

Pheromone XLI¹⁾

Stereoselektive Synthesen von 1,5- und 1,6-Alkadienen als Sexualpheromone und Pheromonanalogue

Hans Jürgen Bestmann*, Karl Heinrich Koschätzky und Otto Vostrowsky

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

Eingegangen am 2. März 1982

Nach Art eines „Baukastensystems“ werden Alkadienylacetate, Alkadienole und Alkadienale, wie sie als Sexualpheromone weiblicher Schmetterlinge bekannt sind, mit ethylen- bzw. trimethylenunterbrochenen Doppelbindungen (1,5- bzw. 1,6-Alkadiene) unterschiedlicher Positionen und Geometrien synthetisiert.

Pheromones XLI¹⁾. – Stereoselective Syntheses of 1,5- and 1,6-Alkadienes as Sex Pheromones and Pheromone Analogues

Alkadienyl acetates, alkadienols, and alkadienals (1,5- and 1,6-alkadienes) – known as sex pheromones of female lepidoptera – with ethylene- and trimethylene-interrupted double bonds of varying positions and configurations were synthesized according to a „unitized construction principle“.

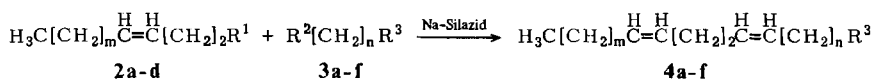
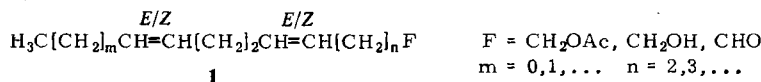
Unter den Sexuallockstoffen von Schmetterlingen (Lepidoptera) findet man einige 1,5- und 1,6-Alkadienderivate, die unterschiedliche Positionen und Geometrien der Doppelbindungen besitzen. Ziel dieser Arbeit war die stereoselektive Synthese dieser und analoger Verbindungen, um sie in Freilandversuchen als mögliche Insektenlockstoffe zu testen bzw. mittels elektrophysiologischer Messungen (Elektroantennogramm, EAG)²⁾ deren biologische Wirksamkeit zu prüfen.

Als Ausgangsmaterialien dienten die früher von uns dargestellten ω -funktionellen, einfach-ungesättigten Synthone³⁾, die nach einem „Baukastensystem“⁴⁾ stereoselektiv zu den gewünschten Alkadienen umgesetzt wurden. (Zur Synthese von konjugiert-ungesättigten und methylenunterbrochenen Alkadienlockstoffen vgl. Lit. ^{5,6)}.)

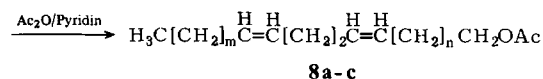
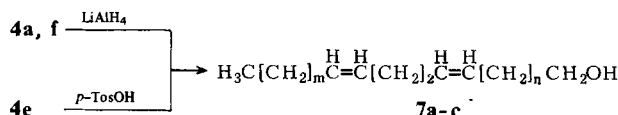
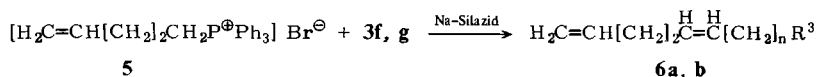
Für die Darstellung von ethylenunterbrochenen Alkadienen vom allgemeinen Typ **1** mit (Z,Z)-Geometrie diente uns die (Z)-stereoselektive Wittigreaktion nach der Silazidtechnik⁷⁾. (Z)-4-Alkenale³⁾ **2a–c** wurden mit den aus den ω -substituierten Phosphoniumsalzen³⁾ **3a–e** freigesetzten Yliden zu (4Z,8Z)-4,8-Tetradecadiensäure-ethylester (**4a**), den Alkadienylacetaten **4b–d** bzw. dem (6Z,10Z)-6,10-Tetradecadienyl(tetrahydropyran)ether **4e** olefiniert. Die Umsetzung des (Z)-4-Nonenyl(triphenyl)phosphonium-bromids³⁾ (**2d**) mit 6-Formylhexansäure-ethylester³⁾ (**3f**), d. h. die Wittigsynthese mit „vertauschten“ reaktiven Gruppen, ergibt den (7Z,11Z)-7,11-Hexadecadiensäure-ethylester (**4f**). Verwendet man 4-Pentenyl(triphenyl)phosphonium-bromid³⁾ (**5**)

zur Olefinierung von ω -funktionellen Aldehyden **3f** und **g**³⁾, so kommt man zu den terminal-ungesättigten Alkadienen **6a** und **b** mit ethylenunterbrochenen Doppelbindungen. Die LiAlH_4 -Reduktion der Alkadienester **4a** und **f** sowie die Hydrolyse des Tetrahydropyranyl-(Thp-)Ethers **4e** führt zu den Alkadien-1-olen **7a**, **b** und **c**; deren Acetylierung liefert die Alkadienylacetate **8a-c** (**8c** \equiv **4b**).

Schema 1



2	R ¹	m	3	R ²	R ³	n	4	R ³	m	n
a	CHO	4	a	$\text{CH}_2\text{P}^{\oplus}\text{Ph}_3 \text{Br}^{\ominus}$	CO_2Et	2	a	CO_2Et	4	2
b	CHO	2	b	$\text{CH}_2\text{P}^{\oplus}\text{Ph}_3 \text{Br}^{\ominus}$	CH_2OAc	4	b	CH_2OAc	2	4
c	CHO	1	c	$\text{CH}_2\text{P}^{\oplus}\text{Ph}_3 \text{Br}^{\ominus}$	CH_2OAc	5	c	CH_2OAc	1	5
d	$\text{CH}_2\text{P}^{\oplus}\text{Ph}_3 \text{Br}^{\ominus}$	3	d	$\text{CH}_2\text{P}^{\oplus}\text{Ph}_3 \text{Br}^{\ominus}$	CH_2OAc	6	d	CH_2OAc	2	6
			e	$\text{CH}_2\text{P}^{\oplus}\text{Ph}_3 \text{Br}^{\ominus}$	CH_2OThp	4	e	CH_2OThp	2	4
			f	CHO	CO_2Et	5	f	CO_2Et	3	5
			g	CHO	CH_2OAc	7				
			h	CHO	CO_2Et	6				

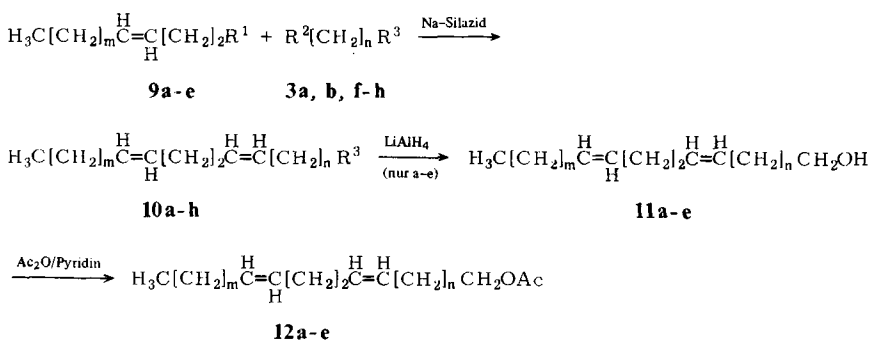


6	R ³	n	7, 8	m	n
a	CO_2Et	5	a	4	2
b	CH_2OAc	7	b	3	5
			c	2	4

Die Darstellung ethylenunterbrochener Alkadienderivate mit (*Z,E*)-Geometrie gelingt durch die Verwendung (*E*)-ungesättigter Synthesebausteine und der (*Z*)-selektiven Wittigreaktion. So ergibt die Carbonylolefinierung der (*E*)-4-Alkenale **9a** und **b**³⁾ mit

dem Phosphoniumsalz **3a** die (4*Z*,8*E*)-4,8-Alkadiensäure-ethylester **10a, b**. Die gleiche Reaktion der ω -Formylalkansäureester **3f** und **h** mit den (*E*)-ungesättigten Phosphoniumsalzen^{3) 9c – e} liefert (7*Z*,11*E*)-7,11-Tetradecadiensäure-ethylester (**10c**), (7*Z*,11*E*)-7,11-Hexadecadiensäure-ethylester (**10d**) bzw. (8*Z*,12*E*)-8,12-Hexadecadiensäure-ethylester (**10e**). (6*Z*,10*E*)-6,10-Tetradecadienylacetat (**10f**) und (6*Z*,10*E*)-6,10-Hexadecadienylacetat (**10g**) entstehen durch (*Z*)-stereoselektive Wittigreaktion des zu **3b** korrespondierenden Ylids mit den Aldehyden (*E*)-4-Octenal (**9a**) und (*E*)-4-Decenal^{3) (9b)}. Das aus dem (*E*)-4-ungesättigten Phosphoniumsalz **9c** erhaltliche Ylid reagiert mit 9-Acetoxynonanal (**3g**) zu (9*Z*,13*E*)-9,13-Hexadecadienylacetat (**10h**). Die LiAlH₄-Reduktion der Ethylester **10a – e** führt zu den (*Z,E*)-Alkadien-1-olen **11a – e**, die anschließende Acetylierung zu den (*Z,E*)-Alkadienylacetaten **12a – e**.

Schema 2



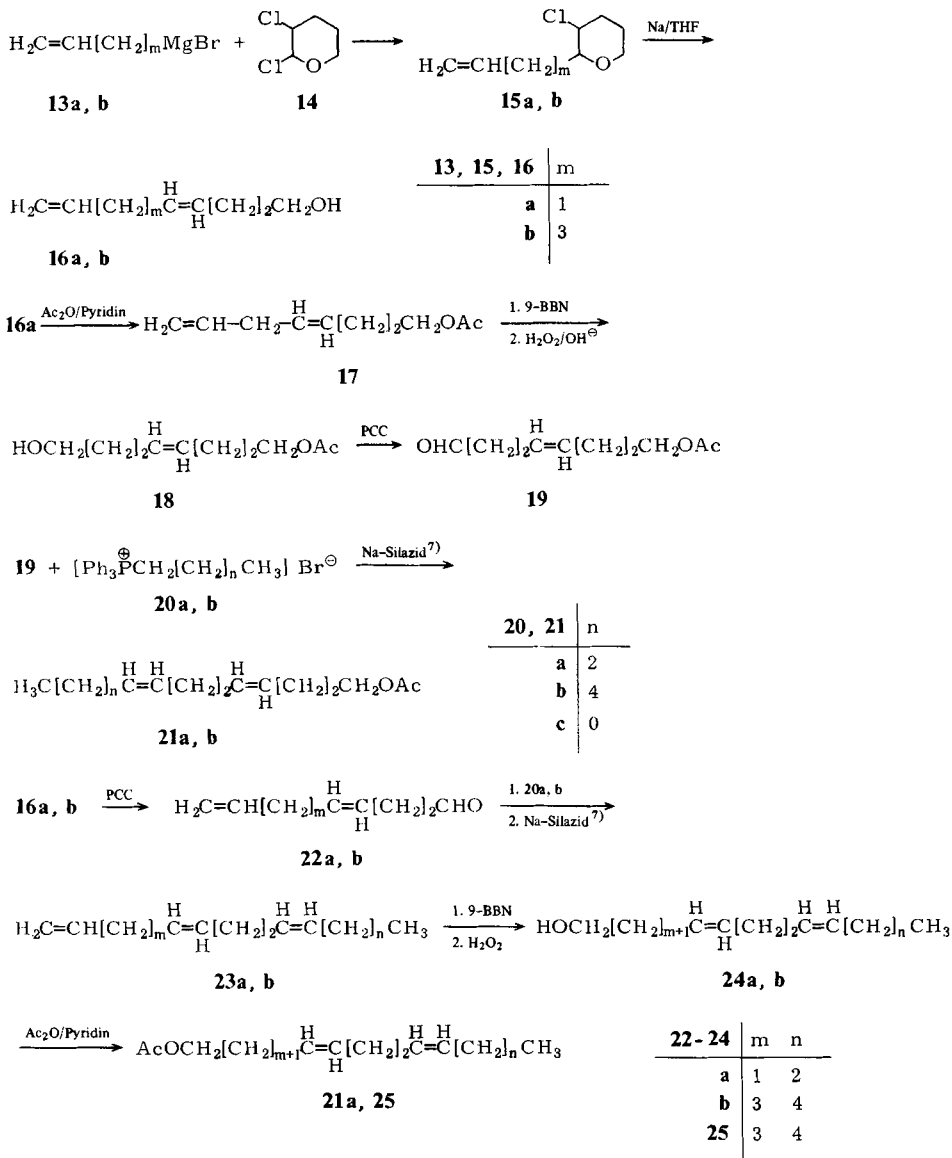
9	R¹		m	10-12	R³		
					R³	m	n
a	CHO		2	a	CO ₂ Et	2	2
b	CHO		4	b	CO ₂ Et	4	2
c	CH ₂ F [⊕] Ph ₃	Br [⊖]	1	c	CO ₂ Et	1	5
d	CH ₂ F [⊕] Ph ₃	Br [⊖]	2	d	CO ₂ Et	3	5
e	CH ₂ F [⊕] Ph ₃	Br [⊖]	3	e	CO ₂ Et	2	6
				f	CH ₂ OAc	2	4
				g	CH ₂ OAc	4	4
				h	CH ₂ OAc	1	7

Zur Darstellung von pheromonähnlichen Verbindungen mit Ethenunterbrechung und (*E,Z*)-Geometrie wurden zwei Synthesewege ausgearbeitet. Im ersten Fall stellt man durch Reaktion von Allylmagnesiumbromid (**13a**) und 2,3-Dichlortetrahydro-2*H*-pyran (**14**) das 2-Allyl-3-chlortetrahydro-2*H*-pyran (**15a**) dar, dessen Spaltung mit Natrium (Crombiereaktion)⁸⁾ das (*E*)-4,7-Octadien-1-ol (**16a**) ergibt. Acetylierung zu **17** und anschließende Hydroborierung mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) gefolgt von einer H₂O₂-Oxidation führt zu **18**, das mittels Pyridinium-chlorochromat (PCC) in den entsprechenden Aldehyd **19** übergeführt wird. Dieser (*E*)-ungesättigte Synthese-

baustein **19** wird nun (*Z*)-selektiv mit den aus den Phosphoniumsalzen **20a** und **b** mit Na-Silazid freigesetzten Yliden zu den (*4E,8Z*)-Alkadienylacetaten **21a** und **b** olefiniert.

Für **21a** wurde zusammen mit (*6E,10Z*)-6,10-Hexadecadienylacetat (**25**) eine weitere Synthese ausgearbeitet. Aus **14** und dem Pentenylmagnesiumbromid **13b** läßt sich über **15b** und anschließende Crombiespaltung⁸⁾ der (*E*)-ungesättigte Alkohol **16b** gewinnen.

Schema 3

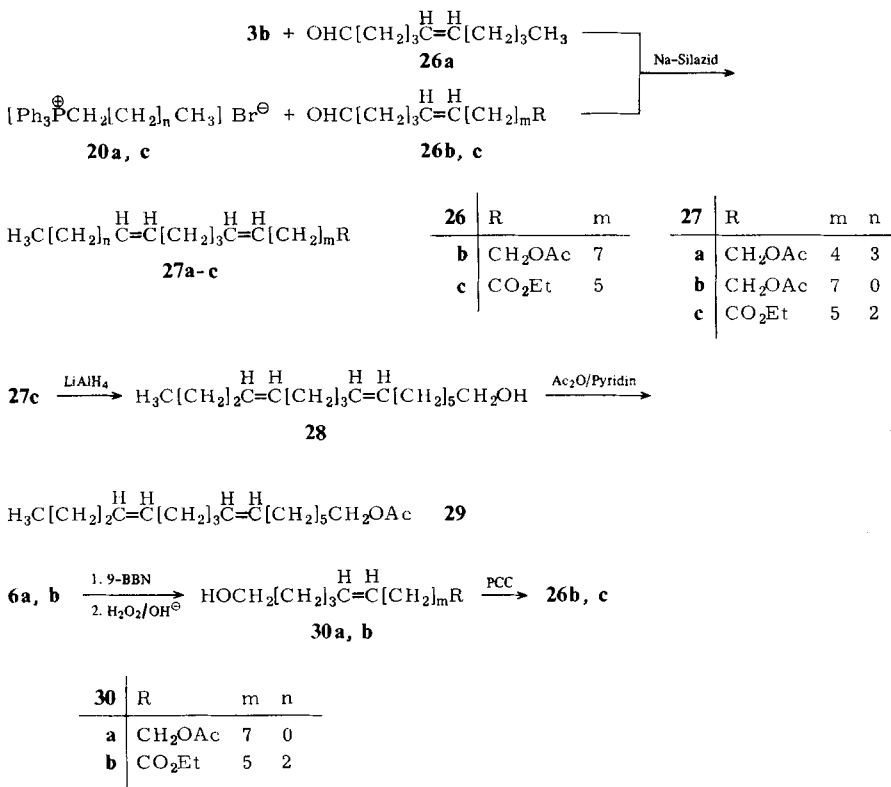


Seine Oxidation sowie die von **16a** mit Pyridinium-chlorochromat (PCC) führt zu den Aldehyden **22a, b** die mit den aus den Salzen **20a** und **b** generierten Yliden zu den Alkatrienen **23a, b** umgesetzt werden. Die anschließende Hydroborierung (9-BBN) und Oxidation mit H_2O_2 liefert die Alkadien-1-ole **24a, b**, die sich wiederum zu den Acetaten **21a** bzw. **25** acetylieren lassen.

Ethylenunterbrochene (*E,E*)-Alkadiene kann man mit diesem „Baukastensystem“ nicht darstellen, wie dies nach dem Mechanismus der Wittigreaktion⁹⁾ vorauszusehen ist.

Zur Synthese von trimethylenunterbrochenen Alkadienylacetaten mit (*Z,Z*)-Geometrie setzt man die aus den Phosphoniumsalzen **3b** bzw. **20a** und **20c** freigesetzten Ylide mit (*Z*)-5-Decenal³⁾ (**26a**) bzw. dem ungesättigten Esteraldehyd **26b** und **26c** um. Dabei entstehen die Alkadienylacetate **27a** (6*Z*,11*Z*) bzw. **27b** (9*Z*,14*Z*) und der Alkadienester **27c**, der sich zu **28** reduzieren und anschließend zu (7*Z*,12*Z*)-7,12-Hexadecadienylacetat (**29**) acetylieren läßt. Die beiden ω -substituierten ungesättigten Aldehyde **26b** und **c** erhält man durch Pyridinium-chlorochromat-Oxidation (PCC) der entsprechenden Alkohole **30**, und diese wiederum durch Hydroborierung/Oxidation der terminalen Doppelbindung der eingangs beschriebenen Alkadiene **6a** und **b**.

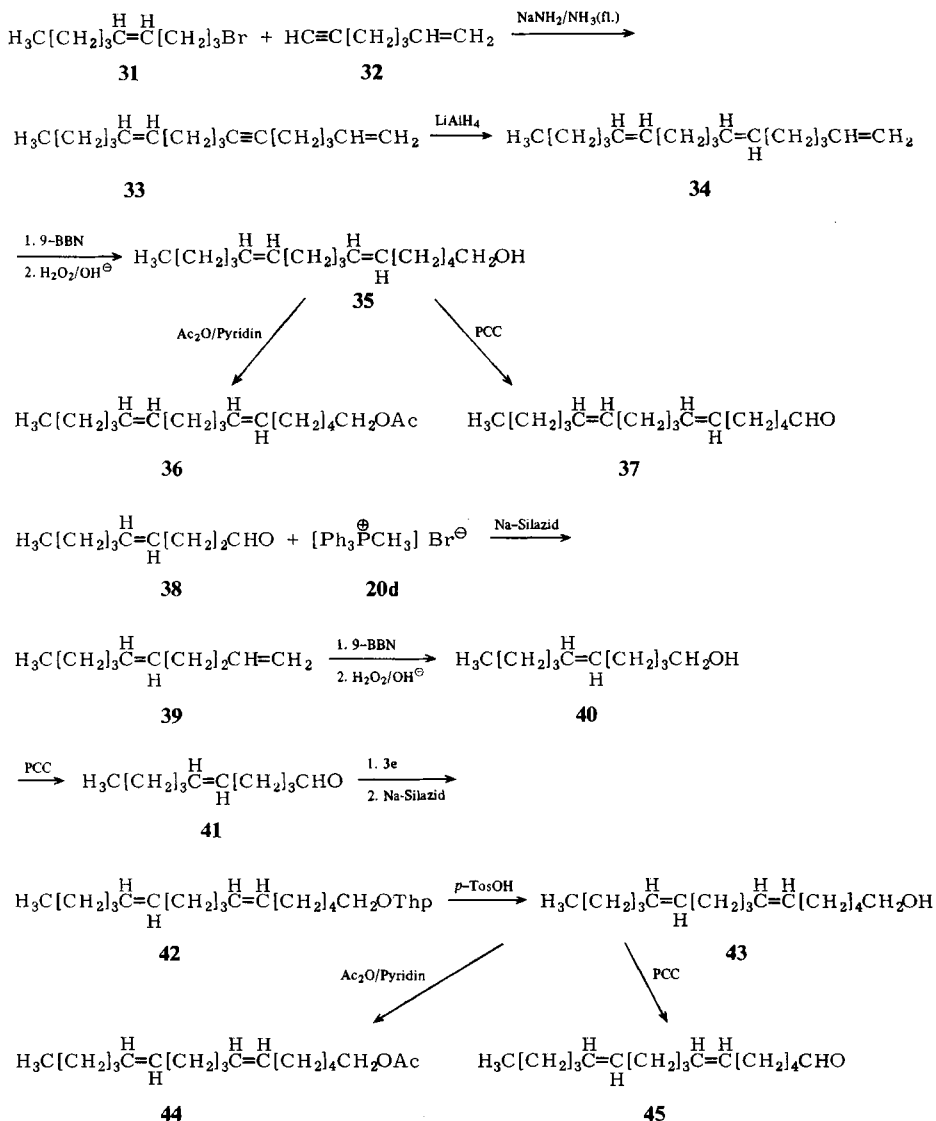
Schema 4



Zum Aufbau von trimethylenunterbrochenen (*E,Z*)- und (*Z,E*)-Alkadienen wurden die in Schema 5 gezeigten Synthesewege eingeschlagen:

(*Z*)-4-Nonenylbromid³⁾ (**31**) und das Anion von 1-Hepten-6-in¹⁰⁾ (**32**) reagieren zum Alkylierungsprodukt **33**, dessen partielle Hydrierung mit LiAlH_4 zu (*6E,11Z*)-1,6,11-Hexadecatrien (**34**) führt. Durch Hydroborierung von **34** mit 9-BBN und Oxidation mit H_2O_2 kommt man zum Alkohol **35**, seine Acetylierung liefert das Alkadienylacetat **36** und die Oxidation das Hexadecadienal **37** (Schema 5).

Schema 5



Zur Darstellung der isomeren Verbindung mit umgekehrter Doppelbindungsgeometrie (6Z,11E) wird (*E*)-4-Nonenal³⁾ (38) mit dem zum Phosphoniumsalz 20d korrespondierenden Ylid zum Alkadien 39 olefiniert und dieses durch Hydroborierung (9-BBN)/Oxidation in das (*E*)-5-Decen-1-ol (40) umgewandelt. Der aus 40 mit CrO₃/Pyridin · HCl erhaltene Aldehyd 41 wird mit dem aus 3e generierten Ylid zum Alkadienyl(tetrahydropyran)yl ether 42 umgesetzt, den man ohne Reinigung hydrolysiert. Das Alkadienol 43 läßt sich nun zum (6Z,11E)-Hexadecadienylacetat 44 acetylieren, bzw. durch Oxidation mit PCC zu 45 oxidieren (Schema 5).

Gaschromatographische Isomerenbestimmung

Die Isomerenreinheit der synthetisierten Alkadiene wird weitgehend von den verwendeten Olefinierungsreaktionen bestimmt. Dabei besitzt die (*Z*)-selektive Wittigreaktion nach der Silazid-Methode⁷⁾ eine (*Z*)-Stereo-selektivität von ca. 97%, die durch Crombie-Spaltung⁸⁾ erhaltenen (*E*)-Olefine enthalten etwa 4% an (*Z*)-Isomeren. Die gaschromatographischen Trennungen wurden auf Stahl-Dünnschichtkapillaren mit Diethylenglycolsuccinat (DEGS) als Trennflüssigkeit durchgeführt. Sie erfolgten immer auf der Stufe der Alkadienylacetate, die Bestimmung der Signalflächen erfolgte durch Ausschnei-

Tab. 1. Gaschromatographisch bestimmte Isomerenanteile der synthetisierten Alkadienylacetate^{a)}

Nr.	Verbindung	%	<i>E,E</i>	<i>Z,E</i>	<i>E,Z</i>	<i>Z,Z</i>
	...-Docecadienylacetat					
12a	(4Z,8E)-4,8-...	—	—	94.8	5.0	0.2
21a	(4E,8Z)-4,8-...	0.5	—	99.4	—	0.1
	...-Tetradecadienylacetat					
8a	(4Z,8Z)-4,8-...	0.3	—	3.45	—	96.25
4b	(6Z,10Z)-6,10-...	0.4	—	4.8	—	94.8
4c	(7Z,11Z)-7,11-...	0.4	—	4.2	—	95.4
10f	(6Z,10E)-6,10-...	0.1	—	93.6	0.9	5.4
21b	(4E,8Z)-4,8-...	0.1	—	0.5	99.1	0.3
12b	(4Z,8E)-4,8-...	—	—	96.2	3.5	0.3
12c	(7Z,11E)-7,11-...	—	—	93.5	5.3	1.2
	...-Hexadecadienylacetat					
4d	(8Z,12Z)-8,12-...	0.2	—	2.3	3.4	94.1
8b	(7Z,11Z)-7,11-...	0.2	—	5.35	—	94.45
27b	(6Z,11Z)-6,11-...	0.2	—	4.6	—	95.2
10g	(6Z,10E)-6,10-...	0.5	—	96.7	—	2.8
25	(6E,10Z)-6,10-...	—	0.5	—	98.5	1.0
12d	(7Z,11E)-7,11-...	1.3	—	86.3	—	12.4
10h	(9Z,13E)-9,13-...	1.0	—	84.0	1.5	13.5
27b	(9Z,14Z)-9,14-...	—	—	unter 3.0	—	97.0
29	(7Z,12Z)-7,12-...	—	—	unter 3.0	—	97.0
12e	(8Z,12E)-8,12-...	—	—	93.5	5.5	1.5

a) 100-m-Stahl-Dünnschichtkapillarsäule DEGS, Fraktometer Perkin-Elmer 990, 3,4 atm. N₂, Split, FID.

den und Wiegen der Papierflächen bzw. durch Berechnung der Peakflächen nach der Dreiecksmethode. Die Prozentanteile der einzelnen Isomeren sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Reihenfolge der Elution der Alkadienylacetate unter den gewählten Bedingungen war (*E,E*) vor (*Z,E*), (*E,Z*) und (*Z,Z*). In einigen Fällen konnte die Trennung der (*E,Z*)- und (*Z,E*)-Isomeren nicht erreicht werden; hier wird auf die literaturbekannte Trennung der isomeren 7,11-Hexadecadienylacetate mittels DEGS-Glas-Dünnschichtkapillaren¹¹⁾ mit höherer Auflösung hingewiesen.

Biologische Wirksamkeit

Unter den synthetisierten Verbindungen ist (7*Z*,11*E*)-7,11-Hexadecadienylacetat (**12d**) der aus Weibchen des Getreideschädling *Sitotroga cerealella* isolierte Sexuallockstoff¹²⁾. Für eine weitere Gelechiidenart, *Pectinophora gossypiella*, wurde **12d** gemeinsam mit (7*Z*,11*Z*)-7,11-Hexadecadienylacetat (**8b**) als Pheromonkomplex der Weibchen identifiziert¹³⁾. (6*E*,11*Z*)-6,11-Hexadecadienylacetat (**36**) und (6*E*,11*Z*)-6,11-Hexadecadienal (**37**) sind die beiden Komponenten des Sexuallockstoffes der Saturnide *Antheraea polyphemus*¹⁴⁾ und wurden mit anderer Mengenzusammensetzung mittels elektrophysiologischer und chromatographischer Methoden in Weibchendrüssen von *A. pernyi* gefunden¹⁵⁾.

In Zusammenarbeit mit der Abteilung für Pflanzenschutzforschung der *Hoechst AG* (Frankfurt) wurden jeweils 1 mg der synthetisierten Alkadienylacetate in vier Testarealen in Wäldern und in Obst- und Gemüseanbaugebieten in der Umgebung Frankfurts ausgebracht und die Fallen in wöchentlichen Intervallen kontrolliert¹⁶⁾. Dabei erwies sich (4*Z*,8*E*)-4,8-Tetradecadienylacetat (**12b**) als schwach fängig für Männchen der Oecophoridae *Barkhausenia schefferella*. (7*Z*,11*Z*)-7,11-Tetradecadienylacetat (**4c**) war attraktiv für männliche Falter der Noctuide *Conistra vaccinii*, (6*Z*,11*Z*)-6,11-Hexadecadienylacetat (**27a**) ergab positive Fangergebnisse für Saturnidenmännchen *Eudia pavonia*¹⁶⁾.

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-Dünnschichtkapillare DEGS, 100 m × 0.3 mm ID, Split, 1.5 ml N₂/min, FID.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen und Synthesebausteine ist in vielen Fällen literaturbekannt oder wurde in vorangehenden Arbeiten dieser Serie zusammenfassend referiert³⁾.

*Carbonylolefinierung nach der Silazid-Methode*⁷⁾. – Darstellung von **4a–f**, **6a, b**, **10a–h**, **21a, b**, **23a, b**, **27a–c**, **39** und **42**: Unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß werden nach Vorschrift 4. in Lit.⁷⁾ zu einer Lösung von 20.0 mmol Phosphoniumsalz in 20 ml absol. THF 3.66 g (20.0 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid (Na-Silazid) in 30 ml THF gegeben, und das entstandene Ylid wird bei -78°C mit 20.0 mmol des entsprechenden Aldehyds, gelöst in 20 ml wasserfreiem THF, versetzt. Zunächst wird 1 h bei -78°C und dann 12 h bei Raumtemp. gerührt, sodann das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hexan digeriert. Die Lösung wird, wie in Lit.⁷⁾ beschrieben, vom Phosphanoxid abgetrennt, mit NaHSO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), eingeengt, und die Syntheseprodukte werden i. Vak. destilliert (Ausb., physikalische Konstanten und spektroskopische Daten vgl. Tab. 2).

*LiAlH₄-Reduktion zur Darstellung der Alkohole **7a, b**, **11a–e** und **28***: In 100 ml wasserfreiem Ether werden nach bekannter Methode 200 mmol des entsprechenden Carbonsäureesters mit 3.98 g (105 mmol) LiAlH_4 reduziert (experimentelle Daten siehe Tab. 2).

*Hydrolyse von Thp-Ethern zu **7c** und **43***: 10 mmol des Alkenyl(tetrahydropyran)yl ethers werden in 70 ml Methanol und 10 ml H_2O gelöst, die Lösung wird mit 400 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand mit Ether extrahiert, die Etherlösung neutral gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), eingeengt und der Rückstand destilliert (Tab. 2).

*Acetylierung von Alkoholen zu **8a–c**, **12a–e**, **17**, **21a**, **25**, **29**, **36** und **44***: 100 mmol Alkohol 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).

*2-Alkenyl-3-chlortetrahydro-2H-pyran **15a** und **b***: Zu einer gekühlten Lösung der aus 0.50 mol Alkenylbromid und 13.00 g Magnesium in 100 ml absol. Ether dargestellten Grignardverbindung **13** werden nach Lit.⁸⁾ 77.50 g (0.50 mol) 2,3-Dichlortetrahydro-2H-pyran (**14**) in Ether getropft. Anschließend kocht man die Lösung 1 h, rührt weiter für ca. 12 h und hydrolysiert darauf überschüssiges Grignardreagenz mit kalter NH_4Cl -Lösung. Die ausgefallenen Salze werden in verd. Salzsäure gelöst, die Etherphase wird abgetrennt, getrocknet (Na_2SO_4), eingeengt, und die Produkte werden destilliert (Sdp., physikalische und experimentelle Daten in Tab. 2).

*Crombispaltung*⁸⁾ zu (*E*)-Alkenolen **16a** und **b**: Nach Lit.⁸⁾ werden 230 mmol des entsprechenden Pyranderivates **15** mit 12.00 g (0.52 mol) fein suspendiertem Natrium in 300 ml wasserfreiem Ether zu den Alkadien-1-olen **16** gespalten (Tab. 2).

*Hydroborierung terminaler Doppelbindungen. – Darstellung von **18**, **24a, b**, **30a, b**, **35** und **40***: Unter Stickstoffschutz wird zu 8 mmol des terminal-ungesättigten Alkens, gelöst in 30 ml THF, unter Kühlung eine Lösung von 1.00 g (8.00 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) getropft. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 h, läßt auf Raumtemp. erwärmen und tropft nach erneuter Kühlung auf 0°C vorsichtig eine Lösung von 3.18 g (32.80 mmol) NaOH in 37 ml H_2O und anschließend 33 ml H_2O_2 (30proz.) zu. Das THF wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Ether extrahiert, die etherische Lösung getrocknet (Na_2SO_4), und die Reaktionsprodukte werden destilliert (Ausb., Sdp. und Spektren siehe Tab. 2).

*Pyridinium-chlorochromat-Oxidation*¹⁷⁾ zu **19**, **22a, b**, **26b, c**, **37**, **41** und **45**: Zu einer Suspension von 22.60 g (105.00 mmol) Pyridinium-chlorochromat (PCC) in 150 ml absol. CH_2Cl_2 werden unter N_2 -Atmosphäre und Rühren 70.00 mmol der Alkohole in 20 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h gibt man 200 ml Ether zu, die Lösung wird dekantiert, der zähe Rückstand dreimal mit Ether digeriert, die vereinigten organischen Phasen werden etwas eingeengt und über eine kurze Kieselgelsäule vorgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand i. Vak. (Analysen siehe Tab. 2).

Tab. 2. Ausbeuten, Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen

Nr.	Verbindung	% Ausb. Sdp. [°C/Torr]	aus	Formel (Molmasse)	Analyse C H	¹ H-NMR-Spektrum τ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
	<i>(1Z,5Z)-1,5-Alkadiene</i>							
4a	(4Z,8Z)-4,8-Tetradeca- diensäure-ethyl ester	59 ^{a)} 105 – 120/0.01 k)	2a + 3a	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 75.86 10.98	4.65 (mc, 4 olef. H), 5.95 (q, 10 Hz, OCH ₂)	1730 (C=O)	252
4b	(6Z,10Z)-6,10-Tetradeca- diethylacetat	24 ^{a)} 103 – 105/0.3	2b + 3b	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 76.47 11.13	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.00 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1745 (C=O)	252
4c	(7Z,11Z)-7,11-Tetradeca- diethylacetat	30 ^{a)} 80 – 100/0.05 k)	2c + 3c	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 76.33 11.30	4.75 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.10 (s, CH ₃)	1750 (C=O)	252
4d	(8Z,12Z)-8,12-Hexadeca- diethylacetat	43 ^{a)} 110 – 120/0.01 k)	2b + 3d	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.83 11.70	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280
4e	(6Z,10Z)-6,10-Tetradeca- diethyl(tetrahydro- pyran)yl ether	a) als Rohprodukt weiter umgesetzt	2b + 3e					
4f	(7Z,11Z)-7,11-Hexadeca- diensäure-ethyl ester	74 ^{a)} 112/0.05	2d + 3e	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.88 11.36	4.60 (mc, 4 olef. H), 5.85 (q, 10 Hz, OCH ₂)	1735 (C=O)	280
6a	(Z)-7,11-Dodecadien- säure-ethyl ester	54 ^{a)} 115 – 125/0.05 k)	3f + 5	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.3)	Ber. 74.95 10.78 Gef. 75.07 10.88	3.70 – 5.30 (5 olef. H), 5.90 (q, 8 Hz, OCH ₂)	1735 (C=O)	224
6b	(Z)-9,13-Tetradeca- diethylacetat	58 ^{a)} 100 – 120/0.3 k)	3g + 5	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 75.92 11.24	3.50 – 5.30 (5 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	252
7a	(4Z,8Z)-4,8-Tetradeca- decadien-1-ol	66 ^{b)} 110 – 120/0.1 k)	4a	C ₁₄ H ₂₆ O (210.4)	Ber. 79.94 12.46 Gef. 80.00 12.32	4.60 (mc, 4 olef. H), 6.45 (t, 8 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	210
7b	(7Z,11Z)-7,11-Hexadeca- dien-1-ol	68 ^{b)} 136 – 143/0.5	4f	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.60 12.68 Gef. 80.62 12.32	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.50 (t, 9 Hz, CH ₂ O)	3340 (O–H)	238
7c	(6Z,10Z)-6,10-Tetradeca- dien-1-ol	48 ^{a), c)} 75 – 90/0.01 k)	4e	C ₁₄ H ₂₆ O (210.4)	Ber. 79.94 12.46 Gef. 79.83 12.15	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.40 (t, 8 Hz, CH ₂ O)	3400 (O–H)	210

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb. Sdp. [°C/Torr]	aus	Formel (Molmasse)	Analyse C H	¹ H-NMR-Spektrum τ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)	
8a	(4Z,8Z)-4,8-Tetradeca- dienylacetat	80 ^{d)} 85 – 100/0.01 k)	4a	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 76.02 11.28	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	252	
8b	(7Z,11Z)-7,11-Hexadeca- dienylacetat	65 ^{d)} 110 – 120/0.01 k)	7b	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.89 11.42	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 9 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280	
8c	(6Z,10Z)-6,10-Tetradeca- dienylacetat	70 ^{d)} 103 – 105/0.3	7c	Analysendaten wie 4b					
10a	(1Z,5E)-1,5-Alkadiene säure-ethyl ester	58 ^{a)} 65 – 85/0.01 k)	3a + 9a	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.3)	Ber. 74.95 10.78 Gef. 74.96 11.07	4.65 (mc, 4 olef. H), 5.95 (q, 8 Hz, OCH ₃)	1725 (C=O)	224	
10b	(4Z,8E)-4,8-Tetradeca- diensäure-ethyl ester	65 ^{a)} 85 – 115/0.01 k)	3a + 9b	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 75.94 11.34	4.70 (mc, 4 olef. H), 5.95 (q, 8 Hz, OCH ₃)	1730 (C=O)	252	
10c	(7Z,11E)-7,11-Tetradeca- diensäure-ethyl ester	50 ^{a)} 120 – 140/0.07 k)	3f + 9c	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 75.86 10.89	4.70 (mc, 4 olef. H), 5.95 (q, 7 Hz, OCH ₃)	1735 (C=O)	252	
10d	(7Z,11E)-7,11-Hexadeca- diensäure-ethyl ester	48 ^{a)} 133 – 138/0.1	3f + 9d	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 77.10 11.51	4.70 (mc, 4 olef. H), 5.95 (q, 9 Hz, OCH ₃)	1730 (C=O)	280	
10e	(8Z,12E)-8,12-Hexadeca- diensäure-ethyl ester	45 ^{a)} 120 – 130/0.05 k)	3h + 9e	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.78 11.32	4.65 (mc, 4 olef. H), 5.95 (q, 8 Hz, OCH ₃)	1730 (C=O)	280	
10f	(6Z,10E)-6,10-Tetradeca- dienylacetat	65 ^{a)} 100 – 120/0.1 k)	3b + 9a	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 76.29 11.10	4.65 (mc, 4 olef. H), 6.00 (t, 7 Hz, CH ₂ O), 8.20 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	252	
10g	(6Z,10E)-6,10-Hexadeca- dienylacetat	52 ^{a)} 110 – 120/0.05 k)	3b + 9b	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.80 11.44	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.06 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280	
10h	(9Z,13E)-9,13-Hexadeca- dienylacetat	45 ^{a)} 125 – 140/0.1 k)	3g + 9c	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.89 11.36	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb. Sdp. [°C/Torr]	aus	Formel (Molmasse)	Analyse C H	¹ H-NMR-Spektrum τ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
11a	(4Z,8E)-4,8-Dodeca- dien-1-ol	82 ^{a)} 85 – 100/0.01 k)	10a	C ₁₂ H ₂₂ O (182.3)	Ber. 79.06 12.16 Gef. 78.93 12.15	4.60 (mc, 4 olef. H), 6.40 (t, 7 Hz, CH ₂ O)	3400 (O–H)	182
11b	(4Z,8E)-4,8-Tetradeca- dien-1-ol	70 ^{b)} 70 – 90/0.05 k)	10b	C ₁₄ H ₂₆ O (210.4)	Ber. 79.94 12.46 Gef. 80.26 12.26	4.60 (mc, 4 olef. H), 6.40 (t, 6 Hz, CH ₂ O)	3400 (O–H)	210
11c	(7Z,11E)-7,11-Tetradeca- dien-1-ol	67 ^{b)} 100 – 120/0.2 k)	10c	C ₁₄ H ₂₆ O (210.4)	Ber. 79.94 12.46 Gef. 80.38 11.91	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.50 (t, 9 Hz, CH ₂ O)	3400 (O–H)	210
11d	(7Z,11E)-7,11-Hexadeca- dien-1-ol	66 ^{b)} 133 – 136/0.05	10d	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.60 12.68 Gef. 80.51 12.42	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.50 (t, 9 Hz, CH ₂ O)	3400 (O–H)	238
11e	(8Z,12E)-8,12-Hexadeca- dien-1-ol	75 ^{b)} 110 – 115/0.05 k)	10e	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.60 12.68 Gef. 80.42 12.45	4.60 (mc, 4 olef. H), 6.40 (t, 7 Hz, CH ₂ O)	3400 (O–H)	238
12a	(4Z,8E)-4,8-Dodeca- dienylacetat	85 ^{d)} 85 – 100/0.05 k)	11a	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ (224.4)	Ber. 74.95 10.78 Gef. 74.81 10.80	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	224
12b	(4Z,8E)-4,8-Tetradeca- dienylacetat	78 ^{d)} 80 – 100/0.01 k)	11b	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 76.56 11.56	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.10 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	252
12c	(7Z,11E)-7,11-Tetradeca- dienylacetat	84 ^{d)} 90 – 110/0.2 k)	11c	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 76.07 11.01	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.10 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	252
12d	(7Z,11E)-7,11-Hexadeca- dienylacetat	62 ^{d)} 100 – 110/0.01 k)	11d	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.89 11.32	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 9 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280
12e	(8Z,12E)-8,12-Hexadeca- dienylacetat	80 ^{d)} 100 – 129/0.01 k)	11e	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.79 11.62	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280
21a	(1E,5Z)-1,5-Alkadiene (4E,8Z)-4,8-Dodeca- dienylacetat	37 ^{a)} 70 – 90/0.01 k)	19 + 20a	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (224.3)	Ber. 74.95 10.78 Gef. 74.78 10.92	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	224

Tab. 2. (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb. Sdp. [°C/Torr]	aus	Formel (Molmasse)	Analyse C H	¹ H-NMR-Spektrum τ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
21b	(4E,8Z)-4,8-Tetradeca- dienylacetat	45 ^{a)} 110–130/0.1 ^{k)}	19 + 20b	C ₁₆ H ₂₆ O ₂ (252.4)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 76.47 11.13	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.00 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.00 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	252
22a	(E)-4,7-Octadienal	78 ^{e)} 70–90/15 ^{k)}	16a	C ₈ H ₁₂ O (124.2)	Ber. 77.38 9.74 Gef. 77.37 9.70	0.20 (t, 2 Hz, CHO), 3.70–5.30 (m, 5 olef. H)	2720 (C–H)	124
22b	(E)-4,9-Decadienal	74 ^{e)} 80–105/15 ^{k)}	16b	C ₁₀ H ₁₆ O (152.2)	Ber. 78.89 10.59 Gef. 78.57 10.56	0.10 (t, 2 Hz, CHO), 3.70–5.30 (m, 5 olef. H)	2720 (C–H)	152
23a	(4E,8Z)-1,4,8-Dodecatrien	62 ^{a)} 100–124/0.5 ^{k)}	20a + 22a	C ₁₂ H ₂₀ (164.3)	Ber. 87.73 12.27 Gef. 87.88 12.42	3.70–5.30 (m, 7 olef. H)	–	164
23b	(6E,10Z)-1,6,10-Hexa- decatrien	58 ^{a)} 90–100/0.01 ^{k)}	20b + 22b	C ₁₆ H ₂₆ (218.4)	Ber. 88.00 12.00 Gef. 87.85 11.97	3.60–5.30 (m, 7 olef. H)	–	218
24a	(4E,8Z)-4,8-Dodeca- dien-1-ol	60 ^{l)} 80–100/0.1 ^{k)}	23a	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (182.3)	Ber. 79.06 12.16 Gef. 79.15 12.23	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.40 (t, 8 Hz, CH ₂ O)	3400 (O–H)	182
24b	(6E,10Z)-6,10-Hexadeca- dien-1-ol	64 ^{l)} 85–110/0.01 ^{k)}	23b	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.06 12.68 Gef. 79.81 12.46	4.60 (mc, 4 olef. H), 6.40 (t, 7 Hz, CH ₂ O)	3400 (O–H)	238
25	(6E,10Z)-6,10-Hexadeca- dienylacetat	77 ^{d)} 100–115/0.01 ^{k)}	24b	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.92 11.32	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.10 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280
27a	(1Z,6Z)-1,6-Alkadiene (6Z,11Z)-6,11-Hexadeca- dienylacetat	44 ^{a)} 110–130/0.01 ^{k)}	3b + 26a	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.81 11.68	4.60 (mc, 4 olef. H), 5.90 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.00 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280
27b	(9Z,14Z)-9,14-Hexadeca- dienylacetat	55 ^{a)} 110–130/0.03 ^{k)}	20a + 26b	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.80 11.73	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280
27c	(7Z,12Z)-7,12-Hexadeca- diensäure-ethyl ester	74 ^{a)} 140/0.01 ^{k)}	20c + 26c	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.89 11.76	4.70 (mc, 4 olef. H), 5.95 (t, 8 Hz, OCH ₂)	1730 (C=O)	280

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb. Sdp. [°C/Torr]	aus	Formel (Molmasse)	Analyse C H	¹ H-NMR-Spektrum τ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
28	(7Z,12Z)-7,12-Hexadeca- dien-1-ol	85 ^{b)} 90–110/0.05 ^{k)}	27c	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.60 Gef. 80.57	4.60 (mc, 4 olef. H), 6.40 (t, 8 Hz, CH ₂ O)	3350 (O–H)	238
29	(7Z,12Z)-7,12-Hexadeca- dienylacetat	84 ^{d)} 80–100/0.01 ^{k)}	28	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 Gef. 76.71	4.70 (mc, 4 olef. H), 6.05 (t, 8 Hz, CH ₂ O), 8.05 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280
34	(1E,6Z)-1,6-Alkadiene (6E,11Z)-1,6,11-Hexa- decatrien	80 ^{g)} 100–105/0.05 ^{k)}		C ₁₆ H ₂₈ (220.4)	Ber. 87.20 Gef. 87.43	4.70 (m, 7 olef. H),	960 (=C–H)	220
35	(6E,11Z)-6,11-Hexadeca- dien-1-ol	68 ^{f)} 140/0.2 ^{k)}	34	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.60 Gef. 80.57	4.60 (mc, 4 olef. H), 6.40 (t, 7 Hz, CH ₂ O)	3350 (O–H)	238
36	(6E,11Z)-6,11-Hexadeca- dienylacetat	80 ^{d)} 120–130/0.01 ^{k)}	35	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 Gef. 77.19	4.65 (m, 4 olef. H), 5.95 (t, 7 Hz, CH ₂ O), 8.00 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	280
37	(6E,11Z)-6,11-Hexadeca- dienal	63 ^{e)} 115–130/0.05 ^{k)}	35	C ₁₆ H ₂₈ O (236.4)	Ber. 81.29 Gef. 80.99	0.20 (t, 2 Hz, CHO), 4.60 (m, 4 olef. H)	1730 (C=O)	236
42	(1Z,6E)-1,6-Alkadiene (6Z,11E)-6,11-Hexadeca- dienyl(tetrahydro- pyranyl)ether	a)	41+3e	Als Rohprodukt weiter umgesetzt				
43	(6Z,11E)-6,11-Hexadeca- dien-1-ol	52 ^{e)} 140/0.3 ^{k)}	42	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. 80.60 Gef. 80.67	4.60 (m, 4 olef. H), 6.40 (t, 7 Hz, CH ₂ O)	3350 (O–H)	238
44	(6Z,11E)-6,11-Hexadeca- dienylacetat	58 ^{d)} 110–120/0.01 ^{k)}	43	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	Ber. 77.09 Gef. 77.28	4.60 (m, 4 olef. H), 5.95 (t, 7 Hz, CH ₂ O), 8.00 (s, CH ₃)	1735 (C=O)	280
45	(6Z,11E)-6,11-Hexadeca- dienal	54 ^{e)} 120/0.05 ^{k)}	43	C ₁₆ H ₂₈ O (236.4)	Ber. 81.29 Gef. 80.94	0.20 (t, 2 Hz, CHO), 4.60 (m, 4 olef. H)	1730 (C=O)	236

Tab. 2. (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb. Sdp. [°C/Torr]	aus	Formel (Molmasse)	Analyse C H	¹ H-NMR-Spektrum τ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
<i>Sonstige Verbindungen</i>								
15a	2-Allyl-3-chlor-2H-3,4,5,6-tetrahydro- <i>pyran</i>	51 ^{h)} 63 – 67/14	13a + 14	Ohne weitere Identifizierung umgesetzt				160/ 162
15b	3-Chlor-3,4,5,6-tetrahydro-2-(4-pentenyl)-2H-pyran	58 ^{h)} 100 – 122/20	13b + 14	Ohne weitere Identifizierung umgesetzt				188/ 190
16a	(E)-4,7-Octadien-1-ol	51 ^{b)} 96/14; Lit. ⁶⁾ 92 – 98/14	15a			3.80 – 5.30 (m, 5 olef. H), 6.50 (t, 6 Hz, CH ₂ O), 6.00 (s, OH)	990 (= C–H)	126
16b	(E)-4,9-Decadien-1-ol	67 ^{b)} 110 – 120/14	15b	C ₁₀ H ₁₈ O (154.3)	Ber. 77.86 11.76 Gef. 77.76 11.59	3.70 – 5.40 (m, 5 olef. H), 6.50 (t, 6 Hz, CH ₂ O), 6.10 (s, OH)	980 (= C–H)	154
17	(E)-4,7-Octadienylacetat	86 ^{d)} 80 – 100/15k); Lit. ⁶⁾ 80 – 100/15	16b			3.80 – 5.30 (m, 5 olef. H), 5.95 (t, 8 Hz, CH ₂), 8.10 (s, CH ₃)	1740 (C=O)	168
18	(E)-8-Hydroxy-4-octenylacetat	56 ^{d)} 110 – 120/0.05k)	17	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.2)	Ber. 64.49 9.74 Gef. 64.80 9.93	4.55 (mc, 2 olef. H), 5.95 und 6.45 (2 t, 8 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O)	186
19	(E)-7-Formyl-4-octenylacetat	71 ^{e)} 90 – 100/0.4k)	18	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. 65.19 8.75 Gef. 65.36 8.21	4.55 (mc, 2 olef. H), 5.95 (t, 7 Hz, CH ₂ O), 0.20 (t, 2 Hz, CHO)	2720 (CHO)	184
26a	(Z)-5-Decenal	54 ^{e)} 110/14k); Lit. ⁶⁾ 100 – 120/14k)						
26b	(Z)-13-Formyl-9-tridecylacetat	57 ^{e)} 110 – 130/0.05k)		C ₁₆ H ₂₈ O ₃ (268.4)	Ber. 71.60 10.51 Gef. 71.87 10.41	4.65 (mc, 2 olef. H), 5.95 (t, 7 Hz, CH ₂ O), 0.30 (t, 2 Hz, CHO)	2720 (CHO)	268

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	% Ausb. Sdp. [°C/Torr]	aus	Formel (Molmasse)	Analyse C H	¹ H-NMR-Spektrum τ-Werte, CDCl ₃	IR-Spektrum (Film)	MS (M ⁺)
26c	(Z)-10-Formyl-7-decensäure	61 ^{e)} 120 – 140/0.4 ^{k)}	30b	C ₁₄ H ₂₆ O ₃ (240.3)	Ber. 69.96 Gef. 70.01	10.06 10.14 4.60 (mc, 2 olef. H), 5.90 (t, 7 Hz, CH ₂ O), 0.20 (t, 2 Hz, CHO)	2720 (CHO)	240
30a	(Z)-14-Hydroxy-9-tetradecylacetat	69 ^{f)} 130 – 135/0.1 ^{k)}		C ₁₆ H ₃₀ O ₃ (270.4)	Ber. 71.07 Gef. 70.87	11.18 11.07 4.65 (mc, 2 olef. H), 5.95 und 6.45 (2 t, 8 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O)	270
30b	(Z)-12-Hydroxy-7-dodecensäure-ethyl ester	60 ^{f)} 140 – 160/4 ^{k)}		C ₁₄ H ₂₆ O ₃ (242.4)	Ber. 69.38 Gef. 69.39	10.81 10.65 4.70 (mc, 2 olef. H), 5.90 und 6.40 (2 t, 7 Hz, CH ₂ O)	1740 (C=O)	242
33	(Z)-1,11-Hexadecadien-6-in	71 ^{l)} 115 – 130/0.01 ^{k)}		C ₁₆ H ₂₆ (218.4)	Ber. 88.00 Gef. 87.70	12.00 11.55 3.80 – 5.20 (m, 5 olef. H)	980 (=C–H)	218

a) Wittig-Olefinierung. – b) LiAlH₄-Reduktion. – c) Hydrolyse des Thp-Ethers. – d) Acetylierung mit Ac₂O/Pyridin. – e) Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat. – f) Hydrobonyerung/Oxidation mit 9-BBN/H₂O₂. – g) Partielle Hydrierung mit LiAlH₄¹⁸⁾. – h) Alkylierung von 14. – i) Crombie-spaltung⁸⁾. – j) Acetylidkupplung. – k) Badtemp., Kugelrohrdestillation.

(Z)-1,11-Hexadecadien-6-in (33): Zu 500 ml flüssigem Ammoniak gibt man eine Spatelspitze $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und 0.35 g (50.0 mmol) Lithium. Nachdem sich die anfangs blaue Lösung grau verfärbt hat, werden 4.70 g (50.0 mmol) 1-Hepten-6-in (32) in 20 ml THF und nach 1 h 9.48 g (48.0 mmol) (Z)-4-Nonenylbromid (31) in 50 ml THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der Temp. des siedenden Ammoniaks gerührt, anschließend das Ammoniak verdampft, und der Rückstand mit 10proz. NH_4Cl -Lösung versetzt. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser neutral gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet, i. Vak. eingengt, und das Reaktionsprodukt destilliert (Tab. 2).

Partielle Hydrierung von 33 zu (6E,11Z)-1,6,11-Hexadecatrien (34): 3.50 g (16.0 mmol) 33 werden nach Lit.¹⁸⁾ mit 2.00 g (52.0 mmol) LiAlH_4 in 4 ml THF und 30 ml Diglyme reduziert (Ausb., Sdp. und Analysendaten siehe Tab. 2).

- 1) XL. Mitteilung: H. J. Bestmann, K. H. Koschatzky, H. Platz, J. Süß, O. Vostrowsky, W. Knauf, G. Burghardt und I. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1359; als 39. Mitteilung gilt: O. Vostrowsky und H. J. Bestmann, Mitt. Dtsch. Ges. Allg. Angew. Entomol. **2**, 252 (1981); als 38. Mitteilung gilt: H. J. Bestmann, ebenda **2**, 242 (1981); 37. Mitteilung: H. J. Bestmann und Kedong Li, Tetrahedron Lett. **22**, 4941 (1981).
- 2) D. Schneider, Z. Vgl. Physiol. **40**, 8 (1957).
- 3) H. J. Bestmann, K. H. Koschatzky, W. Schätzke, J. Süß und O. Vostrowsky, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1705.
- 4) H. J. Bestmann und O. Vostrowsky, Chem. Phys. Lipids **24**, 335 (1979).
- 5) H. J. Bestmann, J. Süß und O. Vostrowsky, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 2117.
- 6) H. J. Bestmann, K. H. Koschatzky, A. Plenchette, J. Süß und O. Vostrowsky, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 536.
- 7) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).
- 8) L. Crombie und S. Harper, J. Chem. Soc. **1950**, 1707.
- 9) H. J. Bestmann, Actes 1^{er} Int. Congr. Comp. Phosphorés, Rabat, Okt. 1977, S. 519; H. J. Bestmann, Pure Appl. Chem. **51**, 515 (1979); **52**, 771 (1980); H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaff, Angew. Chem. **91**, 945 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 876 (1979); H. J. Bestmann, J. Chandrasekhar, W. G. Downey und P. v. R. Schleyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 978.
- 10) 1-Hepten-6-in (32) erhält man einfach durch Alkylierung von Li- oder Na - $\text{C}\equiv\text{CH}$ mit käuflichem 4-Pentenylbromid; Ausb. 46%, Sdp. 85 - 89°C.
- 11) H. Disselnkötter, K. Eiter, W. Karl und D. Wendrich, Tetrahedron **32**, 1591 (1976).
- 12) K. W. Vick, H. C. F. Su, L. L. Sower, P. G. Mahany und P. C. Drummond, Experientia **30**, 17 (1974); H. C. F. Su und P. G. Mahany, J. Econ. Entomol. **67**, 319 (1974).
- 13) H. E. Hummel, L. K. Gaston, H. H. Shorey, R. S. Kaae, K. J. Byrne und R. M. Silverstein, Science **181**, 873 (1973); B. A. Bierl, M. Beroza, R. T. Staten, P. E. Sonnet und V. E. Adler, J. Econ. Entomol. **67**, 211 (1974).
- 14) J. Kochansky, J. Tette, E. F. Taschenberg, R. T. Cardé, K. E. Kaißling und W. Roelofs, J. Insect Physiol. **21**, 1977 (1975).
- 15) H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, Th. Brosche, K. E. Kaißling und G. Kasang, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 16) W. Thomas, W. Knauf, H. J. Bestmann, K. H. Koschatzky, J. Süß und O. Vostrowsky, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17) E. J. Corey und W. Suggs, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.
- 18) R. Rossi und A. Carpita, Synthesis **1977**, 561.

[39/82]