

PHEROMONE-XLII¹⁾. 1,3,6,9-NONADECATETRAEN, DAS SEXUALPHEROMON DES FROST-
SPANNERS OPEROPHTERA BRUMATA (GEOMETRIDAE).

Hans Jürgen Bestmann^{a)*)}, Thorolf Brosche^{a)}, Karl Heinrich Koschatzky^{a)}, Karl
Michaelis^{a)}, Hans Platz^{a)}, Kurt Roth^{a)}, Jochen Suß^{a)}, Otto Vostrowsky^{a)} und
Werner Knauf^{b)}

a) Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henke-
straße 42, D-852 Erlangen und

b) Hoechst AG, Pflanzenschutzforschung, PF 800320, D-6230 Frankfurt.

Summary: By means of GC and GCMS analysis and electrophysiological investi-
gations (Z3, Z6, Z9)-1,3,6,9-nonadecatetraene was identified as sex pheromone
of the winter moth O. brumata, and prepared by stereoselective synthesis me-
thods.

Der Frostspanner Operophtera brumata L. (Geometridae, Lepidoptera) ist ein weit
verbreitet vorkommender Forstschadling, der vor allem in walddah gelegenen
Obstanbaugebieten großen Schaden anrichtet. Bereits 1978 konnte nachgewiesen
werden, daß O. brumata Weibchen, die selber nicht fliegen können, einen Se-
xuallockstoff verwenden, der auf die entsprechenden Männchen eine Lockwirkung
ausübt und ein komplettes Prækopulationsverhalten auslöst²⁾.

Zur Isolierung und Strukturaufklärung dieses Sexualpheromons sammelten wir in
Kirschenanlagen in Mittelfranken jeweils im November der Jahre 1979 und 80
insgesamt ca. 5.000 weibliche Falter direkt von den Bäumen und fingen für die
notwendigen Biotests 500 Männchen der gleichen Art. Den Weibchen wurden die
Abdominalsegmente mit den Pheromondrüsen abgetrennt und diese mittels Hexan
extrahiert. Den über Glaswolle filtrierten Hexanextrakt trennte man mittels
Säulenchromatographie (Kieselgel) mit einem Eluens steigender Polarität (Pen-
tan, Pentan/Ether, Ether und Methanol) in 16 Fraktionen³⁾ und testete ali-
quote Anteile der Fraktionen im Elektroantennogramm (EAG)⁴⁾ gegen Männchen-
antennen. Dabei fand sich die gesamte elektrophysiologische Aktivität in ei-
ner früh eluierten Fraktion (Nr. 6, 8% Ether in Pentan), deren Retentions-
volumen in etwa dem von Kohlenwasserstoffen entspricht (Antwortamplituden von
~ 10 Weibchenäquivalenten $\hat{=}$ 1.00 mV).

In einem parallel durchgeführten Elektroantennogramm-(EAG)-screening mit ei-
ner Vielzahl von ein- und mehrfach-ungesättigten Acetaten, Alkoholen und Alde-
hyden, wie sie als Sexuallockstoffe weiblicher Schmetterlinge bekannt sind⁵⁾,
konnten wir für keine dieser Testverbindungen nennenswerte biologische Akti-

vität feststellen. Nur für Kohlenwasserstoffe mit 16 bis 21 C-Atomen und 2 bis 3 Doppelbindungen wurden erhöhte Antwortamplituden gefunden.

Die aktive Fraktion Nr. 6 wurde gaschromatographisch aufgetrennt [WCOT-Glas-kapillare UCON HB 5500, 25 m] und das Säuleneluat synchron gegen einen Elektroantennogramm-Detektor⁶⁾ analysiert. Dabei fanden wir nur ein Signal mit elektrophysiologischer Aktivität, dessen Retentionszeit auf einen C₁₉-Kohlenwasserstoff hinwies. Das mit einer GC-MS-Kopplung aufgenommene Massenspektrum (Abb. 1a, GCMS Finnigan 3200E mit Datensystem 6000; 25m WCOT Glaskapillare OV 101, temperaturprogrammiert, allglass interface, 70eV EI-Spektren) deutete mit dem Molekülion m/e = 260, einer starken Butadienfragmentierung (M⁺ - 54), stark ungesättigten Bruchstücken und einer Reihe gesättigter Alkylionen, die bis zu C₈ zu verfolgen waren, auf das Vorliegen eines Nonadecatetraens hin. Zur weiteren Charakterisierung des Sexuallockstoffes wurde der Extrakt hydriert (Pd/Aktivkohle) und anschließend massenspektroskopisch ein n-Nonadecan (Abb. 1b) identifiziert. Mittels Ozonspaltung und GCMS-Analyse konnte Decanal nachgewiesen werden.

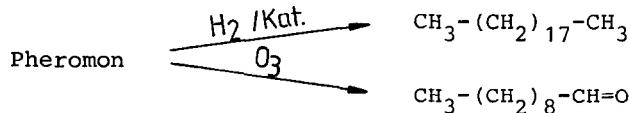
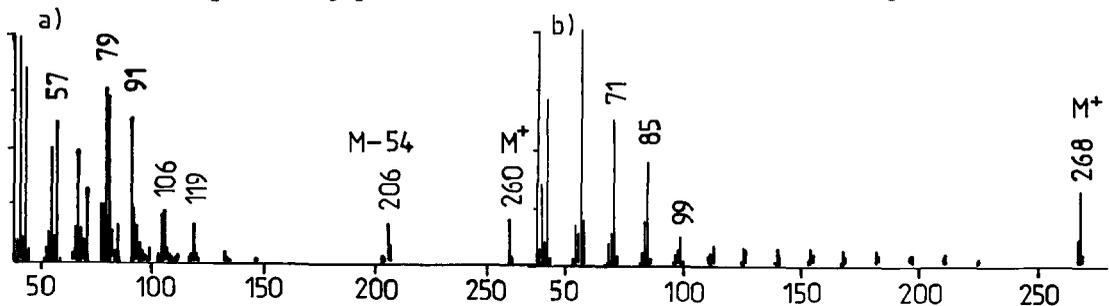
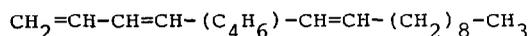


Abbildung 1: a) Massenspektrum des Pheromons von *O. brumata*; b) Spektrum des Hydrierungsproduktes n-Nonadecan (70 eV EI-Spektren).



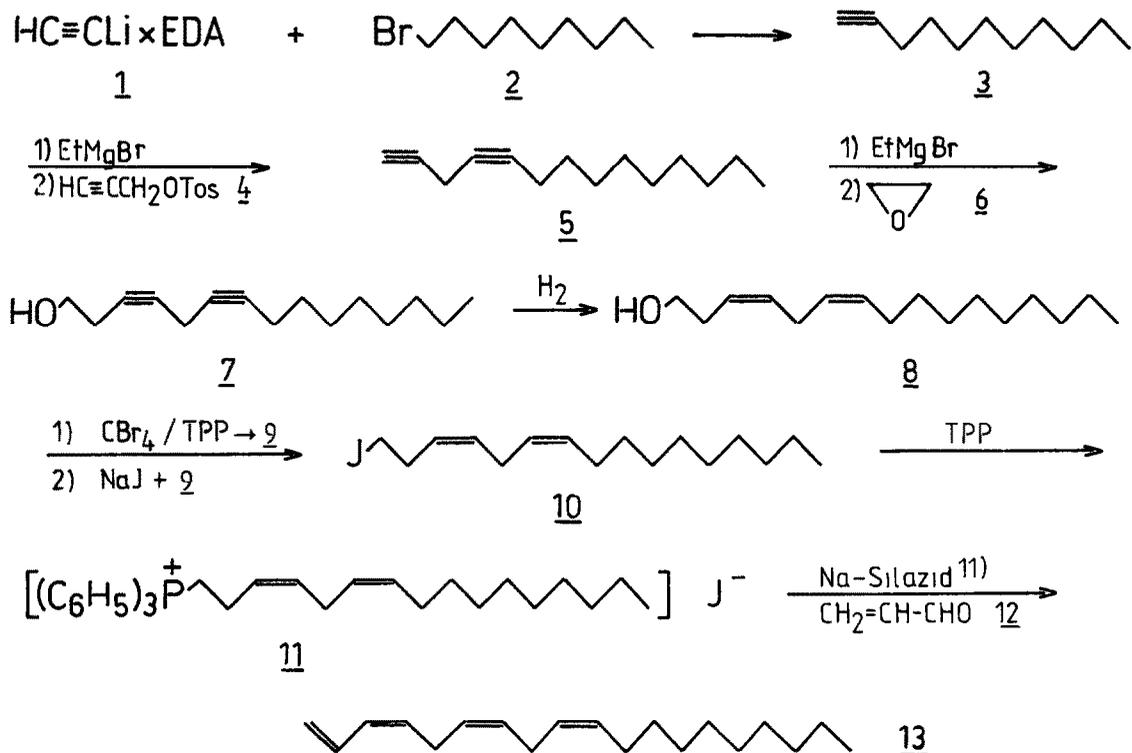
Die charakteristische Butadieneliminierung aus dem Molekülion 260 (M⁺ - 54 (C₄H₈) = 206 (C₁₅H₂₆⁺) sprach für die Anordnung von zumindest zwei Doppelbindungen in Konjugation, ausgehend von C-1⁷⁾. Mit der Bestimmung des Decanals als Ozonolyseprodukt waren damit drei Doppelbindungen mit den Positionen in C-1, C-3 und C-9 eindeutig festgelegt. Für die weitere olefinische Bindung standen nur noch die Position C-5, C-6 oder C-7 zur Diskussion.



Das Massenspektrum eines von uns synthetisierten 1,3,5,9-Nonadecatetraens zeigte zwar eine signifikante Butadieneliminierung aus dem Molekülion, hatte aber mit stark herausragenden Ionen der Sequenz 79^+ , 93^+ und 105^+ mehr ungesättigten Charakter als das des Pheromons. Das Massenspektrum eines synthetischen 1,3,7,9-Nonadecatetraens zeigte ebenfalls keine Übereinstimmung mit dem des Naturprodukts.

Für das verbleibende 1,3,6,9-Isomere wurde ein stereoselektiver Syntheseweg zur Darstellung der entsprechenden (3 \underline{Z} ,6 \underline{Z} ,9 \underline{Z})-1,3,6,9-Verbindung (13) gewählt. Obwohl wir die Geometrie des natürlichen Pheromons nicht kennen, erschien uns diese Konfiguration naheliegend, da methylenunterbrochene (\underline{Z})-Doppelbindungen als Fettsäureabkömmlinge häufig in der Natur vorkommen, und außerdem das einzige bekannte Polyenkohlenwasserstoff-Pheromon, das aus einer Arctiiden-Art isoliert wurde⁸⁾, ebenfalls drei methylenunterbrochene und cis-konfigurierte Doppelbindungen in C-3, C-6 und C-9-Position besitzt⁸⁾. Wie das folgende Formelschema zeigt, wurde der Lithiumacetylid/Ethylendiamin-Komplex (1) mit Nonylbromid (2) zu 3 umgesetzt [Sdp. $83^\circ\text{C}/16$ Torr; Ausb. 68%; ber. C 86.76 H 13.24, gef. C 86.93 H 13.52] und das Grignard-Derivat des resultierenden 1-Undecins (3) mit Propargyltosylat (4) zum 1,4-Tetradecadiin 5 [Sdp. $125^\circ\text{C}/25$ Torr; Ausb. 87%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, CH_3), 2.06 (t, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, = CH), 3.17 (dt, $\text{J}_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, = $\text{C-CH}_2\text{-C=}$)] alkyliert. Die anschließende Reaktion des analog hergestellten Grignardprodukts aus 5 mit Ethylenoxid (6) ergab das 3,6-Hexadecadiin-1-ol [7; Schmp. 31°C ; Ausb. 47%; ber. C 81.99 H 11.18, gef. C 81.71 H 10.84] das sich mit P2-Nickel⁹⁾ partiell zu (3 \underline{Z} ,6 \underline{Z})-3,6-Hexadecadien-1-ol [8; Sdp. $130\text{-}132^\circ\text{C}/0.4$ Torr; Ausb. 84%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, CH_3), 1.57 (OH, H-D), 2.83 (mc, = $\text{C-CH}_2\text{-C=}$), 3.67 (t, CH_2O), 5.25-5.70 (mc, olefin. H)] hydrieren ließ. Die folgende Umsetzung mit $\text{CBr}_4/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{10)}$, NaI und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ergab über die Stufen 9 [Sdp. $115\text{-}120^\circ\text{C}/0.05$ Torr (Luftbad); Ausb. 88%] und 10 [zersetzlich; Rohausbeute 83%; gelbes Öl] das Phosphoniumiodid 11 [Ausb. 52%; zerfließliche, farblose Kristalle], dessen korrespondierendes Ylid nach der Silazidmethode¹¹⁾ generiert und (\underline{Z})-stereoselektiv mit Acrolein (12) zum (3 \underline{Z} ,6 \underline{Z} ,9 \underline{Z})-1,3,6,9-Nonadecatetraen [13; Sdp. $110\text{-}115^\circ\text{C}/0.25$ Torr; Ausb. 37%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, CH_3), 1.29 (mc, $-(\text{CH}_2)_7-$), 1.70-2.40 (m, $-\text{C-CH}_2\text{-C=}$), 2.70-3.10 (m, 4H, = $\text{C-CH}_2\text{-C=}$), 5.00-7.00 (m, olefin. H); MS (70 eV) vgl. Abb. 1a] olefiniert wurde.

13 lieferte ein mit dem Naturprodukt identisches Massenspektrum und zeigte gleiches Retentionsverhalten. Vergleichend EAG-Messungen von insgesamt 5 in diesem Zusammenhang dargestellten Nonadecatetraenen und einer Reihe weiterer Alkatetraene und Alkatriene ergaben die höchsten Antwortamplituden für die Testverbindung 13. Männliche Tiere zeigten im Labortest auf die Verbindung Flügelschwirren und anemotaktische Bewegungen in Richtung der Duftquelle.



Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Hoechst AG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten, und den Mitarbeitern des Instituts für das Sammeln der Insekten.

Literatur

- 1) 41. Mittell.: H.J. Bestmann, K.H. Koschatzky und O. Vostrowsky, Liebigs Ann. Chem., im Druck (1982); 40. Mittell.: H.J. Bestmann, K.H. Koschatzky, H. Platz, J. Süß, O. Vostrowsky, W. Knauf, G. Burghardt und I. Schneider, Liebigs Ann. Chem., im Druck (1982); 39. Mittell.: O. Vostrowsky und H.J. Bestmann, Mitt. Dtsch. Ges. allg. angew. Entomol. 2, 252 (1981).
- 2) G. Szocs und M. Toth, Acta Phytopathol. Acad. Sci. Hung. 13, 212 (1978).
- 3) O. Vostrowsky und H.J. Bestmann, Mitt. Dtsch. Ges. allg. angew. Entomol. 1, 152 (1978).
- 4) D. Schneider, Z. vgl. Physiol. 40, 8 (1957).
- 5) H.J. Bestmann und O. Vostrowsky, in "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel" (R. Wegler, Hgb.), Vol. 6, 29, Springer-Verlag, Heidelberg - New York (1981).
- 6) H. Arn, E. Städler und S. Rauscher, Z. Naturforsch. 30c, 722 (1975).
- 7) O. Vostrowsky, K. Michaelis und H.J. Bestmann, Liebigs Ann. Chem. 1982, 1001.
- 8) W.E. Conner, T. Eisner, R.K. Vander Meer, A. Guerrero, D. Ghiringelli und J. Meinwald, Behav. Ecol. Sociobiol. 7, 55 (1980).
- 9) C.A. Brown und K.K. Ahuja, Chem. Commun. 1973, 553.
- 10) F. Ramirez, N.B. Desai und N.Mc Kelvie, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1745 (1962).
- 11) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).

(Received in Germany 24 June 1982)