z)-11,13-Heptadeca- dienylacetat	86 b)	120 – 125/0.01 k)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂ (294.4)	Ber. 77.50 Gef. 77.42	11.64 11.67	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1735 (C=O) 1665 (C=C)	294
26i	(11E,13Z)-11,13-Octadeca- dienylacetat	87 b)	125 – 130/0.01 k)	C ₂₀ H ₃₆ O ₂ (308.5)	Ber. 77.87 Gef. 77.73	11.76 11.77	3.55 – 5.05 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1665 (C=C)	308

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	Formel (Molmasse)	C	H	¹ H-NMR-Spektrum δ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
<i>(Z,Z)</i> -Alkadiene									
40b	(7Z,9Z)-7,9-Dodecadienyl- acetat	54g)	80 – 85/0.01 k)	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.94	10.78 10.64	3.75 – 4.90 (m, 4H), 6.02 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1665 (C=C)	224
40a	(8Z,10Z)-8,10-Dodecadienyl- acetat	56g)	85 – 90/0.01 k)	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.86	10.78 10.84	3.70 – 4.90 (m, 4H), 6.05 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1735 (C=O) 1665 (C=C)	224
37a	(8Z,10Z)-8,10-Dodecadienyl- acetat	57b)	85 – 90/0.01 k)						
37b	(9Z,11Z)-9,11-Tetradeca- dienylacetat	66b)	90 – 95/0.01 k)	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.15 Gef. 76.11	11.18 11.24	3.75 – 5.00 (m, 4H), 6.00 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1735 (C=O) 1660 (C=C)	252
32	(9Z,11Z)-9,11-Tetradeca- dienylacetat	70a)	90 – 95/0.01 k)						
41b	(7Z,9Z)-7,9-Dodecadien-1-ol	85 c)	80 – 85/0.01 k)	C ₁₂ H ₂₂ O (182.3)	Ber. 79.06 Gef. 78.67	12.17 11.94	3.75 – 4.95 (m, 4H), 6.00 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O) 1665 (C=C)	182
41a	(8Z,10Z)-8,10-Dodecadien- 1-ol	84c)	85 – 90/0.01 k)	C ₁₂ H ₂₂ O (182.3)	Ber. 79.06 Gef. 79.03	12.17 12.13	3.70 – 4.95 (m, 4H), 6.50 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1735 (C=O) 1660 (C=C)	182
38a	(8Z,10Z)-8,10-Dodecadien- 1-ol	53 c)	85 – 90/0.05 k)						
38b	(9Z,11Z)-9,11-Tetradecadien- 1-ol	90 c)	95 – 100/0.01 k)	C ₁₄ H ₂₆ O (210.3)	Ber. 79.94 Gef. 79.84	12.46 12.73	3.75 – 4.95 (m, 4H), 6.52 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1735 (C=O) 1665 (C=C)	210
33	(9Z,11Z)-9,11-Tetradecadien- 1-ol	90 c)	95 – 100/0.01 k)						
<i>(E,E)</i> -Alkadiene									
46a	(8E,10E)-8,10-Dodecadienyl- (tetrahydro-2-pyranyl)ether	Rohprodukt i)							
47a	(8E,10E)-8,10-Dodecadien- 1-ol	42j)	80 – 85/0.01 k) 29	C ₁₂ H ₂₂ O (182.3)	Ber. 79.06 Gef. 78.96	12.17 12.14	3.80 – 4.85 (m, 4H), 8.30 (d, J = 6 Hz, CH ₃)	3350 (O–H)	182
48a	(8E,10E)-8,10-Dodeca- dienylacetat	80b)	90/0.01 k)	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.87	10.78 10.83	3.85 – 4.90 (m, 4H), 6.02 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O)	224
46d	(9E,11E)-9,11-Tetradeca- dienyl(tetrahydro-2- pyranyl)ether	Rohprodukt i)							

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	Formel (Molmasse)	C	H	¹ H-NMR-Spektrum δ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
47d	(9E,11E)-9,11-Tetradeca- dien-1-ol	43 ^{b)}	100–105/0.01 k) 29	C ₁₄ H ₂₆ O (210.3)	Ber. 79.94 Gef. 80.13	12.46 12.55	3.85–4.85 (m, 4H), 9.00 (t, J = 7 Hz, CH ₃)	3350 (O–H)	210
48d	(9E,11E)-9,11-Tetradeca- dienylacetat	70 ^{b)}	100–105/0.01 k)	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.15 Gef. 76.20	11.18 11.22	3.85–4.95 (m, 4H), 9.00 (t, J = 7 Hz, CH ₃)	1740 (C=O)	252
46b	(10E,12E)-10,12-Tetradeca- dienyl(tetrahydro-2- pyranyl)ether	Rohprodukt ¹⁾							
47b	(10E,12E)-10,12-Tetradeca- dien-1-ol	41 ^{b)}	95–100/0.05 k) 34–35	C ₁₄ H ₂₆ O (210.3)	Ber. 79.94 Gef. 79.57	12.46 12.33	3.85–4.90 (m, 4H), 8.30 (d, J = 6 Hz, CH ₃)	3380 (O–H)	210
48b	(10E,12E)-10,12-Tetradeca- dienylacetat	75 ^{b)}	100–105/0.01 k)	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.15 Gef. 76.05	11.18 11.22	3.90–4.90 (m, 4H), 6.03 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1735 (C=O)	252
46c	(12E,14E)-12,14-Hexadeca- dienyl(tetrahydro-2- pyranyl)ether	Rohprodukt ¹⁾							
47c	(12E,14E)-12,14-Hexadeca- dien-1-ol	44 ^{b)}	115–120/0.01 k) 45	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.61 Gef. 80.35	12.69 12.52	3.90–4.90 (m, 4H), 8.30 (d, J = 6 Hz, CH ₃)	3430 (O–H)	238
48c	(12E,14E)-12,14-Hexadeca- dienylacetat	78 ^{b)}	115–120/0.01 k)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.4)	Ber. 77.09 Gef. 77.24	11.50 11.52	3.90–4.90 (m, 4H), 6.03 (t, J = 6 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O)	280
<i>Alkadienale</i>									
23	(10E,12Z)-10,12-Hexadeca- dienal	71 ^{b)}	135/0.01 k) 135–145/0.01 k, 29)				3.50–5.10 (m, 4H), 0.40 (t, J = 3 Hz, HCO)	1725 (C=O)	236
49	(8E,10E)-8,10-Dodecadienal	60 ^{b)}	70/0.01 k) 70/0.01 k, 37)				3.90–5.00 (m, 4H), 0.35 (t, J = 2 Hz, HCO)	1710 (C=O)	180

a) Wittig-Olefinierung. – b) Acetylierung mittels Ac₂O/Pyridin. – c) Hydrolyse. – d) LiAlH₄-Reduktion. – e) Partielle Hydrierung mit Disiamylboran. – f) BBN/H₂O₂. – g) Catecholboran/AcOH. – h) Nicht isoliert. – i) Gesamttaube. – j) Gesamtaube. – k) Kugelrohrdestillation. – l) Pyridinium-chlorochromat-Oxidation.

in 20 bis 25 ml Pentan. Beim Abkühlen auf 5 °C fallen farblose Nadeln aus, die abgesaugt, mit wenig kaltem Pentan (-5 °C) nachgewaschen und i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet werden (Tab. 2).

(8E,10E)-8,10-Dodecadienal (49) und Bombykal (23): In einer Suspension von 22.60 g (105.0 mmol) Pyridinium-chlorochromat (PPC) in 150 ml absol. CH₂Cl₂ werden nach bekannter Methode⁵⁶⁾ 70.0 mmol der Alkadienole 47a bzw. 21c mit Pyridinium-chlorochromat oxidiert. Die Lösung wird abdekantiert, der zurückbleibende zähe Rest dreimal mit Ether digeriert, die vereinigten Etherphasen werden auf ca. 100 ml eingengt und über eine kurze Kieselgelsäule (Kieselgel 60) vorgereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittels destilliert man den Rückstand i. Vak. (Analysen siehe Tab. 2).

- 1) XXXIII. Mitteil.: O. Vostrowsky, K. Michaelis und H. J. Bestmann, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1721.
- 2) H. J. Bestmann und O. Vostrowsky, in Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (R. Wegler, Hrsg.), Vol. 6, S. 29, Springer Verlag, Berlin 1980.
- 3) W. L. Roelofs, J. Kochansky, R. Cardé, H. Arn und S. Rauscher, Mitt. Schweiz. Entomol. Ges. **46**, 71 (1973).
- 4) G. Biwer, B. Lalanne-Cassou, C. Descoins und D. Samain, C. R. Acad. Sci., Ser. D **280**, 1469 (1975).
- 5) M. Beroza, B. A. Bierl und R. Moffit, Science **183**, 89 (1974).
- 6) H. Arn, C. Schwarz, H. Limacher und E. Mani, Experientia **30**, 1142 (1974).
- 7) H. P. Chambon und J. d'Anguilar, Ann. Zool. Ecol. Anima. **6**, 423 (1974).
- 8) C. Descoins und D. Samain, zitiert in D. R. Hall, P. S. Beever, R. Lester, R. G. Poppi und B. F. Nesbitt, Chem. Ind. (London), **1975**, 216.
- 9) D. A. George, L. M. McDonnough, D. O. Hathaway und H. R. Moffitt, Environ. Entomol. **4**, 606 (1975).
- 10) B. Frerot, E. Priesner und M. Gallois, Z. Naturforsch., Teil C **34**, 1248 (1979).
- 11) C. Wall, A. R. Greenway und P. E. Burt, Physiol. Entomol. **1**, 151 (1976).
- 12) C. W. Berisford, Environ. Entomol. **6**, 245 (1977).
- 13) A. S. Hill, C. W. Berisford, U. E. Brady und W. L. Roelofs, Environ. Entomol. **5**, 959 (1976).
- 14) B. F. Nesbitt, P. S. Beever, R. A. Cole, R. Lester und R. G. Poppi, J. Insect Physiol. **21**, 1091 (1975).
- 15) B. F. Nesbitt, P. S. Beever, R. A. Cole, R. Lester und R. G. Poppi, Nature (London) New Biol. **244**, 208 (1973).
- 16) Y. Tamaki, H. Noguchi und T. Yushima, Appl. Entomol. Zool. **8**, 200 (1973).
- 17) A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm und E. Hecker, Z. Naturforsch., Teil B **14**, 283 (1959).
- 18) G. Kasang, K. E. Kaißling, O. Vostrowsky und H. J. Bestmann, Angew. Chem. **90**, 74 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 60 (1978).
- 19) A. N. Starratt, K. H. Dahm, N. Allen, J. G. Hildebrand, T. L. Payne und H. Röller, Z. Naturforsch., Teil C **34**, 9 (1979).
- 20) D. R. Hall, P. S. Beever, R. Lester und B. F. Nesbitt, Experientia **36**, 152 (1980).
- 21) H. J. Bestmann und O. Vostrowsky, Chem. Phys. Lipids **24**, 335 (1979).
- 22) Zur Darstellung der Ausgangssubstanzen und Synthesebausteine siehe H. J. Bestmann, K. H. Koschätzky, W. Schätzke, J. Süß und O. Vostrowsky, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1705.
- 23) H. J. Bestmann, J. Süß und O. Vostrowsky, Tetrahedron Lett. **1979**, 2467.
- 24) H. J. Bestmann, Pure Appl. Chem. **51**, 515 (1979).
- 25) B. F. Nesbitt, P. S. Beever, R. A. Cole, R. Lester und R. G. Poppi, Tetrahedron Lett. **1973**, 4669.
- 26) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **109**, 169 (1976).
- 27) R. K. Howe, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3457 (1971).
- 28) E. Truscheit und K. Eiter, Liebigs Ann. Chem. **658**, 65 (1962).
- 29) G. Goto, T. Shima, H. Masuya, Y. Masuoka und K. Hiraga, Chem. Lett. **1975**, 103.
- 30) G. Zweifel und N. L. Polston, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4068 (1970).
- 31) E. J. Corey und R. A. Ruden, Tetrahedron Lett. **1973**, 1495.
- 32) H. J. Bestmann, Pure Appl. Chem. **52**, 77 (1980).

- 33) H. J. Bestmann, J. Chandrasekhar, W. G. Downey und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 34) H. J. Bestmann, W. G. Downey und K. Geibel, in Vorbereitung.
- 35) H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Paulus, W. Billmann und W. Stransky, Tetrahedron Lett. **1977**, 121.
- 36) C. A. Henrick, M. A. Geigel und W. E. Willy, Zeecon Corp., unpublierte Ergebnisse, zitiert in C. A. Henrick, Tetrahedron **33**, 1845 (1977).
- 37) H. J. Bestmann, J. Süß und O. Vostrowsky, Tetrahedron Lett. **1978**, 3329.
- 38) H. C. Brown und S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4370 (1972).
- 39) J. Süß, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1977, und C. A. Henrick, Tetrahedron **33**, 1845 (1977).
- 40) E. Negishi und T. Yoshida, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 606.
- 41) E. Negishi und H. C. Brown, Synthesis **1974**, 77.
- 42) G. Fouquet und M. Schlosser, Angew. Chem. **86**, 50 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 82 (1974).
- 43) D. Samain, C. Descoins und Y. Langlois, Nouv. J. Chim. **2**, 249 (1978).
- 44) D. Samain, C. Descoins und A. Commercon, Synthesis **1978**, 388.
- 45) J. B. Koster, Dissertation, Univ. Bochum 1973.
- 46) J. D. Warthen jr., R. M. Waters und D. J. Voaden, Chromatographia **10**, 720 (1977).
- 47) R. Lester, J. Chromatogr. **156**, 55 (1978).
- 48) O. Vostrowsky, H. J. Bestmann und E. Priesner, Nachr. Chem. Techn. **21**, 503 (1973).
- 49) E. Priesner, M. Jacobson und H. J. Bestmann, Z. Naturforsch., Teil C **30**, 283 (1975).
- 50) E. Priesner, H. J. Bestmann, P. Rösel und O. Vostrowsky, Z. Naturforsch., Teil C **32**, 979 (1977).
- 51) H. J. Bestmann, Mitt. Dtsch. Ges. Allg. Angew. Entomol., im Druck (1981).
- 52) D. Schneider, Z. Vgl. Physiol. **40**, 8 (1957).
- 53) H. J. Bestmann, K. E. Kaißling, J. Süß und O. Vostrowsky, in Vorbereitung.
- 54) K. E. Kaißling und J. Thorson, in Insect Neurotransmitter, Hormone, and Pheromone Receptors (D. B. Satelle, L. M. Hall und J. G. Hildebrand, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1980.
- 55) M. Tamuta und J. Kochi, Synthesis **1971**, 303.
- 56) E. J. Corey und J. W. Suggs, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.
- 57) C. Descoins, D. Samain, B. Lalanne-Cassou und M. Gallois, Bull. Soc. Chim. Fr. **1977**, 941.
- 58) Farbenfabriken Bayer A.-G. (Erf. E. Truscheit, K. Eiter, A. Butenandt und E. Hecker), D.A.S. 1138037 (18. Okt. 1962) [Chem. Abstr. **58**, 6694f (1963)].

[15/81]