

Pheromone 69.¹ Stereoselektive Synthesen nichtkonjugierter bisolefinischer Lepidopteren-Pheromone und Strukturanaloger

Hans Jürgen Bestmann,* Thomas Zeibig, Otto Vostrowsky

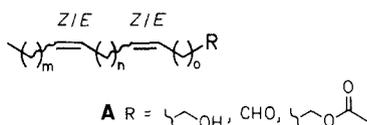
Institut für Organische Chemie der FAU-Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, Germany

Prof. Dr. Ivar Ugi zum 60. Geburtstag gewidmet

Pheromones 69.¹ Stereoselective Syntheses of Nonconjugated Bisolefinic Lepidoptera Pheromones and Structural Analogs

Coupling reactions of lithium compounds, (*Z*)-carbonyl olefination of phosphonium ylides and "crossed" Wittig olefination of bisylides are the key reaction steps in the synthesis principle for nonconjugated, bisolefinic Lepidoptera pheromones and structural analogs. Double unsaturated (*E,Z*)- and (*E,E*)-1-vinyl halides are converted into the corresponding (*E,Z*)- and (*E,E*)-1-vinyl lithium compounds and coupled selectively to (*E,Z*)- and (*E,E*)-alkadienols, alkadienals and alkadienyl acetates with different carbon chain length, geometry and relative positions of double bonds. "Crossed" Wittig reactions of 1,ω-alkylidene bisylides with two different alkanals gives rise to the formation of corresponding (*Z,Z*)-dienic sex attractants and derivatives. A monounsaturated (*E*)-1-vinyl iodide is the synthon for the preparation of an (*E*)-alkenyl bromide which is converted to an (*E*)-alkenyl phosphonium salt and (*Z*)-selectively olefinated to (*Z,E*)-isomers of moth sex pheromones.

Nicht-konjugiert ungesättigte Alkadienale, Alkadienole und Alkadienylacetate vom allgemeinen Typ **A** findet man häufig als Komponenten der Sexualpheromone weiblicher Schmetterlinge (Lepidoptera)². Zu deren Darstellung und der Strukturanaloger mit unterschiedlichen Kettenlängen, Positionen und Geometrie der Doppelbindungen haben wir ein allgemeines Syntheseprinzip ausgearbeitet, das u. a. auf der Kombination von Kuppelungsreaktionen, Wittig-Olefinierung und Acetylen-Synthesen basiert.



$m = 0, 1, 2, \dots$ $n = 1, 2, \dots$ $o = 2, 3, \dots$

Synthesen der Ausgangsverbindungen

Die zur Darstellung der (6*E*,11*Z*)-Pheromone **23a** und **24a** und der (*E,E*)-Isomeren **23b** und **24b** benötigten (*E,Z*)- und (*E,E*)-Alkadienyljodide **14a** und **14b** werden

wie in Schema A gezeigt erhalten. Das mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (Natriumsilazid, NaHMDS) aus Pentyl-triphenylphosphoniumbromid (**1**) freigesetzte Ylid und 4-Chlorbutanal (**2**) gab in (*Z*)-selektiver Wittig-Reaktion³ (*Z*)-4-Nonenylchlorid (**3**). Ein für die Synthese von **14b** benötigtes entsprechendes (*E*)-ungesättigtes Halogenid **11** erhielt man ausgehend von 1-Hexin (**4**) durch Silylierung zu 1-Trimethylsilyl-1-hexin (**5**). Die anschließende stereoselektive Hydroaluminierung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH)^{4,5} gibt die Trialkylaluminium-Verbindung **6**, die sich ohne Isolierung mit Iod in das (*E*)-konfigurierte 1-Iodo-1-trimethylsilylalken **7** umsetzen^{4,5} und mit Natriummethylat/Methanol in das 1-Vinylhalogenid (*E*)-1-Hexenyljodid (**8**) umwandeln ließ. (*E*)-1-Vinylhalogenide lassen sich unter Konfigurationserhalt in (*E*)-1-Vinyl-Lithium-Verbindungen überführen, welche mit Elektrophilen stereospezifisch zu den entsprechenden (*E*)-Alkenen gekuppelt werden können^{6,7}. Die Reaktion von **8** mit *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi)⁶ zu (*E*)-1-Hexenyl-Lithium (**9**), Kupplung mit dem 3-Bromoalkyl-tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl(Thp)-ether (**10a**) und Umwandlung in das Bromid mit dem Triphenylphosphan-Brom-Addukt ergab das (*E*)-4-Nonenyl-bromid (**11**).

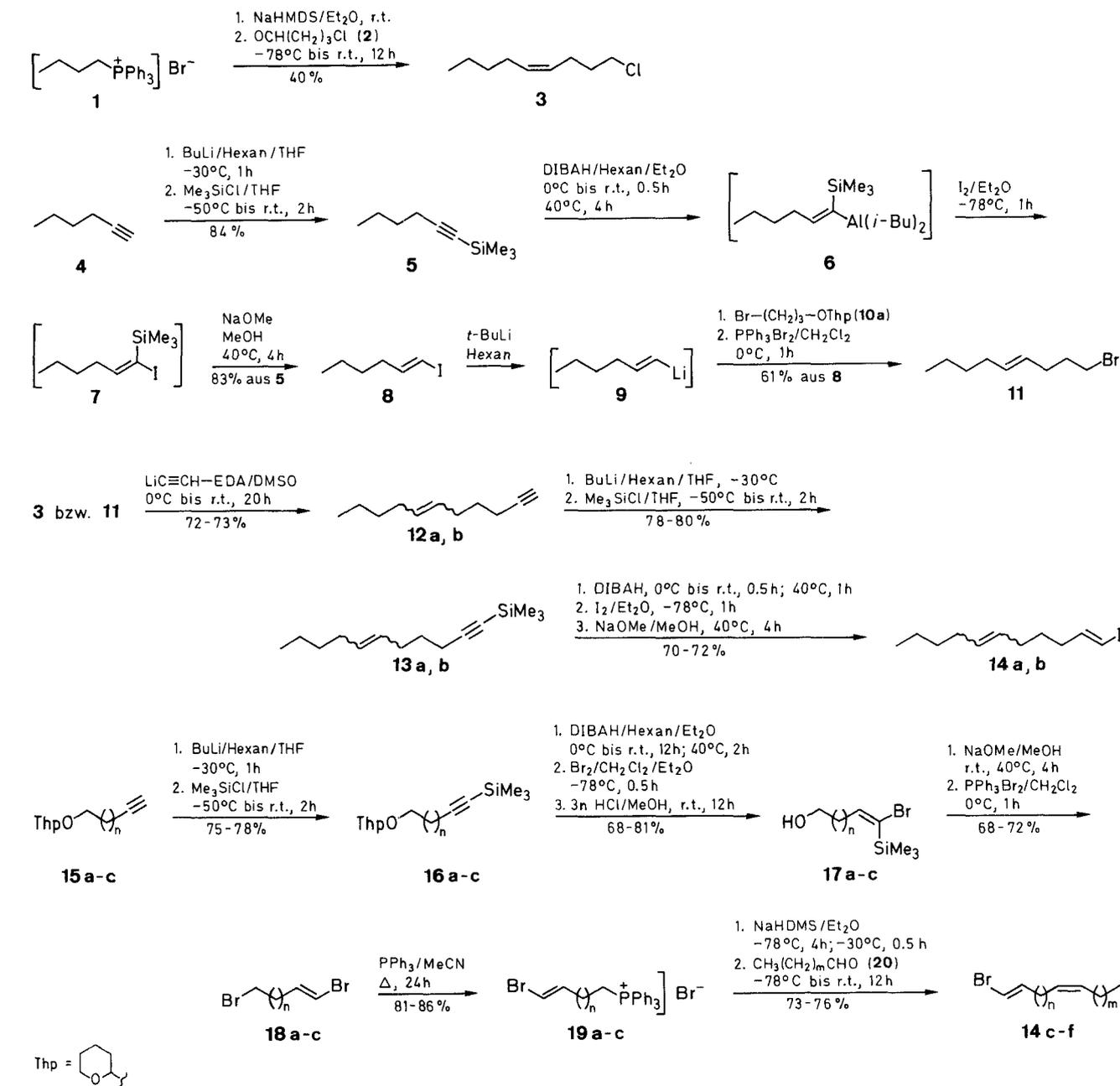
Alkylierung von Lithiumacetylid-Ethylendiamin(EDA)-Komplex mit **3** bzw. **11** zu (*Z*)- (**12a**) bzw. (*E*)-6-Undecen-1-in (**12b**), Silylierung zu **13a** bzw. **13b** und neuerliche Hydroaluminierung, Iodierung und Desilylierung wie oberhalb führte zu (*E,Z*)-**14a** bzw. (*E,E*)-**14b** (Schema A).

Die (*E,Z*)-Alkadienylbromide von Typ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CHBr}$ **14c-f** ($m = 4, 2, 4, 3$ und $n = 1, 3, 2, 2$ für **c-f** in Schema A), Ausgangsverbindungen für die Darstellung der restlichen (*E/Z*)-Pheromon-Verbindungen und Analogen erhält man, wie der untere Teil von Schema A zeigt, aus den ω-substituierten 1-Alkinen **15a-c** durch Silylierung zu **16a-c**, Hydroaluminierung, Bromierung und Hydrolyse zu **17a-c**. Desilylierung mit Natriummethylat/Methanol und Umsetzung

mit dem Triphenylphosphan-Brom-Addukt führte zu den Dibromiden **18**, Umsetzung in die Phosphoniumsalze **19** und anschließende (*Z*)-selektive Carbonylolefinierung der korrespondierenden Ylide mit den Alkanalen **20a-c** zu **14c-f**.

Die zur Darstellung der (*Z,Z*)-Alkadiene notwendigen Bisphosphoniumsalze **35a-d** werden durch einfaches Erhitzen der 1, ω -Alkandibromide mit Triphenylphosphan hergestellt, die für die „gekreuzten“ Wittig-Reak-

tionen benötigten ω -substituierten Aldehyde **31a-e** und **2** entstehen durch Pyridiniumchlorochromat(PCC)-Oxidation der entsprechenden Alkohole. ω -Bromalkyl-Thp-ether **10a-c** und **28** sind einfach aus den 1, ω -Alkandiolen zu erhalten, ω -Thp-1-alkine **15a-c** entstehen durch Reaktion der entsprechenden Alkinole und sind wie alle oben genannten Verbindungen literaturbekannt⁸.



12-14	C=C	14	m	n	14	m	n	15-19	n	20	m
a	(<i>Z</i>)-6	c	4	1	e	4	2	a	1	a	2
b	(<i>E</i>)-6	d	2	3	f	3	2	b	2	b	3
								c	3	c	4

Schema A

(E,Z)- und (E,E)-Alkadien-Pheromone durch Kupplung von (E)-1-Vinylithium-Verbindungen

Die doppelt-ungesättigten (E)-1-Vinyljodide (1E,6Z)-1-Iod-1,6-undecadien (**14a**) und (1E,6E)-1-Iod-1,6-undecadien (**14b**) wurden mit je zwei Äquivalent *t*-BuLi⁶ zu den entsprechenden (E)-1-Vinylithium-Verbindungen **21a, b** umgesetzt und diese mit 5-Brompentyl-Thp-ether **10b** (o = 4, Schema B) gekuppelt. Die saure Hydrolyse der Kupplungsprodukte führte zu den isomeren (6E,11Z)- (**22a**) und (6E,11E)-6,11-Hexadecadien-1-olen (**22b**), Oxidation bzw. Acetylierung zu (6E,11Z)- (**23a**) und (6E,11E)-6,11-Hexadecadienal (**23b**) bzw. (6E,11Z)- (**24a**) und (6E,11E)-6,11-Hexadecadienylacetat (**24b**) (m = 3, n = 3 und o = 4, Schema B).

(E,Z)-Doppelt-ungesättigte 1-Vinylbromide **14c-f** (m = 4, 2, 4, 3 und n = 1, 3, 2, 2 für c-f, Schema B) ließen sich ebenso zu den entsprechenden Vinylithium-Verbindungen **21c-f** umsetzen, selektiv mit den Bromiden **10a-c** kuppeln und zu (4E,7Z)-4,7-Tridecadien-1-ol (**22c**), (6E,11Z)-6,11-Pentadecadien-1-ol (**22d**), (6E,10Z)-6,10-Hexadecadien-1-ol (**22e**) und (7E,11Z)-7,11-Hexadecadien-1-ol (**22f**) hydrolysieren. PCC-Oxidation von **22d-f** ergab die entsprechenden Alkadienale **23d-f**, die Acetylierung von **22c-f** die Alkadienylacetate **24c-f**.

23a ist die Hauptkomponente des Pheromon-Komplexes der weiblichen Saturniide *Antheraea pernyi*⁹, **24a** hingegen die von *Antheraea polyphemus*¹⁰. (4E,7Z)-4,7-

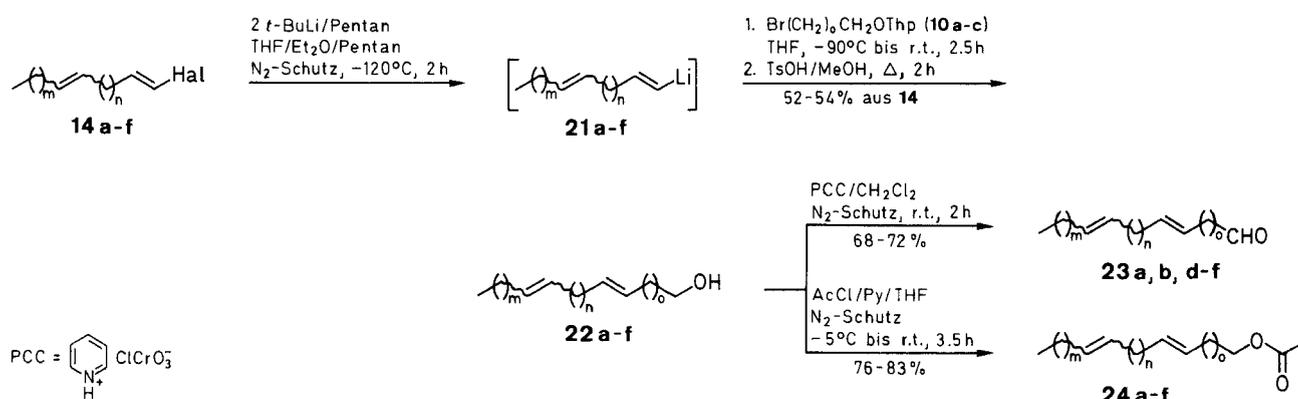
Tridecadienylacetat (**24c**) ist eine Komponente des Pheromons der Weibchen von *Phthorimaea operculella* (Gelechiidae)¹¹ und lockt Männchen von *Lithocolletis corylifoliella* (Gracillariidae)¹².

(1E,5Z)-1-Brom-1,5-decadien (**14f**) ließ sich außerdem auch stereoselektiv mit dem aus **10b** und Magnesium hergestellten Grignard-Reagenz mit 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)-chlorid als Katalysator¹³ kuppeln. Hydrolyse, Oxidation und Acetylierung ergaben wie in den voranstehenden Beispielen (6E,10Z)-6,10-Pentadecadien-1-ol (**25**), (6E,10Z)-6,10-Pentadecadienal (**26**) bzw. (6E,10Z)-6,10-Pentadecadienylacetat (**27**) (Schema C).

Die Isomerenzusammensetzung der Syntheseprodukte wurde gaschromatographisch auf der Stufe der Acetate bestimmt [95.0% (E,Z)-Isomeres für **24a**, 96.4% (E,E)-Form für **24b**, 73.4% (E,Z) für **24c** und > 91.8% für **24d-f** an (E,Z)-Isomeren, 96.5% (E/Z) für **27**, Tabelle 2].

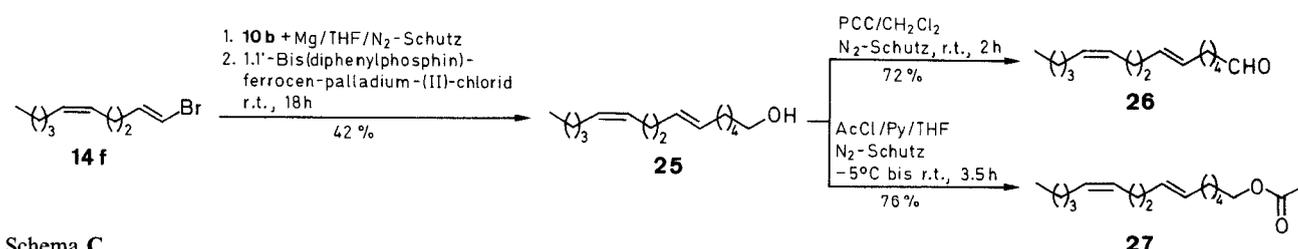
Darstellung von (Z,E)-Alkadien-Pheromon-Analogen

(Z,E)-Alkadien-Pheromon-Analoga wurden durch Vinyl-Kupplung und Wittig-Reaktion in umgekehrter Reaktionsfolge als oben beschrieben hergestellt. (E)-1-Hexenylithium (**9**) entstand aus dem entsprechenden (E)-1-Vinyljodid **8** mit *tert*-Butyllithium, wurde mit 4-Brombutyl-Thp-ether **28** gekuppelt und mit dem Triphenylphosphan-Brom-Addukt in das Bromid **29** überführt. Das entsprechende Phosphoniumsalz **30** ließ sich mit

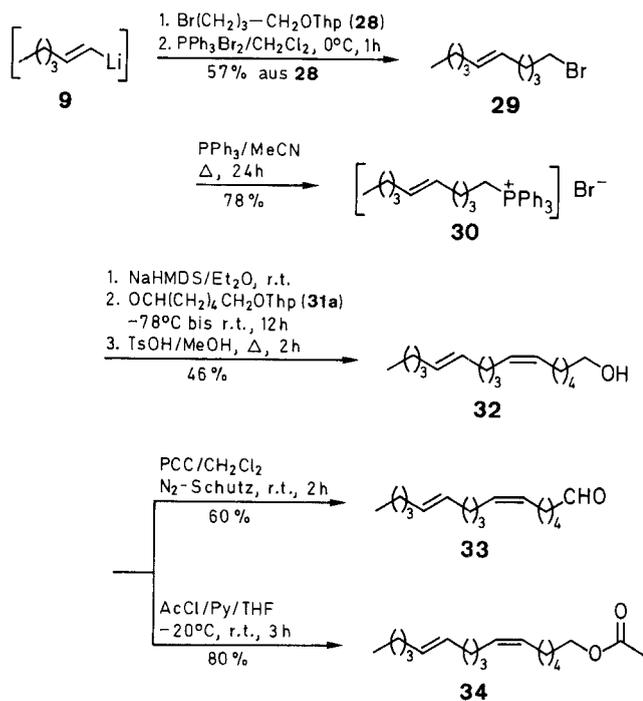


14, 21-24	m	n	o	Hal	C=C	14, 21-24	m	n	o	Hal	C=C	10	o
a	3	3	4	I	Z	d	2	3	4	Br	Z	a	2
b	3	3	4	I	E	e	4	2	4	Br	Z	b	4
c	4	1	2	Br	Z	f	3	2	5	Br	Z	c	5

Schema B



Schema C

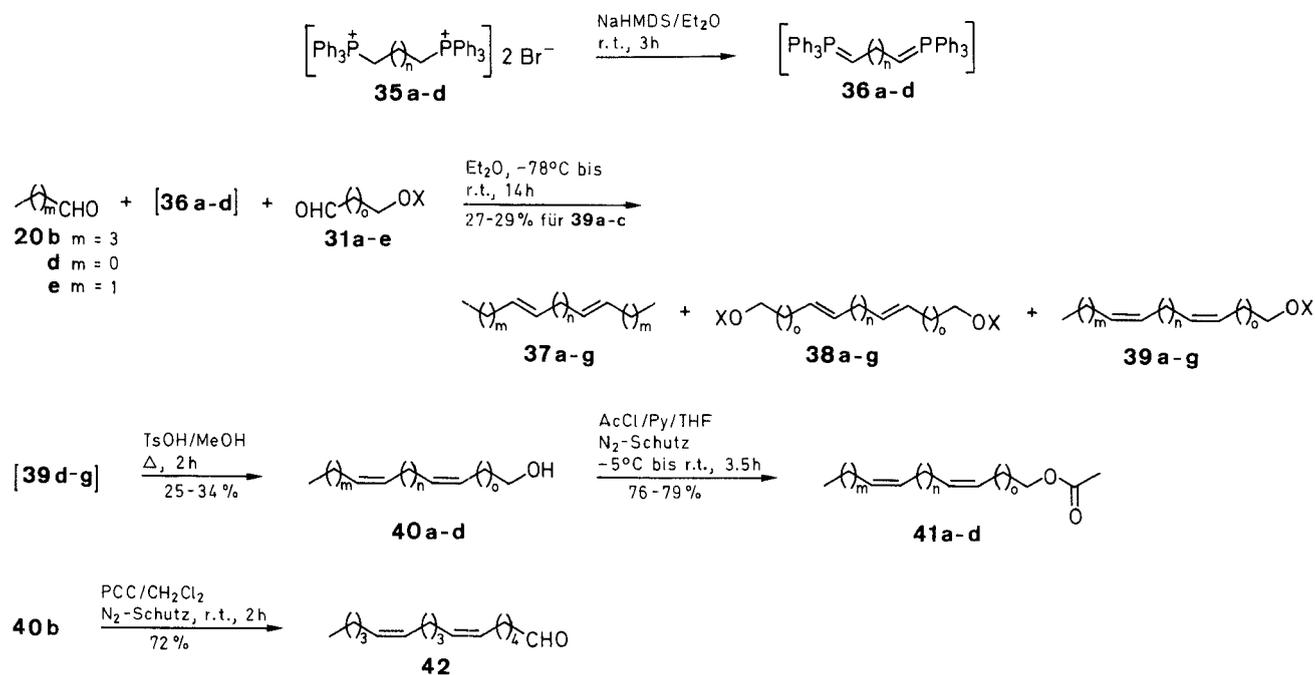


Schema D

Natriumsilazid zum Ylid deprotonieren und mit dem ω -substituierten Hexanal **31a** olefinieren. Die Abspaltung der Schutzgruppe zu **32** und anschließende Oxidation bzw. Acetylierung führte zu den Isomeren der Antherea-Pheromone, (6*Z*,11*E*)-6,11-Hexadecadienal (**33**) bzw. (6*Z*,11*E*)-6,11-Hexadecadienylacetat (**34**) [97.1% (*Z/E*)], die für elektrophysiologische Untersuchungen benötigt wurden (Schema D).

„Gekreuzte“ Wittigreaktion zu (*Z,Z*)-Alkadien-Pheromonen

Eine besonders einfache Darstellung von (*Z,Z*)-Alkadienen mittels Wittig-Reaktion ist die Umsetzung von α,ω -Bisyliden mit zwei verschiedenen Aldehyden („gekrenzte“ Wittig-Reaktion)¹⁴. Bis-phosphoniumsalze vom Typ **35** ($n = 1, 2, 3$ und 8 , Schema E) wurden mit Natriumsilazid als Base³ in die Bisylide **36** überführt und diese gleichzeitig mit einfachen Alkanalen **20b, d, e** ($m = 3, 0, 1$) und ω -substituierten Aldehyden **31a–e** ($o = 1, 4, 5, 7$; $X = \text{Ac, Thp}$) olefiniert. Dabei entstehen jeweils durch alleinige Reaktion der Ylide **36** mit den Alkanalen **20** die symmetrischen Alkadien-Kohlenwasserstoffe **37a–g**, bzw. von **36** mit den ω -substituierten Alkanalen **31** symmetrische α,ω -substituierte Alkadiene **38a–g** neben den unsymmetrischen Produkten **39a–g** durch Reaktion aller drei Komponenten **36**, **20** und **31** miteinander. Die nichtgewünschten Nebenprodukte **37**



31	o	X	35, 36	n	37–39	m	n	o	X	40, 41	m	n	o
a	4	Thp	a	1	a	1	1	5	Ac	a	0	2	5
b	5	Thp	b	2	b	1	2	5	Ac	b	3	3	4
c	7	Ac	c	3	c	0	1	7	Ac	c	3	2	5
d	5	Ac	d	8	d	0	2	5	Thp	d	3	8	1
e	1	Thp			e	3	3	4	Thp				
					f	3	2	5	Thp				
					g	3	8	1	Thp				

Schema E

und **38** ließen sich durch fraktionierte Destillation und eine anschließende flüssigchromatographische Trennung nach Abspaltung der Schutzgruppe sauber von den Zielverbindungen **39** abtrennen. Man erhielt die (*Z,Z*)-Alkadienylacetate **39a–c** [82.4% (*Z,Z*) für **39a**, > 91.0% für **39b, c**] und (*Z,Z*)-Alkadienyl-Thp-ether **39d–g**, wobei letztere direkt zu den (*Z,Z*)-Alkadienolen **40a–d** hydrolysiert und zu den (*Z,Z*)-Alkadienylacetaten **41a–d** [$> 91.8\%$ (*Z,Z*-Isomere)] acetyliert wurden. (6*Z*,11*Z*)-6,11-Hexadecadienol (**40b**) wurde außerdem zum Pheromon-Isomeren (6*Z*,11*Z*)-6,11-Hexadecadienal (**42**) oxidiert (Schema E).

Von den durch „gekreuzte“ Wittig-Reaktion dargestellten Verbindungen wurde (9*Z*,12*Z*)-9,12-Tetradecadienylacetat (**39c**) als Pheromon-Komponente in *Spodoptera eridiana*¹⁵ und *Spodoptera exigua*¹⁶ identifiziert; (7*Z*,11*Z*)-7,11-Hexadecadienylacetat (**41c**) ist im Gemisch mit dem (7*Z*,11*E*)-Isomeren der Weibchenlockstoff der Gelechiide *Pectinophora gossypiella*¹⁷ und lockt eine Reihe weiterer Gelechiiden-Arten der Gattung *Pectinophora*, *Pexicopia* und *Platyedra*²; (3*Z*,13*Z*)-3,13-Octadecadienylacetat (**41d**) wurde aus *Synanthedon exitiosa* und *Synanthedon pictipes* (Sesiidae) isoliert¹⁸ und wirkt alleine und im Gemisch mit dem (3*E*,13*Z*)-Isomeren oder dem entsprechenden Alkohol (3*Z*,13*Z*)-3,13-Octadecadien-1-ol (**40d**) attraktiv für mehrere andere Sesiiden-Arten².

Die Spektralphotometer Akkulab A1, A3 und A8 der Fa. Beckmann dienten zur Aufnahme der IR-Spektren. ¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf einem JNM-GX 400 FT Spektrometer der Fa. Jeol gemessen. Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer Varian MAT CH-4B (EFO-4B-Quelle, Direkteinlaß, 70 eV) der Fa. Varian MAT aufgezeichnet, GCMS-Analysen mit der Kombination Finnigan 3200E mit Datensystem 6000 durchgeführt. Für die GC-Analysen diente der Chromatograph PE Sigma 1, Kapillarsäule SE 54 (50 m, I.D. 0,25 mm), für die Isomerenbestimmungen Packard United Technologies 438a mit Kapillarsäule SP 2340 (25 m, I.D. 0,25 mm), FID, N₂, Split 1:100. Elementaranalysen wurden mit dem Verbrennungsautomaten CHN-Rapid der Fa. Heraeus erhalten. Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Ausbeuten, physikalische Daten und NMR-Spektren sind in Tabelle 1 angegeben, die Isomerenzusammensetzung der dargestellten Alkadienylacetate findet man in Tabelle 2.

Stereoselektive Wittig-Reaktion zur Herstellung der (*Z*)-Alkene **3** und **14c–f**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Für **3**: Aus Pentyl-triphenylphosphoniumbromid (**1**; 50.0 g, 121 mmol) und NaHMDS (22.4 g, 121 mmol) in abs. Et₂O (400 mL) wird nach Lit.³ bei r. t. eine Lösung des entsprechenden Phosphorans zubereitet und anschließend bei –78°C tropfenweise 4-Chlorbutanal (**2**; 13.2 g, 124 mmol) zugesetzt. Nach 1 h wird auf r. t. erwärmt und weitere 12 h gerührt. Dann entfernt man den Et₂O am Rotationsverdampfer, kocht den Rückstand mehrfach mit Petrolether aus und filtriert die vereinigten Petrolether-Lösungen nach dem Einengen über eine kurze Kieselgelsäule. Nach dem Abziehen des Petrolethers im Vakuum wird der Rückstand fraktioniert: i) Vorlauf 1.9 g (13%) Cyclopropylhexen, bp 52–53°C/15 mbar; ii) Fraktion, Ausbeute: 7.7 g (40%) **3**; bp 87–90°C/15 mbar.

Für **14c–f**: NaHMDS (5.5 g, 30 mmol) wird in abs. Et₂O (100 mL) gelöst und auf –78°C abgekühlt. Hierzu gibt man jeweils 30 mmol Phosphoniumsalz **19a–c**, rührt 4 h bei dieser Temperatur und noch anschließend 0.5 h bei –40 bis –30°C. Nach erneutem Abkühlen werden die entsprechenden Aldehyde **20a–c** (33 mmol) in Et₂O zugegeben und wie oben aufgearbeitet (Tabelle 1).

14c: ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 124.50, 132.14 (CH=CH), 104.81 (=CHBr), 135.96 (CH=CHBr).

14d: ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 128.77, 130.35 (CH=CH), 104.17 (=CHBr), 137.38 (CH=CHBr).

14e: ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 127.59, 131.14 (CH=CH), 104.38 (=CHBr), 137.39 (CH=CHBr).

14f: ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 127.56, 128.20 (CH=CH), 104.38 (=CHBr), 137.33 (CH=CHBr).

1-Trimethylsilyl-1-alkine **5**, **13a, b** und **16a–c**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

1-Alkin **4**, **12a, b** bzw. **15a–c** (200 mmol) wird in abs. THF (200 mL) durch Zutropfen von BuLi in Hexan (1.6 M, 131.7 mL, 210 mmol) bei –30°C metalliert⁶ und anschließend bei –50°C mit Me₃SiCl (28.12 mL, 220 mmol) silyliert. Nach üblichem Aufarbeiten mit H₂O und Et₂O, Trocknen der Etherphasen (Na₂SO₄) und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum (i. Vak.) destilliert.

(*Z*)- und (*E*)-6-Undecen-1-ine **12a, b** durch Alkylierung von Lithiumacetylid-EDA; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Lithiumacetylid-EDA-Komplex (5.1 g, 55.4 mmol) in abs. DMSO (50 mL) wird ähnlich Lit.¹⁹ unter N₂-Schutz bei 0°C mit Alkenylhalogenid **3** bzw. **11** [45 mmol in abs. DMSO (20 mL)] alkyliert und das Gemisch anschließend 20 h bei r. t. gerührt. Danach versetzt man unter Eiskühlung vorsichtig mit H₂O (80 mL) und ethert mit Et₂O (4 × 75 mL) aus. Die Ether-Lösung wird mit aq NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO₄), der Et₂O abrotiert und der Rückstand destilliert.

(*E*)-1-Hexenyliodid (**8**), (1*E*,6*Z*)- (**14a**) und (1*E*,6*E*)-1,6-undecadienyliodid (**14b**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung des Alkynylsilans **5**, **13a** bzw. **13b** (21.1 mmol) in Et₂O (20 mL) tropft man DIBAH in Hexan (1 M, 23 mL, 23.0 mmol), läßt 0.5 h bei r. t. rühren und erwärmt anschließend noch 1 h auf 40°C. Nach erneutem Abkühlen auf 0°C wird nach Lit.^{4,5} mit weiterem Et₂O (5 mL) versetzt und bei –78°C eine Lösung von I₂ (7.6 g, 29.9 mmol) in Et₂O (50 mL) zugegeben, wobei die Temperatur –65°C nicht überschritten werden darf. Nach einer weiteren h bei –78°C wird auf 0°C erwärmt, die braune Mischung auf 10%ige eisgekühlte HCl-Lösung (ca. 100 mL) geschüttelt und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wird mit Et₂O (3 × ca. 30 mL) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂CO₃-, Na₂S₂O₃- und NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Et₂O i. Vak. wird das Rohprodukt zu einer aus Na (1.95 g, 84.4 mmol) in MeOH (50 mL) hergestellten NaOMe-Lösung gegeben⁵ und 4 h bei 40°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit H₂O versetzt und mit Hexan ausgeschüttelt. Die Hexan-Phase wird getrocknet (MgSO₄), i. Vak. eingedampft und der Rückstand destilliert.

(*E*)-4-Nonenyl- und (*E*)-5-Decenylbromid (**11**) bzw. (**29**):

Nach der weiter unten folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Herstellung von **9** und **21** wird (*E*)-1-Hexenyliodid (**8**; 14.7 g, 70 mmol) mit *t*-BuLi (88 mL einer 1.6 M Lösung in Pentan, 140.8 mmol) in die Alkenyllithium-Verbindung **9** überführt und diese mit den 1-Bromalkyl-Thp-ethern **10a** bzw. **28** (74.9 mmol) alkyliert. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ (15 mL) zu einer aus PPh₃ (20.2 g, 77 mmol) und Br₂ (12.3 g, 77 mmol) in trockenem CH₂Cl₂ (175 mL) hergestellten Lösung²⁰ von PPh₃Br₂ zugegeben und 1 h bei Eiskühlung gerührt. Dann gibt man aq K₂CO₃ zu, wäscht die organische Phase mit H₂O (2 × 50 mL), trocknet (MgSO₄) und zieht das CH₂Cl₂ i. Vak. ab. Der Rückstand wird eingemal mit Petrolether (je 50 mL) ausgekocht, die filtrierten Petrolether-Lösungen vereinigt, auf 50 mL eingengt und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert.

(*E*)-1-Brom-ω-hydroxy-1-trimethylsilyl-1-alkene **17a–c**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Wie in der Vorschrift zur Herstellung von **8** und **14a, b** werden die silylierten Alkine **16a–c** (100 mmol) bei 0°C in Et₂O (100 mL) mit DIBAH in Hexan (1 M, 110 mL, 110 mmol) behandelt, und dann 12 h bei r. t. und weitere 2 h bei 40°C gerührt. Nach erneutem

Tabelle 1. Hergestellte Verbindungen

Verbindung	Ausbeute (%)	bp (°C)/Torr mp (°C) (Solvens)	Summenformel ^a (Molmasse) bzw. Lit. Daten	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) δ , <i>J</i> (Hz)
3	40 ^b	87–90/15	C ₉ H ₁₇ Cl (160.7)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5.5), 1.10–2.40 (m, 10H), 3.50 (t, 2H, <i>J</i> = 6), 5.37 (mc, 2H)
5	84	55/15	155/760 ²⁴ , 71–73/36 ¹⁶ , 87.5–100/100 ⁶	–
8	83	82–85/15	80–90/18 ⁶ , 42–43/3 ¹⁷	0.90 (mc, 3H), 1.10–1.80 (m, 4H), 1.80–2.40 (m, 2H), 6.00 (d, 1H, <i>J</i> = 14), 6.50 (dt, 1H, <i>J_d</i> = 14, <i>J_t</i> = 7)
11	61	60–65/1	50/0.2 ²⁵	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5.5), 1.10–2.40 (m, 10H), 3.40 (t, 2H, <i>J</i> = 6), 5.43 (mc, 2H)
12a	73	80–81/15	C ₁₁ H ₁₈ (150.3)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5.5), 1.10–2.30 (m, 13H), 5.37 (mc, 2H)
12b	72	82–83/15	C ₁₁ H ₁₈ (150.3)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5.5), 1.10–2.30 (m, 13H), 5.40 (mc, 2H)
13a	80	55–60 ^d /0.05	C ₁₄ H ₂₆ Si (222.4)	0.13 (s, 9H), 0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5.5), 1.10–2.30 (m, 12H), 5.37 (mc, 2H)
13b	78	55–60 ^d /0.05	C ₁₄ H ₂₆ Si (222.4)	0.13 (s, 9H), 0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5.5), 1.10–2.30 (m, 12H), 5.40 (mc, 2H)
14a	70	58–60/0.01	C ₁₁ H ₁₉ I (278.2)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5.5), 1.20–1.80 (m, 6H), 1.80–2.40 (m, 6H), 5.40 (mc, 2H), 6.00 (d, 1H, <i>J</i> = 14), 6.55 (dt, 1H, <i>J_d</i> = 14, <i>J_t</i> = 7)
14b	72	58–62/1.0	C ₁₁ H ₁₉ I (278.2)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5.5), 1.20–1.80 (m, 6H), 5.40 (mc, 2H), 5.97 (d, 1H, <i>J</i> = 14), 6.56 (dt, 1H, <i>J_d</i> = 14, <i>J_t</i> = 7)
14c ^c	76	52–56/2.0	C ₁₀ H ₁₇ Br (217.2)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5), 1.20–1.75 (m, 6H), 2.00 (mc, 2H), 2.77 (mc, 2H), 5.46 (mc, 2H), 6.10 (mc, 2H)
14d ^c	76	53–55/2.0	C ₁₀ H ₁₇ Br (217.2)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 7), 1.10–1.65 (m, 4H), 1.80–2.30 (m, 6H), 5.37 (mc, 2H), 6.10 (mc, 2H)
14e ^c	73	60–62/1.0	C ₁₁ H ₁₉ Br (231.2)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5), 1.20–1.65 (m, 6H), 1.80–2.30 (m, 6H), 5.40 (mc, 2H), 6.10 (mc, 2H)
14f ^c	74	48–50/1.2	C ₁₀ H ₁₇ Br (217.2)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 6), 1.20–1.65 (m, 4H), 1.80–2.30 (m, 6H), 5.40 (mc, 2H), 6.10 (mc, 2H)
16a	76	63–65/0.05	126–130/12 ²⁵	0.13 (s, 9H), 1.35–2.00 (m, 6H), 2.30 (t, 2H, <i>J</i> = 7), 3.30–4.10 (m, 4H), 4.60 (mc, 1H)
16b	78	68–72/0.05	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ Si (240.4)	0.18 (s, 9H), 1.35–2.10 (m, 8H), 2.33 (t, 2H, <i>J</i> = 6.5), 3.30–4.10 (m, 4H), 4.60 (mc, 1H)
16c	75	75–78/0.05	100–110/0.2 ²⁶	0.15 (s, 9H), 1.35–2.20 (m, 10H), 2.30 (mc, 2H), 3.30–4.10 (m, 4H), 4.60 (mc, 1H)
17a	68	52–54/0.01	C ₇ H ₁₅ BrOSi (223.2)	0.18 (s, 9H), 2.25 (mc, 2H), 2.25 (s, 1H), 3.56 (t, 2H, <i>J</i> = 6.5), 6.72 (t, 1H, <i>J</i> = 8)
17b	81	64–67/0.01	C ₈ H ₁₇ BrOSi (237.2)	0.26 (2, 9H), 1.67 (mc, 2H), 2.20 (mc, 2H), 3.30 (br s, 1H), 3.60 (t, 2H, <i>J</i> = 6), 6.75 (t, 1H, <i>J</i> = 7.5)
17c	76	77–80/0.05	C ₉ H ₁₉ BrOSi (251.2)	0.23 (s, 9H), 1.25–1.90 (m, 4H), 2.00–2.70 (m, 3H), 3.60 (t, 2H, <i>J</i> = 6), 6.73 (t, 1H, <i>J</i> = 7.5)
18a ^c	72	74–76/15	C ₄ H ₈ Br ₂ (213.9)	2.60 (mc, 2H), 3.40 (t, 2H, <i>J</i> = 7), 6.23 (mc, 2H)
18b ^c	71	93–95/15	C ₅ H ₈ Br ₂ (227.9)	1.70–2.60 (m, 4H), 3.40 (t, 2H, <i>J</i> = 7), 6.17 (mc, 2H)
18c ^c	68	78–80/3	C ₆ H ₁₀ Br ₂ (242.0)	1.30–2.40 (m, 6H), 3.40 (t, 2H, <i>J</i> = 7), 6.12 (mc, 2H)
19a	83	147–148	C ₂₂ H ₂₁ Br ₂ P (476.2)	2.20–2.80 (m, 2H), 3.70–4.30 (m, 2H), 6.40 (mc, 2H), 7.50–8.20 (m, 15H)
19b	86	143–144	C ₂₃ H ₂₃ Br ₂ O (490.2)	1.60–2.10 (m, 2H), 2.30–2.80 (m, 2H), 3.60–4.20 (m, 2H), 6.20 (mc, 2H), 7.50–8.20 (m, 15H)
19c	81	167–168	C ₂₄ H ₂₅ Br ₂ P (504.2)	1.50–2.50 (m, 6H), 3.60–4.20 (m, 2H), 6.17 (mc, 2H), 7.50–8.20 (m, 15H)
22a	54	100–110 ^d /0.01	128–135/0.02 ²⁷ , 120/0.1–0.15 ²⁸	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.45 (s, 1H), 3.60 (mc, 2H), 5.34 (mc, 4H)
22b	52	120–125/0.05	99–101/0.06 ²⁸	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.40 (s, 1H), 3.60 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H)
22c	58	85–95 ^d /0.01	C ₁₃ H ₂₄ O (196.3)	0.93 (t, 3H, <i>J</i> = 6), 1.10–1.80 (m, 8H), 1.80–2.20 (m, 5H), 2.77 (mc, 6H), 5.45 (mc, 4H)
22d	52	105–110 ^d /0.01	C ₁₅ H ₂₈ O (224.4)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 6), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.40 (s, 1H), 3.60 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H)
22e	52	105–110 ^d /0.01	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 9H), 3.60 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H)
22f	49	100–105/0.01	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.37 (s, 1H), 3.60 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H)
23a	68	100–110 ^d /0.03	128–134/0.3 ²⁸ , 107–112 ^d /0.02 ²⁹	0.90 (t, 3H, <i>J</i> = 6), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.40 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H), 9.77 (t, 1H, <i>J</i> = 2)
23b	72	100–105 ^d /0.01	C ₁₆ H ₂₈ O (236.4)	0.90 (t, 3H), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.42 (mc, 2H), 5.42 (mc, 4H)

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Verbindung	Ausbeute (%)	bp (°C)/Torr mp (°C) (Solvens)	Summenformel ^a (Molmasse) bzw. Lit. Daten	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, J(Hz)
23d	69	90–95 ^d /0.01	C ₁₅ H ₂₆ O (222.4)	0.87 (t, 3H, J = 6), 1.10–1.80 (m, 8H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.40 (mc, 2H), 5.37 (mc, 4H), 9.75 (mc, 1H)
23e	69	105–110 ^d /0.03	C ₁₆ H ₂₈ O (236.4)	0.90 (t, 3H, J = 6), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.40 (mc, 2H), 5.37 (m, 4H), 9.74 (mc, 1H)
23f	70	100–105 ^d /0.01	C ₁₆ H ₂₈ O (236.4)	0.87 (t, 3H, J = 6), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.40 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H), 9.73 (mc, 1H)
24a	83	100–103 ^d /0.01	127–131 ^d /0.02 ²⁹	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.20–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.06 (t, 2H, J = 6), 5.40 (mc, 4H)
24b	76	108–115 ^d /0.03	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.20–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.10 (t, 2H), 5.42 (mc, 4H)
24c	76	90–95 ^d /0.03	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ (238.4)	0.90 (t, 3H, J = 6), 1.10–1.80 (m, 8H), 1.80–2.20 (m, 4H), 2.03 (s, 3H), 2.77 (mc, 2H), 4.05 (t, 2H, J = 6), 5.45 (mc, 4H)
24d	77	95–105 ^d /0.01	C ₁₇ H ₃₀ O ₂ (266.4)	0.89 (t, 3H, J = 6), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.02 (s, 3H), 4.04 (t, 2H, J = 6), 5.38 (mc, 4H)
24e	79	100–110 ^d /0.01	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	0.87 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.30 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.05 (t, 2H, J = 6), 5.38 (mc, 4H)
24f	80	100–105 ^d /0.01	116/0.04 ³⁰ , 107–110/0.3 ³¹	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.05 (t, 2H, J = 6), 5.38 (mc, 4H)
25	42	110–115 ^d /0.05	C ₁₅ H ₂₈ O (224.2)	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.50 (s, 1H), 3.60 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H)
26	72	100–105 ^d /0.03	C ₁₅ H ₂₆ O (222.4)	0.90 (t, 3H, J = 6), 1.10–1.80 (m, 8H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.40 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H), 9.73 (mc, 1H)
27	76	100–105 ^d /0.03	C ₁₇ H ₃₀ O ₂ (266.4)	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.05 (t, 2H, J = 6), 5.37 (mc, 4H)
29	57	45–47/0.05	C ₁₀ H ₁₉ Br (219.2)	0.90 (t, 3H, J = 5.5), 1.10–2.40 (m, 12H), 3.40 (t, 2H, J = 6), 5.40 (mc, 2H)
30	78	Öl (CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O)	C ₂₈ H ₃₄ BrP (481.5)	0.90 (t, 3H, J = 5.5), 1.10–2.35 (m, 12H), 3.40–4.10 (m, 2H), 5.40 (mc, 2H), 7.40–8.20 (m, 15H)
32	46	110–115 ^d /0.03	120–126/0.1–0.2 ²⁸	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 9H), 3.60 (mc, 2H), 5.38 (mc, 4H)
33	66	102–110 ^d /0.03	112–116/0.2 ²⁸	0.90 (t, 3H, J = 6), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.42 (mc, 2H), 5.40 (mc, 4H), 9.82 (mc, 1H)
34	80	102–110 ^d /0.01	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (280.5)	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.20–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.06 (t, 2H, J = 6), 5.40 (mc, 4H)
39a	28	85–95 ^d /0.03	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ (238.4)	0.97 (t, 3H, J = 7.5), 1.10–1.80 (m, 8H), 1.80–2.30 (m, 6H), 2.03 (s, 3H), 2.80 (mc, 2H), 4.06 (t, 2H, J = 6), 5.37 (mc, 4H)
39b	29	90–95 ^d /0.01	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	0.95 (t, 3H, J = 7.5), 1.10–1.80 (m, 8H), 1.80–2.30 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.06 (t, 2H, J = 6), 5.37 (mc, 4H)
39c	27	97–105 ^d /0.02	C ₁₆ H ₂₈ O ₂ (252.4)	1.35 (mc, 12H), 1.63 (d, 3H, J = 5), 1.80–2.20 (m, 2H), 2.04 (s, 3H), 4.06 (t, 2H, J = 6), 2.80 (mc, 2H), 5.43 (mc, 4H)
40a	34	90–95/0.05	C ₁₃ H ₂₄ O (196.3)	1.10–1.70 (m, 8H), 1.60 (d, 3H, J = 4.5), 1.80–2.20 (m, 6H), 2.40 (s, 1H), 3.60 (mc, 2H), 5.37 (mc, 4H)
40b	25	100–110 ^d /0.01	110–116/0.1 ²⁸ , 75–100 ^d /0.01 ³²	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.45 (s, 1H), 3.60 (mc, 2H), 5.34 (mc, 4H)
40c	30	120–125 ^d /0.05	140–141/0.5 ³³ , 118/0.2 ³⁴	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.33 (s, 1H), 3.57 (mc, 2H), 5.33 (mc, 4H)
40d	33	120–125/0.05	165–182 ^d /0.85 ³⁵ , 133–135 ^d /0.45 ³⁶	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 16H), 1.80–2.60 (m, 8H), 3.63 (mc, 2H), 5.37 (mc, 4H)
41a	76	90–100 ^d /0.05	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ (238.4)	1.20–1.70 (m, 8H), 1.60 (d, 3H, J = 4.5), 1.80–2.20 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 4.06 (t, 2H, J = 6), 5.37 (mc, 4H)
41b	79	105–115 ^d /0.03	110–130 ^d /0.01 ³²	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.20–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.06 (t, 2H, J = 6), 5.40 (mc, 4H)
41c	73	115–120 ^d /0.05	122/0.05 ³⁰ , 86–89/0.05 ³¹ , 112–114/0.05 ³³ , 136–137/0.45 ³⁴ , 137–146 ^d /0.5 ³⁷	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 12H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.06 (t, 2H, J = 6), 5.38 (mc, 4H)
41d	75	125–130 ^d /0.05	160–175 ^d /0.86 ³⁵ , 180–190 ^d /0.45 ³⁶	0.90 (t, 3H, J = 5), 1.10–1.80 (m, 16H), 1.80–2.60 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 4.07 (t, 2H, J = 6.5), 5.37 (mc, 4H)
42	72	95–100 ^d /0.01	112–116/0.15 ²⁸	0.90 (t, 3H, J = 6), 1.10–1.80 (m, 10H), 1.80–2.20 (m, 8H), 2.43 (mc, 2H), 5.43 (mc, 4H), 9.77 (mc, 1H)

^a Für alle neu dargestellten Verbindungen liegen korrekte Mikroanalysen, IR- und Massenspektren vor.

^b Nebenprodukt (*Z*)-1-Cyclopropyl-1-hexen (13%).

^c ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃/TMS) für **14c–f** und **18a–c** siehe exp. Teil.

^d Kugelrohrdestillation, Badtemperatur.

Tabelle 2. Gaschromatographische Isomerenbestimmung der hergestellten Alkadienylacetate^a

Verbindung	-decadienylacetat	EE	EZ	ZE	ZZ
24a	(6 <i>E</i> ,11 <i>Z</i>)-6,11-Hexa-	3.6	95.0	–	1.4
34	(6 <i>Z</i> ,11 <i>E</i>)-6,11-Hexa-	2.0	–	97.1	0.9
24b	(6 <i>E</i> ,11 <i>E</i>)-6,11-Hexa-	96.4	1.6	2.0	–
41b	(6 <i>Z</i> ,11 <i>Z</i>)-6,11-Hexa-	–	2.7	2.1	95.2
24c	(4 <i>E</i> ,7 <i>Z</i>)-4,7-Tri-	23.9	73.4	–	2.7
24d	(6 <i>E</i> ,11 <i>Z</i>)-6,11-Penta-	6.6	91.8	–	1.6
24e	(6 <i>E</i> ,10 <i>Z</i>)-6,10-Hexa-	4.2	93.9	–	1.9
24f	(7 <i>E</i> ,11 <i>Z</i>)-7,11-Hexa-	6.1	92.2	–	1.7
27	(6 <i>E</i> ,10 <i>Z</i>)-6,10-Penta-	2.3	96.5	–	1.2
39a	(7 <i>Z</i> ,10 <i>Z</i>)-7,10-Tri-	–	17.6 ^b	–	82.4
41a	(7 <i>Z</i> ,11 <i>Z</i>)-7,11-Tri-	–	7.4 ^b	–	92.6
39b	(7 <i>Z</i> ,11 <i>Z</i>)-7,11-Tetra-	–	9.0 ^b	–	91.0
39c	(9 <i>Z</i> ,12 <i>Z</i>)-9,12-Tetra-	–	15.2 ^b	–	84.8
41c	(7 <i>Z</i> ,11 <i>Z</i>)-7,11-Hexa-	–	8.2 ^b	–	91.8
41d	(3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i>)-3,13-Octa-	–	5.5 ^b	–	94.5

^a FSCC SP2340, temperaturprogrammiert, Splitinjektion, N₂, 25 cm/sec lin. Trägergas-Geschwindigkeit.

^b Unvollständige Auftrennung der (*E,Z*)- und (*Z,E*)-Isomeren bzw. keine exakte Zuordnung möglich.

Abkühlen auf 0 °C wird mit Et₂O (100 mL) und Pyridin (185 mmol, 15 mL) versetzt. zur gelben Lösung wird nun bei –78 °C eine Lösung von Br₂ in CH₂Cl₂ (1.5 M, 100 mL) zugetropft, ohne daß die Temperatur –65 °C überschreitet. Nach erfolgter Zugabe wird noch 0.5 h bei der gleichen Temperatur gerührt und dann die Lösung in ein Gemisch aus aq NaOH (3 N, 200 mL) und Hexan (100 mL) gegeben und kräftig geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit eisgekühlter H₂SO₄ (1 N, 2 × 200 mL), mit aq K₂CO₃- und aq NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Zum Abspalten der Schutzgruppe wird das Hexan abrotiert, mit MeOH (200 mL) versetzt und nach Zugabe von 3 N HCl (0.3 mL) 12 h bei r. t. gerührt. Dann wird mit aq K₂CO₃ neutralisiert, das MeOH abgezogen, mit H₂O (100 mL) versetzt und mit Et₂O (5 × 50–100 mL) ausgeschüttelt. Die etherische Lösung wird getrocknet (Na₂SO₄), eingengt, und der Rückstand destilliert.

(*E*)-1,ω-Dibrom-1-alkene **18a–c**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Aus Na (9.2 g; 0.40 mol) und MeOH (250 mL) wird eine NaOMe-Lösung hergestellt, bei r. t. das Silylalkin **17a–c** (0.10 mol) zugegeben, und das Gemisch 4 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit H₂O (250 mL) versetzt, die Mischung mit Et₂O (3 × 75 mL) ausgeschüttelt, und die etherische Phase getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das desilylierte rohe Produkt zur Bromierung eingesetzt. PPh₃ (23.6 g, 90 mmol) wird in trockenem CH₂Cl₂ (200 mL) gelöst und unter Eiskühlung Br₂ (14.4 g, 90 mmol) in CH₂Cl₂ (90 mL) zugetropft, wobei nach einiger Zeit PPh₃Br₂ ausfällt. Nach beendeter Zugabe werden die rohen Alkohole (87 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) auf einmal zugefügt, wobei sich der Niederschlag nach einigen min auflöst. Nach 1 h gibt man aq K₂CO₃-Lösung zu, trennt die Phasen, und wäscht die organische Phase mit H₂O (2 × 100 mL). Die CH₂Cl₂-Phase wird getrocknet (MgSO₄), eingedampft, und der Rückstand mit Petrolether (5 × 80 mL) ausgekocht. Die vereinigten Petroletherextrakte werden auf ca. 50 mL eingengt, über Kieselgel filtriert, und nach Entfernung des Lösungsmittels der Rückstand destilliert.

18a: ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 30.58, 35.86 (CH₂), 107.39 (=CHBr), 134.14 (CH=CHBr).

18b: ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 31.03 (2-CH₂), 32.39 (CH₂), 105.57 (=CHBr), 135.69 (CH=CHBr).

18c: ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 26.88, 31.70, 31.82, 33.16 (CH₂), 104.63 (=CHBr), 137.02 (CH=CHBr).

(*E*)-1-Vinylolithium-Verbindungen **9** und **21a–f**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Jeweils 14.0 mmol des Alkenyliodids **8** bzw. der entsprechenden Alkadienylhalogenide **14a–f** werden in einer Trapp-Mischung²¹ (THF/Et₂O/Pentan, 4:1:1; 30 mL) unter N₂-Schutz auf –120 °C abgekühlt (Kühlbad: Petrolether/Aceton/*i*-PrOH, 4:1:1 und flüssiger Stickstoff). Über 30 min wird eine Lösung von *t*-BuLi in Pentan (1.6 M, 17.5 mL, 28 mmol) zur gerührten Lösung getropft, danach die Temperatur noch weitere 2 h bei –110 °C gehalten, und die kalte Lösung direkt zur Alkylierung eingesetzt.

Alkadienole **22a–f** durch Alkylierung; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur oben dargestellten Lösung von **14a–f** wird unter Kühlung THF (70 mL) zugegeben und dann bei –90 °C das entsprechende Alkylhalogenid **10a–c** (15.1 mmol) zugetropft. Innerhalb 2 h erwärmt man auf r. t. Nach Versetzen mit H₂O werden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase mit Et₂O (3 × 50 mL) ausgeschüttelt, und die organischen Phasen mit gesättigter aq NaCl-Lösung (2 × 50 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Die Lösung wird i. Vak. eingedampft und das Rohprodukt im Kugelrohr destilliert oder direkt weiter umgesetzt. Die Produkte werden in MeOH (35 mL) aufgenommen und mit TsOH (0.3 g) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die gekühlten Reaktionslösungen werden dann mit aq K₂CO₃ neutralisiert und der Großteil des MeOH abrotiert. Nach Zugabe von H₂O (70 mL) wird mit Et₂O (5 × 40 mL) ausgeschüttelt, getrocknet (Na₂SO₄) und nach Entfernung des Lösungsmittels der Rückstand destilliert.

(6*E*,10*Z*)-6,10-Pentadecadienol **25** durch Grignardreaktion unter Pd-Katalyse:

Aus 5-Brom-1-(tetrahydro-2-pyranlyoxy)pentan (**10b**; 4.6 g, 25.9 mmol) und Mg (0.7 g, 28.8 mmol) wird in THF (20 mL) unter N₂-Schutz die Grignard-Verbindung hergestellt, von überschüssigem Mg abdekantiert und 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocenpalladium(II)-chlorid (300 mg, 0.5 mmol) zu der Lösung gegeben²². Nun wird auf einmal (*E*)-1-Brom-(*Z*)-5-decadien (**14f**; 4.6 g, 21.2 mmol) zugegeben und 18 h bei r. t. gerührt. Man versetzt mit H₂O (20 mL) und Et₂O (50 mL), trennt die Phasen, wäscht die organische mit aq NaCl-Lösung (2 × 50 mL) und trocknet (Na₂SO₄). Anschließend filtriert man die Lösung über Kieselgel, engt i. Vak. ein, trennt wie vorher die Schutzgruppe ab und destilliert.

Alkenylphosphoniumsalze **19a–c** und **30**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Durch 24 h Erhitzen von PPh₃ (28.8 g, 110 mmol) und Alkenylbromid **18a–c** bzw. **29** (107.0 mmol) in MeCN (125 mL). Nach dem Einrotieren des MeCN nimmt man nach der üblichen Methode in CH₂Cl₂ auf und fällt mit Et₂O aus. Die Salze werden mit Et₂O gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

Alkadienole **23a, b, d–f**, **26**, **33** und **42** durch PCC-Oxidation; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Alkadienole **22a, b, d–f**, **25**, **32** bzw. **40b** (3 mmol) werden unter starkem Rühren und N₂-Schutz mit PCC (0.96 g, 4.5 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) oxidiert²³. Nach 2 h digeriert man die zähe Masse mehrmals mit Et₂O, vereinigt die Ether-Lösung und destilliert nach dem Abrotieren den Rückstand.

Alkadienylacetate **24a–f**, **27**, **34** und **41a–d**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Durch halbstündige Reaktion von Alkohol **22a–f**, **25**, **32** bzw. **40a–d** (10 mmol) mit Acetylchlorid (0.94 g, 12 mmol) und Pyridin (0.95 g, 12 mmol) in abs. THF (15 mL) bei –20 °C und weiteren 3 h bei r. t. Die Reaktionslösung wird wie üblich mit Et₂O aufgearbeitet und die Produkte im Kugelrohr destilliert (Tabelle 1).

Alkadienol **32** durch Wittig-Reaktion:

Aus (*E*)-5-Decenyl-triphenylphosphoniumbromid (**30**, 8.7 g, 18.1 mmol) und 6-Tetrahydropyranlyoxyhexanal (**31a**, 4.0 g, 20 mmol) durch Olefinierung nach der Silazid-Technik³ wie für **3** und Abspaltung der Schutzgruppe mit TsOH wie für **22** und **25**.

Alkadienylacetate 39 a–c durch „gekreuzte“ Wittig-Reaktion; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Aus [1, ω -Bis(triphenylphosphonium)alkan]dibromiden **35 a, b** (25 mmol), NaHMDS (9.3 g, 50 mmol), Alkanalen **20 d, e** (30 mmol) und ω -Acetoxy-alkanalen **31 b, c** (25 mmol) wie für **3**.

Alkadienole 40 a–d durch „gekreuzte“ Wittig-Reaktion; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Aus Bisphosphoniumsalzen **35 b–d** (38 mmol), NaHMDS (14.8 g, 80 mmol), und den Alkanalen **20 b, d** (40 mmol) und Tetrahydropyranloxy-alkanalen **31 a, b, e** wie oben beschrieben. Die Rohprodukte werden in MeOH aufgenommen und die Schutzgruppe wie für **22** und **25** mit TsOH abgespalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung diese Arbeiten.

Received: 18 May 1990

- (1) 68. Mitteilung: Bestmann, H.J.; Rehefeld, C. *Naturwissenschaften* **1989**, *76*, 422.
- (2) Arn, H.; Toth, M.; Priesner, E. in: *List of Sex Pheromones of Lepidoptera and Related Attractants*, OILB-SROP, Paris, Frankreich, 1986/87.
Tamaki, Y. in: *Handbook of Natural Pesticides*, Vol. IV, Pheromones, Part A, Morgan, E.D.; Mandava, N.B. (Hrsgb.), CRC Press, Fla., USA 1989, S. 35.
- (3) Bestmann, H.J.; Stransky, W.; Vostrowsky, O. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1694.
- (4) Zweifel, G.; Lewis, W. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2739.
- (5) On, H.P.; Lewis, W.; Zweifel, G. *Synthesis* **1981**, 999.
- (6) Neumann, H.; Seebach, D. *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2785.
- (7) Cahiez, G.; Bernard, D.; Normant, J.F. *Synthesis* **1976**, 245.
- (8) Bestmann, H.J.; Koschatzky, K.H.; Schätzke, W.; Süß, J.; Vostrowsky, O. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1705.
Bestmann, H.J.; Vostrowsky, O. *Chem. Phys. Lipids* **1979**, *24*, 335.
- (9) Bestmann, H.J.; Attygalle, A.B.; Brosche, T.; Erler, J.; Platz, H.; Schwarz, J.; Vostrowsky, O.; Wu Cai-Hong; Kaißling, K.E.; Chen Te-Ming *Z. Naturforsch.* **1987**, *42C*, 631.
- (10) Kochansky, J.; Tette, E.F.; Taschenberg, E.F.; Cardé, R.T.; Kaißling, K.E.; Roelofs, W.L. *J. Insect Physiol.* **1975**, *21*, 1977.
- (11) Roelofs, W.L.; Kochansky, J.P.; Cardé, R.T.; Kennedy, G.G. *Life Sci.* **1975**, *17*, 699.
Yamaoka, R.; Fukami, H.; Ishii, S. *Agric. Biol. Chem.* **1976**, *40*, 1971.
Persoons, C.J.; Voerman, S.; Verwiel, P.E.J.; Ritter, F.J.; Nooijen, W.K.; Minks, A.K. *Entomol. Exp. Appl.* **1976**, *20*, 289.
- (12) Voerman, S.; Herrebout, W.M. *Entomol. Exp. Appl.* **1978**, *23*, 96.
- (13) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Khiguchi, T.; Hirotsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158.
- (14) Bestmann, H.J.; Schmidt, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6171.
- (15) Teal, P.E.A.; Sugie, H. *J. Chem. Ecol.* **1985**, *11*, 717.
- (16) Persoons, C.J.; van der Kraan, C.; Nooijen, W.J.; Ritter, F.J.; Voerman, S.; Baker, T.C. *Entomol. Exp. Appl.* **1981**, *30*, 98.
- (17) Hummel, H.E.; Gaston, L.K.; Shorey, H.H.; Kaae, R.S.; Kyrne, K.J.; Silverstein, R.M. *Science* **1973**, *181*, 873.
Bierl, B.A.; Beroza, M.; Staten, R.T.; Sonnet, P.E.; Adler, V.E. *J. Econ. Entomol.* **1974**, *67*, 211.
- (18) Tumlinson, J.H.; Yonce, C.E.; Doolittle, R.E.; Heath, R.R.; Gentry, C.R.; Mitchell, E.R. *Science* **1974**, *185*, 614.
- (19) Warthen, D. *J. Med. Chem.* **1968**, *11*, 371.
- (20) Sonnet, P.E. *Synth. Commun.* **1976**, *6*, 21.
- (21) Köbrich, G.; Trapp, H. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 680.
- (22) Rossi, R.; Carpita, A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2529.
- (23) Corey, E.J.; Suggs, J.W. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
- (24) Benkeser, R.A.; Burrows, M.L.; Nelson, L.E.; Swisher, J.V. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4385.
- (25) Hammond, A.; Descoins, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, *II*, 299.
- (26) Uchida, K.; Utimoto, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2987.
- (27) Döhla, B. *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1985.
- (28) Tomida, I.; Umeda, I.; Kudo, I.; Kayahara, H. *Agric. Biol. Chem.* **1986**, *50*, 2143.
- (29) Bestmann, H.J.; Li Kedong *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 828.
- (30) Disselnkötter, H.; Eiter, K.; Karl, W.; Wendisch, D. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1591.
- (31) Su, H.C.F.; Mahany, P.G. *J. Econ. Entomol.* **1974**, *67*, 319.
- (32) Koschatzky, K.H. *Dissertation*, Universität Erlangen – Nürnberg 1976.
- (33) Bestmann, H.J.; Koschatzky, K.H.; Stransky, W.; Vostrowsky, O. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 353.
- (34) Mori, K.; Tominaga, M.; Matsui, M. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1846.
- (35) Ebata, T.; Mori, K. *Agric. Biol. Chem.* **1979**, *43*, 1567.
- (36) Uchida, M.; Mori, K.; Matsui, M. *Agric. Biol. Chem.* **1978**, *42*, 1067.
- (37) Sonnet, P.E. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3793.