

Pheromone, XXV<sup>1)</sup>

## Alkylverzweigte Analoge von Lepidopterenpheromonen \*\*)

Hans Jürgen Bestmann\*), Peter Rösel und Otto Vostrowsky

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

Eingegangen am 13. Februar 1979

---

Alkyl(triphenyl)phosphoniumsalze mit verzweigter Alkylkette lassen sich nach verschiedenen Methoden aufbauen und durch Z-stereoselektive Wittig-Reaktion mit geeigneten Aldehyden in Analoge von Schmetterlings-Pheromonen (*Lepidoptera*) überführen. – Die Ergebnisse der elektrophysiologischen Messungen (Elektroantennogramm, EAG) mit den solcherart synthetisierten Verbindungen führten zu einem Modell dynamischer Wechselwirkungen zwischen Pheromon und Rezeptorbereich.

### Pheromones, XXV<sup>1)</sup>. – Alkyl-branched Analogues of Lepidopteran Pheromones \*\*)

Alkyl(triphenyl)phosphonium salts with branched alkyl chains can be synthesized by different methods and transformed into analogues of pheromone molecules of *Lepidoptera* by Z-stereoselective Wittig reaction with suitable aldehydes. – Results of the electrophysiological tests (electroantennogram, EAG) of the compounds thus synthesized led to a model of dynamic interactions between the pheromone and distinct receptor regions.

---

Die systematische synthetische Abwandlung bekannter Pheromonstrukturen verschiedener Schmetterlingsarten (*Lepidoptera*) sowie die elektrophysiologische Messung der durch diese Verbindungen ausgelösten Potentialänderungen im Elektroantennogramm-Test (EAG)<sup>2)</sup> führte zur Auffindung erster Struktur-Aktivitäts-Regeln bei Pheromonen<sup>3–5)</sup>, auf die weiter unten kurz eingegangen wird.

Im Zuge dieser Untersuchungen war es notwendig, alkylverzweigte Pheromonanaloge aufzubauen. Wir berichten im folgenden über die Synthese dieser Verbindungen, sowie die Schlußfolgerungen, die wir aus den elektrophysiologischen Messungen dieser Substanzen an verschiedenen Lepidopterenarten<sup>5)</sup> bezüglich der Wechselwirkung zwischen Signalstoff und Rezeptorregion ziehen.

#### A) Alkylverzweigte Phosphoniumsalze

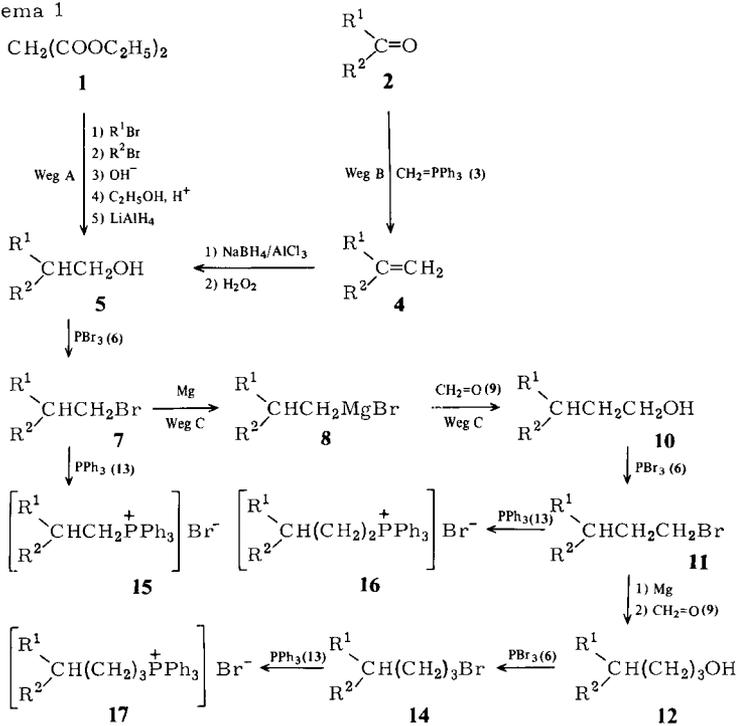
Für die Synthese der Pheromonabwandlungsprodukte durch Wittig-Reaktion wurden alkylverzweigte Triphenylphosphoniumsalze benötigt, die wir nach den im Schema 1 aufgezeichneten Wegen darstellten.

<sup>1)</sup> Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

<sup>2)</sup> Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet.

Aus Malonester **1** lassen sich nach altbekannten Methoden<sup>6)</sup> die Alkohole **5** darstellen (Weg A). Die gleichen Verbindungen erhält man ausgehend von Ketonen **2**, die man mit Methylen(triphenyl)phosphoran **3** zu den Olefinen **4** umsetzt. Ihre Hydroborierung mit anschließender Oxidation liefert die Alkohole **5** (Weg B). Die Verbindungen **5** lassen sich mit Phosphortribromid (**6**) in die Bromide **7** überführen, aus deren Grignard-Verbindungen **8** mit Formaldehyd (**9**) die um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe verlängerten Alkohole **10** entstehen (Weg C). Die Umsetzung von **7** mit Triphenylphosphan **13** ergibt die Phosphoniumsalze **15**. Die Überführung von **10** und **12** mit **6** in die entsprechenden Bromide, gefolgt von einer Quarternierung von **13**, liefert die Salze **16** bzw. **17**.

Schema 1



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>e</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>h</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>i</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>g</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>j</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>						

### B) Alkylverzweigte Pheromonanalogue

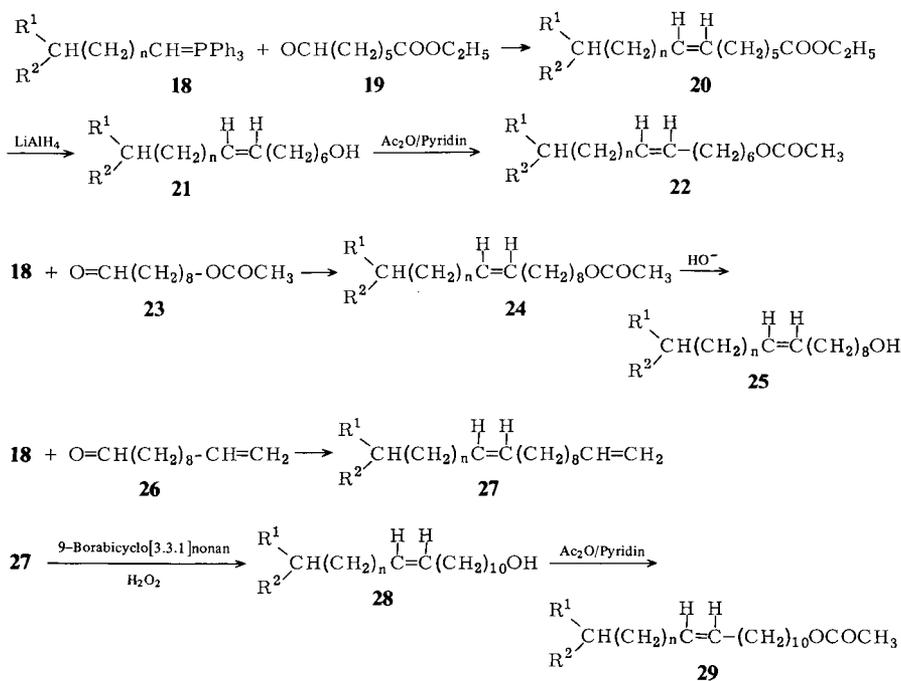
Die Z-konfigurierten alkylverzweigten Pheromonanalogue **22**, **24** und **29** lassen sich durch stereoselektive Wittig-Reaktion der aus den Phosphoniumsalzen **15**, **16** und **17** mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid gewonnenen korrespondierenden Alkyliden(triphenyl)phosphorane **18**<sup>7)</sup> mit den Aldehyden **19**, **23** und **26** aufbauen (Schema 2).

Zur Synthese der (*Z*)-7-Alkenylacetate **22** wird der aus **18** und **19** erhaltene Ester **20** mit Lithiumtetrahydridoaluminat reduziert und der gebildete Alkohol **21** anschließend mit Acetanhydrid acetyliert<sup>8)</sup>. Aus **18** und **23** entstehen direkt die Pheromonanalogen **24** mit *Z*-Doppelbindung in 9-Position<sup>9)</sup>.

Die Verbindungen **18** und 10-Undecenal (**26**) reagieren zu den (11*Z*)-1,11-Alkadienen **27**, die durch Reaktion mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, anschließende Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und nachfolgenden Acetylierung in die (*Z*)-11-Alkenylacetate **29** übergeführt werden<sup>10)</sup>.

Wir fanden, daß die Stereoselektivität der Wittig-Reaktion zwischen den Yliden **18** und den Aldehyden **19**, **23**, **26** von der Position der Verzweigung in **18** beeinflusst wird. Dieser Einfluß ist umso größer, je näher sich der Verzweigungspunkt am Ylid-C-Atom befindet. Der gaschromatographisch bestimmte *E*-Anteil im gebildeten Olefin beträgt für die Verzweigung in  $\alpha$ -Stellung 6–8%, in  $\beta$ -Position 3–5%, und in  $\gamma$ -Stellung 2–3%.

Schema 2

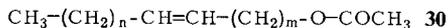


A:  $n = 0$ , B:  $n = 1$ , C:  $n = 2$  und 3  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: vgl. Schema 1

### C) Elektrophysiologische Wirksamkeit

Unsere bisherigen Untersuchungen über Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von Pheromonmolekülen der allgemeinen Struktur **30** an Noctuiden und einigen anderen Vertretern der Lepidopterenfamilien führten zu folgenden Regeln: Verlängert oder ver-

kürzt man, ausgehend vom natürlich vorkommenden Pheromonmolekül die Kohlenstoffkette um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe, so resultiert ein Wirkungsabfall im Elektroantennogramm (EAG) um den Faktor 3 – 30, Veränderungen um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen führen zu einem 10- bis 100fachen Aktivitätsverlust. Bei darüber hinausgehenden Änderungen der Moleküllänge machen sich oft Verlängerungen durch eine stärkere Minderung der Wirksamkeit bemerkbar als Verkürzungen.



Änderungen im Abschnitt  $(\text{CH}_2)_n$  (weiterhin als n-Teil bezeichnet) machen sich durch stärkeren Aktivitätsverlust im EAG-Test bemerkbar, als solche im Abschnitt  $(\text{CH}_2)_m$  (m-Teil). Verlängert man z. B. die Kohlenstoffkette des Pheromons um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen  $[(\text{CH}_2)_n \rightarrow (\text{CH}_2)_{n+2}]$ , so muß man, um wieder größtmögliche Wirksamkeit zu erreichen, die Doppelbindung so um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen verschieben, daß  $(\text{CH}_2)_{n+2}$  wieder in  $(\text{CH}_2)_n$  übergeführt wird, d. h. der Endalkylteil wieder mit dem des natürlichen Signalstoffs identisch wird. Daraus folgt, daß für die Stärke der Reizauslösung an der Membran offensichtlich der Endalkylteil (n-Teil) von größerer Bedeutung ist als der Abstand zwischen der Doppelbindung und der Estercarbonylgruppe (m-Teil).

Der Übergang von einem Z- zu einem E-Olefin bewirkt im EAG oft nur eine Aktivitätsänderung um den Faktor 3, kann jedoch zu einer inversen Verhaltensauslösung führen<sup>9)</sup>.

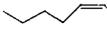
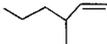
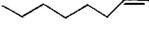
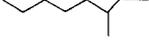
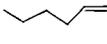
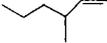
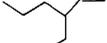
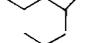
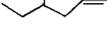
Die wichtigsten Ergebnisse der EAG-Messungen an Eulenfallern (Noctuiden) und Wicklern (Tortriciden) mit den hier beschriebenen alkylverzweigten Pheromonanalogen seien im folgenden kurz dargestellt:

Die Rezeptoren auf den Antennen verschiedener Falterspecies, die maximal auf Moleküle des allgemeinen Typs **30** antworten, lassen sich nach der Zahl n der Methylengruppen des Endalkylteiles ihres arteigenen Wirkmoleküls klassifizieren. Bei gleichem n und unterschiedlichem m reagieren die verschiedenen Rezeptoren auf identische Änderungen im n-Teil relativ gleich. Durch Unterschiede im m-Teil können qualitative Abstufungen hervorgerufen werden. Dies gilt für Rezeptoren, die auf Pheromonmoleküle **30** mit  $n = 1$ ,  $n = 3$  und solche, die auf  $n = 5$  maximal reagieren.

Verlängert man bei einem Pheromonmolekül mit  $n = 1$  (Verbindung **31**) den n-Teil um zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen (Verbindung **32**), so sinkt die biologische Aktivität dieses Moleküls an den entsprechenden Rezeptoren um den Faktor 30 – 300. Die Einführung einer Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung im verlängerten Molekül (Verbindung **33**) führt zu einem Wirkungsanstieg gegenüber der unverzweigten Verbindung **32** um den Faktor 3 (vgl. Tabelle 1, Teil A).

Der aktivierende Einfluß einer  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe im n-Teil verlängerter Pheromonanaloger macht sich besonders deutlich beim Vergleich der Aktivitäten der Verbindungen **34** und **35** (Tabelle 1, Teil A) bemerkbar. Bietet man Rezeptoren, die auf (Z)-9-Dodecenylnylacetat (**31**,  $m = 8$ ) als Signalstoff maximal antworten, das um vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen verlängerte Molekül **34** an, so sinkt die EAG-Aktivität um den Faktor 300 – 1000. Das  $\alpha$ -methylverzweigte Pheromonabwandlungsprodukt **35** zeigt gegenüber dem arteigenen Pheromon **31** ( $m = 8$ ) jedoch nur noch eine um den Faktor 3 verminderte Aktivität.

Tabelle 1. Relative Wirksamkeiten der alkylverzweigten Pheromonanalogen  
Wirkung des arteigenen Pheromons  $\hat{=}$  100. (Die Wirksamkeitsvergleiche beziehen sich auf die  
Reizquellenbelastung, die die gleichen Antwortpotentiale wie das arteigene Pheromon ergeben.)

Verbindung	Relative Wirksamkeit		
Teil A: Gemessen an Rezeptortypen, die maximal auf Verbindungen von Typ <b>30</b> mit $n = 1$ antworten			
	$m = 8$	$m = 10$	
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>31</b> )	-	100	100
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>32</b> )	-	3	0.3
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>33</b> )	-	10	1
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>34</b> )	-	0.1	-
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>35</b> )	-	30	-
Teil B: Gemessen an Rezeptortypen, die maximal auf Verbindungen vom Typ <b>30</b> mit $n = 3$ antworten			
	$m = 6$	$m = 8$	$m = 10$
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>32</b> )	100	100	100
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>33</b> )	3	3	3
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>36</b> )	3	3	3
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>37</b> )	3	30	3
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>38</b> )	3	0.3	1
 (CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -O-COCH <sub>3</sub> ( <b>39</b> )	10	10	10

Wir schließen daraus, daß der Rezeptor eine bestimmte Konformation des  $n$ -Teils flexibel abliest. Ist die Kettenlänge in diesem Teil zu groß, so kann die exakte Einpassung in den Rezeptorbereich nicht erfolgen. Der „überhängende“ Molekülteil kann prinzipiell in Bereichen der labilen Membran so reagieren, daß das Öffnen der Ionenkanäle blockiert wird. Die Moleküle **35** und **33** können jedoch eine Konformation einnehmen, die es ermöglicht, daß sich die Methylgruppe dynamisch weitgehend in die für die gleiche Gruppe des arteigenen Pheromons **31** vorgesehene Rezeptorregion einpaßt. Dabei gelangt das längere Kettenende dann in Membranbezirke, in denen ihre Wechselwirkung die Potentialänderung weniger stark beeinflusst.

Ähnliche Befunde zeigen unsere Untersuchungen an Faltern, die auf Pheromonmoleküle **32** (identisch mit **30**,  $n = 3$ ) maximal reagieren. Die Einführung einer Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung (**33**) erniedrigt die Wirkung des Moleküls um den Faktor 10–30. Der Ersatz der Methylgruppe durch die Ethylgruppe (**36**) ändert die Aktivität wenig. Für  $m = 6$  und 10 treten bei weiterer Verlängerung der Seitenkette um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe (zu **37**) ebenfalls kaum Wirkungsänderungen ein, während bei  $m = 8$  für die Propylgruppe ein Anstieg der Aktivität gegenüber **33** und **36** um den Faktor 10 zu verzeichnen ist. (Tabelle 1, Teil B.)

Wenn man diesen Molekülen die für das Einpassen in die Rezeptorregion notwendige Propylgruppe beläßt, reagieren sie auf die Einführung einer  $\alpha$ -ständigen Seitenkette mit einem Wirkungsabfall, der von der Größe dieser Seitenkette weitgehend unabhängig ist. Synthesen der optischen Antipoden von **33** und **36** sowie die Messung ihrer EAG-Aktivitäten werden zur Zeit durchgeführt.

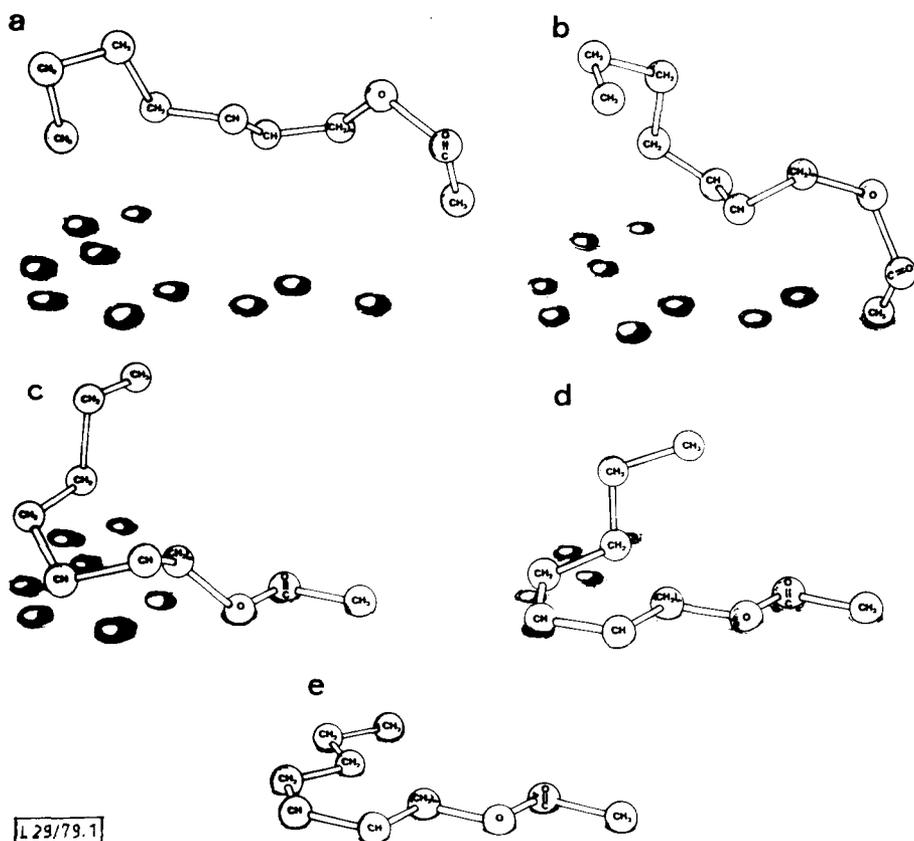


Abbildung 1. Schematische Darstellung der flexiblen Einpassung eines Pheromonmoleküls in den Rezeptorbereich. a: Annäherung des Moleküls; b: erster Kontakt zwischen Pheromon und Rezeptorbereich, c und d: dynamische Einpassung in den Rezeptor, e: Endstadium. (Gleichzeitige dynamisch verlaufende Änderungen im Rezeptorbereich sind in der Abbildung nicht berücksichtigt.)

Von Interesse ist weiterhin der Befund, daß sich symmetrische Verzweigungen in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung zur Doppelbindung in **32** verschieden stark auswirken. Immer ist die Ethylgruppe in  $\beta$ -Stellung (Verbindung **38**) mit dem größten Wirkungsabfall verbunden, gefolgt von der  $\alpha$ -Propylverzweigung (Verbindung **37**). Bei  $\gamma$ -Methylverzweigung (Verbindung **39**) kommt es zu einem Wirkungsabfall um den Faktor 10 gegenüber **32**. Molekülmodelle zeigen, daß eine in  $\beta$ -Stellung stehende Ethylgruppe sich stärker auf die Einstellung gewisser Konformationen auswirkt als eine Propylgruppe in  $\alpha$ - oder eine Methylgruppe in  $\gamma$ -Stellung.

Mit zunehmendem  $n$  in **30** steigt die Zahl der möglichen Konformationen. Wenn die Rezeptoren eine bestimmte Konformation ablesen, ist zu erwarten, daß sich Verzweigungen und Änderungen an **30** umso stärker in Aktivitätsänderungen bemerkbar machen, je größer  $n$  ist. Diese Annahme wird durch unsere Meßergebnisse bestätigt<sup>5,12</sup>.

Alle unsere Struktur-Aktivitäts-Untersuchungen weisen darauf hin, daß der Reizauslösung an der Membran durch die Wechselwirkung zwischen Molekül und Rezeptorbereich weder ein starres „Schlüssel-Schloß-Prinzip“, noch „Drei-Punkte-Interaktion“ zugrunde liegt. Wir nehmen vielmehr an, daß das Pheromonmolekül sich vollständig flexibel in den gesamten Rezeptorbereich einfügt, wie dies in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist.

Dabei ist zu erwarten, daß angefangen mit dem ersten Kontakt des Pheromons auch im Rezeptorbereich flexible Änderungen, z. B. von Konformationen, eintreten können. Wir nehmen weiterhin an, daß zum Rezeptorbereich, mit dem das Signalmolekül in Wechselwirkung tritt, sowohl Proteine als auch Lipidregionen gehören. Aus diesem Grunde verwenden wir an Stelle der allgemein üblichen termini „Rezeptor“ und „Rezeptormolekül“ die Bezeichnungen „Rezeptorbereich“ bzw. „Rezeptorregion“. Strukturänderungen in verschiedenen Molekülabschnitten des Pheromons können somit zu verschiedener Form und verschiedenem Verlauf der Amplitude des Rezeptorpotentials und der Elementarpotentiale führen<sup>13</sup>.

Die intergeschlechtliche Informationsübermittlung bei Insekten erfolgt in den meisten Fällen durch mehrere Moleküle<sup>14</sup>, für die auf den Antennen des „Empfängers“ spezifische Rezeptorbereiche vorhanden sind. So gibt es bei den männlichen Tieren von *Bombyx mori* solche, die nur auf (*E*-10, *Z*-12)-10,12-Hexadecadien-1-ol (Bombykol) antworten, und solche, die nur vom entsprechenden Aldehyd (Bombykal) erregt werden<sup>15</sup>. Das bedeutet, daß in diesem Fall die Wechselwirkung des polaren Endteils mit dem endspezifischen Teil des Rezeptorbereiches weitgehend dafür verantwortlich ist, daß die Nervenzelle überhaupt antwortet. Die Stärke der Antwort im EAG kann jedoch entscheidend von anderen Abschnitten des Moleküls bestimmt werden.

Die Verhaltensauslösung wird offensichtlich durch die Modulation der von den einzelnen Rezeptortypen ausgehenden gesamten Signalstruktur (z. B. Amplitude und Signalfolge) im zentralen Nervensystem determiniert<sup>14</sup>.

Wir danken Herrn Dr. E. Priesner (MPI Seewiesen) für die Durchführung elektrophysiologischer Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer C60H der Fa. Jeol; Tetramethylsilan als innerer Standard. – Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

*2-Alkyl-1-alkene 4 (Weg B).* – *Allgemeine Vorschrift:* In ca. 300 ml kondensiertem Ammoniak löst man 2.88 g (125 mmol) Natrium und fügt der entstandenen Natriumamid-Lösung 45.67 g (125 mmol) Methyl(triphenyl)phosphoniumbromid zu. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks wird der Rückstand mit wasserfreiem Benzol ausgekocht, die Ylid-Lösung unter Stickstoff filtriert und die stöchiometrische Menge des jeweiligen Ketons **2**, in Benzol gelöst, zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, das entstandene Phosphinoxid abgetrennt, die Lösung neutral gewaschen, getrocknet, eingeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert.

*2-Propyl-1-hepten (4i):* Dargestellt aus 44.67 g (125 mmol) Methyl(triphenyl)phosphoniumbromid und 17.80 g (125 mmol) 4-Nonanon (**2i**). Ausb. 22.09 g (63%); Sdp. 54–56°C/15 Torr (Lit.<sup>16</sup>): 53–54°C/11 Torr).

*2-Pentyl-1-hepten (4j):* Dargestellt aus 86.11 g (241 mmol) Methyl(triphenyl)phosphoniumbromid und 41.00 g (241 mmol) 6-Undecanon (**2j**). Ausb. 33.10 g (82%); Sdp. 100°C/25 Torr (Lit.<sup>17</sup>): 94°C/16 Torr).

*2-Alkyl-1-alkanole 5 (Weg B).* – *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 4.73 g (125 mmol) NaBH<sub>4</sub> und 55.99 g (420 mmol) AlCl<sub>3</sub> in Diglyme tropft man 250 ml des jeweiligen Olefins **4**. Nach 3stdg. Rühren und 1stdg. Kochen wird die Reaktionslösung mit 10 ml Wasser hydrolysiert und mit 50 ml 2 N NaOH versetzt. Anschließend tropft man 34.00 g (300 mmol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung so zu, daß die Mischung mäßig siedet. Die organische Phase wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und i. Vak. fraktionierend destilliert.

*2-Propyl-1-heptanol (5i):* Dargestellt aus 15.00 g (107 mmol) 2-Propyl-1-hepten (**4i**), 42.8 ml NaBH<sub>4</sub>-Lösung (1.25 M in Diglyme, 53.5 mmol), 10.70 ml AlCl<sub>3</sub>-Lösung (1.7 M in Diglyme, 180 mmol), und 15.00 g 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung. Ausb. 11.50 g (68%); Sdp. 83–85°C/3 Torr (Lit.<sup>16</sup>): 98°C/11 Torr).

*2-Pentyl-1-heptanol (5j):* Dargestellt aus 27.20 g (160 mmol) 2-Heptyl-1-hepten (**4j**), 64 ml NaBH<sub>4</sub>-Lösung (1.25 M in Diglyme), 16 ml AlCl<sub>3</sub>-Lösung (1.7 M in Diglyme) und 20.00 g 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ausb. 20.70 g (69%); Sdp. 104°C/3 Torr. – MS: *m/e* = 168 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 97 (– C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>). C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O (186.3) Ber. C 77.35 H 14.07 Gef. C 77.30 H 14.32

*Isoalkan-1-ole 10, 12 durch Grignard-Synthese (Weg C).* – *Allgemeine Vorschrift:* 125 mmol des entsprechenden Isoalkylbromids **8e**, **g** oder **11b** werden mit 3.40 g (125 mmol) Magnesium in das Grignard-Reagenz übergeführt. In die auf 0°C abgekühlte Lösung wird im Überschuß depolymerisierter Paraformaldehyd eingeleitet. Anschließend wird 1 h zum Sieden erhitzt, mit Eis/Wasser und verd. HCl hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird i. Vak. über eine Kolonne fraktionierend destilliert.

*4-Methyl-1-hexanol (12b):* Ausb. 9.14 g (63%); Sdp. 77°C/14 Torr. (Lit.<sup>18</sup>): 173°C/760 Torr).

*3-Ethyl-1-pentanol (10e):* Ausb. 8.27 g (57%); Sdp. 83–84°C/14 Torr. (Lit.<sup>19</sup>): 90–91°C/30 Torr).

*3-Ethyl-1-heptanol (10g):* Ausb. 10.44 g (58%); Sdp. 103–106°C/16 Torr. (Lit.<sup>20</sup>): 108–109°C/20 Torr).

*Isoalkylbromide 7, 11 und 14:* Nach den bekannten Methoden werden die entsprechenden Isoalkanole mit PBr<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (–10°C) zu den Alkylbromiden umgesetzt.

Tabelle 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der dargestellten Isoalkyl(triphenyl)phosphoniumbromide  $[R - \overset{+}{P} (C_6H_5)_3]Br^-$ 

Nr.	R	% Ausb. (Bromid + 13)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Methode für 7, 11, bzw. 14
<b>15c</b>	$\begin{array}{c} C_3H_7 \\   \\ CHCH_2 \\   \\ H_3C \end{array}$	73	128 – 130	$C_{24}H_{28}BrP$ (427.4)	Ber. 67.45 6.60 Gef. 67.25 6.51	– a)
<b>15d</b>	$\begin{array}{c} C_5H_{11} \\   \\ CHCH_2 \\   \\ H_3C \end{array}$	75	162 – 164 <sup>b)</sup>	$C_{50}H_{52}BP^{b)}$ (694.8)	Ber. 86.44 7.54 <sup>b)</sup> Gef. 85.92 7.43	A
<b>15f</b>	$\begin{array}{c} C_3H_7 \\   \\ CHCH_2 \\   \\ C_2H_5 \end{array}$	74	161 – 163 <sup>b)</sup>	$C_{50}H_{54}BP^{b)}$ (680.7)	Ber. 86.46 7.40 <sup>b)</sup> Gef. 86.62 7.33	A
<b>15h</b>	$\begin{array}{c} C_3H_7 \\   \\ CHCH_2 \\   \\ C_3H_7 \end{array}$	77	167 – 168 <sup>b)</sup>	$C_{50}H_{56}BP^{b)}$ (694.8)	Ber. 86.44 7.54 <sup>b)</sup> Gef. 86.03 7.62	A
<b>15i</b>	$\begin{array}{c} C_5H_{11} \\   \\ CHCH_2 \\   \\ C_3H_7 \end{array}$	66	163 – 165 <sup>b)</sup>	$C_{52}H_{60}BP^{b)}$ (722.8)	Ber. 86.41 7.81 <sup>b)</sup> Gef. 86.06 7.78	B
<b>15j</b>	$\begin{array}{c} C_5H_{11} \\   \\ CHCH_2 \\   \\ C_3H_7 \end{array}$	78	137 – 138 <sup>b)</sup>	$C_{54}H_{60}BP^{b)}$ (750.9)	Ber. 86.39 8.05 <sup>b)</sup> Gef. 86.63 7.72	B

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	R	% Ausb. (Bromid + 13)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Methode für 7, 11, bzw. 14
<b>16b</b>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	88	185 – 187	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{P}$ (427.4)	Ber. 67.45 6.60 Gef. 67.38 6.30	– a)
<b>16e</b>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	73	176 – 178	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{P}$ (441.4)	Ber. 66.93 6.81 Gef. 66.32 6.56	C
<b>16g</b>	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	63	132 – 135 <sup>b)</sup>	$\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{BPb}$ (708.8)	Ber. 86.43 7.68 <sup>b)</sup> Gef. 86.60 7.45	C
<b>17a</b>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	86	230 – 231	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{P}$ (427.4)	Ber. 67.45 6.60 Gef. 67.05 6.39	C
<b>17b</b>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	56	214 – 216	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{P}$ (441.4)	Ber. 66.93 6.81 Gef. 66.73 6.68	– a)
<b>17c</b>	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	91	167 – 169	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{P}$ (455.4)	Ber. 68.57 7.08 Gef. 68.98 6.98	– a)

a) Aus käuflichen Alkoholen.

b) Daten der Tetraphenylborate.

Tabelle 3. Ausbeuten, Siedepunkte, Elementaranalysen und spektroskopische Daten der dargestellten Alkenylacetate und ihrer Vorprodukte

Nr.	Name	Ausb. (%)	Sdp. [°C/Torr]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) τ-Werte	IR (cm <sup>-1</sup> ) ν <sub>C=O</sub>
<i>(Z)</i> -7-Olefine							
20a	9-Methyl-(Z)-7-dodecensäure- ethylester	58	96 – 100/0.01 a)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (240.4)	Ber. 74.95 11.74 Gef. 75.14 11.76	5.92 (q; CH <sub>2</sub> – O)	1734
20b	10-Methyl-(Z)-7-dodecensäure- ethylester	50	91 – 94/0.01 a)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (240.4)	Ber. 74.95 11.74 Gef. 75.00 11.85	5.90 (q; CH <sub>2</sub> – O)	1734
20c	11-Methyl-(Z)-7-dodecensäure- ethylester	80	81 – 84/0.01 a)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (240.4)	Ber. 74.95 11.74 Gef. 75.12 11.46	5.90 (q; CH <sub>2</sub> – O)	1739
20d	9-Propyl-(Z)-7-dodecensäure- ethylester	45	71 – 75/0.01 a)	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (268.4)	Ber. 76.07 12.01 Gef. 76.13 11.67	5.87 (q; CH <sub>2</sub> – O)	1744
20e	11-Methyl-(Z)-7-tetradecen- säure-ethylester	54	86 – 89/0.01 a)	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (268.4)	Ber. 76.07 12.01 Gef. 75.95 11.99	5.90 (q; CH <sub>2</sub> – O)	1743
20f	9-Pentyl-(Z)-7-tetradecensäure- ethylester	36	76 – 79/0.01 a)	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> (324.5)	Ber. 77.72 12.42 Gef. 77.21 12.17	5.88 (q; CH <sub>2</sub> – O)	1739
21a	9-Methyl-(Z)-7-dodecen-1-ol	68	77 – 78/0.01 a)	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O (198.3)	Ber. 78.72 13.21 Gef. 78.72 13.15	6.35 (t; CH <sub>2</sub> – O)	–
21b	10-Methyl-(Z)-7-dodecen-1-ol	71	63 – 65/0.01 a)	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O (198.3)	Ber. 78.72 13.21 Gef. 78.41 12.93	6.38 (t; CH <sub>2</sub> – O)	–
21c	11-Methyl-(Z)-7-dodecen-1-ol	86	94/0.01 a)	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O (198.3)	Ber. 78.72 13.21 Gef. 78.72 13.00	6.39 (t; CH <sub>2</sub> – O)	–
21d	9-Propyl-(Z)-7-dodecen-1-ol	67	64 – 66/0.01 a)	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O (226.4)	Ber. 79.56 13.35 Gef. 79.63 13.46	6.36 (t; CH <sub>2</sub> – O)	–
21e	11-Methyl-(Z)-7-tetradecen-1-ol	77	88 – 90/0.01 a)	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O (226.4)	Ber. 79.56 13.35 Gef. 79.41 13.40	6.38 (t; CH <sub>2</sub> – O)	–
21f	9-Pentyl-(Z)-7-tetradecen-1-ol	76	76 – 80/0.01 a)	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O (282.5)	Ber. 80.78 13.56 Gef. 80.90 13.56	6.35 (t; CH <sub>2</sub> – O)	–
22a	9-Methyl-(Z)-7-dodecylacetat	85	62 – 65/0.01 a)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (240.4)	Ber. 74.95 11.74 Gef. 75.21 11.83	7.87 (s; COCH <sub>3</sub> )	1742
22b	10-Methyl-(Z)-7-dodecylacetat	66	67 – 70/0.01 a)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (240.4)	Ber. 74.95 11.74 Gef. 74.86 11.76	7.89 (s; COCH <sub>3</sub> )	1745

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. (%)	Sdp. [°C/Torr]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) τ-Werte	IR (cm <sup>-1</sup> ) ν <sub>C=O</sub>
22c	11-Methyl-(Z)-7-dodecenyllacetat	82	62 – 65/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (240.4)	Ber. 74.95 11.74 Gef. 75.21 11.69	7.89 (s; COCH <sub>3</sub> )	1737
22d	9-Propyl-(Z)-7-dodecenyllacetat	78	68 – 70/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (268.4)	Ber. 76.07 12.01 Gef. 75.64 11.84	8.00 (s; COCH <sub>3</sub> )	1738
22e	11-Methyl-(Z)-7-tetradecenylacetat	73	90/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (268.4)	Ber. 76.07 12.01 Gef. 75.84 11.71	8.00 (s; COCH <sub>3</sub> )	1740
22f	9-Pentyl-(Z)-7-tetradecenylacetat	56	94 – 95/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> (324.5)	Ber. 77.72 12.42 Gef. 77.79 12.49	8.02 (s; COCH <sub>3</sub> )	1742
	<i>(Z)</i> -9-Olefine						
24a	11-Methyl-(Z)-9-tetradecenylacetat	62	110/0.05	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (268.4)	Ber. 76.07 12.01 Gef. 76.24 11.99	8.05 (s; COCH <sub>3</sub> )	1741
24b	12-Methyl-(Z)-9-tetradecenylacetat	53	131/0.4	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (268.4)	Ber. 76.07 12.01 Gef. 75.79 11.73	8.10 (s; COCH <sub>3</sub> )	1740
24c	13-Methyl-(Z)-9-tetradecenylacetat	60	110/0.01	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (268.4)	Ber. 76.07 12.01 Gef. 76.17 11.72	8.08 (s; COCH <sub>3</sub> )	1742
24d	11-Ethyl-(Z)-9-tetradecenylacetat	67	86 – 90/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (282.5)	Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.43 11.88	7.99 (s; COCH <sub>3</sub> )	1743
24e	12-Ethyl-(Z)-9-tetradecenylacetat	49	120/0.05	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (282.5)	Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.27 11.98	7.95 (s; COCH <sub>3</sub> )	1743
24f	11-Propyl-(Z)-9-tetradecenylacetat	63	140/0.3	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (296.5)	Ber. 76.97 12.24 Gef. 76.63 12.33	8.00 (s; COCH <sub>3</sub> )	1743
24g	13-Methyl-(Z)-9-pentadecenylacetat	74	91 – 94/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (282.5)	Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.64 12.10	8.00 (s; COCH <sub>3</sub> )	1738
24h	11-Methyl-(Z)-9-hexadecenylacetat	68	98 – 100/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (296.5)	Ber. 76.97 12.24 Gef. 76.63 12.33	8.02 (s; COCH <sub>3</sub> )	1743
24i	13-Methyl-(Z)-9-hexadecenylacetat	59	95 – 99/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (296.5)	Ber. 76.97 12.24 Gef. 76.62 12.11	7.98 (s; COCH <sub>3</sub> )	1743
24j	12-Ethyl-(Z)-9-hexadecenylacetat	78	90 – 95/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> (310.5)	Ber. 77.36 12.33 Gef. 76.98 12.25	8.00 (s; COCH <sub>3</sub> )	1744

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. (%)	Sdp. [°C/Torr]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) τ-Werte	IR (cm <sup>-1</sup> ) ν <sub>C=O</sub>
24k	11-Propyl-(Z)-9-hexadecenyl- acetat	67	102 – 104/(0.01 <sup>a</sup> )	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> (324.6)	Ber. 77.72 12.42 Gef. 77.42 12.31	7.99 (s; COCH <sub>3</sub> )	1742
24l	11-Pentyl-(Z)-9-hexadecenyl- acetat	54	106 – 109/(0.01 <sup>a</sup> )	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> (352.6)	Ber. 78.35 12.58 Gef. 78.73 13.06	8.00 (s; COCH <sub>3</sub> )	1743
25a	11-Methyl-(Z)-9-tetradecen-1-ol	84	100 – 105/(0.05 <sup>a</sup> )	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O (226.4)	Ber. 79.56 13.35 Gef. 79.19 13.14	6.44 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25b	12-Methyl-(Z)-9-tetradecen-1-ol	89	115 – 120/(0.1 <sup>a</sup> )	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O (226.4)	Ber. 79.56 13.35 Gef. 79.42 13.14	6.55 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25c	13-Methyl-(Z)-9-tetradecen-1-ol	77	110 – 114/(0.05 <sup>a</sup> )	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O (226.4)	Ber. 79.56 13.35 Gef. 79.39 13.24	6.52 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25d	11-Ethyl-(Z)-9-tetradecen-1-ol	87	90 – 95/(0.01 <sup>a</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O (240.4)	Ber. 79.93 13.42 Gef. 80.00 13.62	6.37 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25e	12-Ethyl-(Z)-9-tetradecen-1-ol	88	126 – 130/(0.1 <sup>a</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O (240.4)	Ber. 79.93 13.42 Gef. 79.86 13.22	6.45 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25f	11-Propyl-(Z)-9-tetradecen-1-ol	72	112 – 114/(0.05 <sup>a</sup> )	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O (254.4)	Ber. 80.24 13.47 Gef. 79.88 13.06	6.45 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25g	13-Methyl-(Z)-9-pentadecen-1-ol	82	90 – 95/(0.01 <sup>a</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O (240.4)	Ber. 79.93 13.42 Gef. 79.93 13.14	6.43 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25h	11-Methyl-(Z)-9-hexadecen-1-ol	85	100 – 104/(0.01 <sup>a</sup> )	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O (254.4)	Ber. 80.24 13.47 Gef. 79.91 13.48	6.45 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25i	13-Methyl-(Z)-9-hexadecen-1-ol	89	91 – 93/(0.01 <sup>a</sup> )	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O (254.4)	Ber. 80.24 13.47 Gef. 79.95 13.44	6.38 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25j	12-Ethyl-(Z)-9-hexadecen-1-ol	78	96 – 100/(0.05 <sup>a</sup> )	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O (268.5)	Ber. 80.52 13.52 Gef. 80.49 13.34	6.33 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25k	11-Propyl-(Z)-9-hexadecen-1-ol	87	87 – 91/(0.01 <sup>a</sup> )	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O (282.5)	Ber. 80.78 13.56 Gef. 80.50 13.19	6.48 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–
25l	11-Pentyl-(Z)-9-hexadecen-1-ol	77	111 – 115/(0.01 <sup>a</sup> )	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O (310.6)	Ber. 81.22 13.63 Gef. 81.39 13.49	6.40 (t; CH <sub>2</sub> –O)	–

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. (%)	Sdp. [°C/Torr]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) τ-Werte	IR (cm <sup>-1</sup> ) ν <sub>C=O</sub>
<i>(Z)-11-Olefine</i>							
27a	13-Methyl-(11Z)-1,11-hexadeca- dien	56	70–74/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> (236.4)	Ber. 86.36 Gef. 86.05	13.64 13.72	–
27b	14-Methyl-(11Z)-1,11-hexadeca- dien	81	70–75/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> (236.4)	Ber. 86.36 Gef. 86.34	13.64 13.59	–
27c	15-Methyl-(11Z)-1,11-hexadeca- dien	87	80–82/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> (236.4)	Ber. 86.36 Gef. 86.08	13.64 13.60	–
27d	14-Ethyl-(11Z)-1,11-hexadeca- dien	88	85–90/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> (250.5)	Ber. 86.32 Gef. 86.18	13.68 13.60	–
27e	13-Propyl-(11Z)-1,11-hexadeca- dien	45	70–75/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> (264.5)	Ber. 86.28 Gef. 86.55	13.72 13.44	–
28a	13-Methyl-(Z)-11-hexadecen-1-ol	77	70–74/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O (254.5)	Ber. 80.24 Gef. 80.08	13.47 13.20	–
28b	14-Methyl-(Z)-11-hexadecen-1-ol	93	75–80/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O (254.5)	Ber. 80.24 Gef. 80.52	13.47 13.47	–
28c	15-Methyl-(Z)-11-hexadecen-1-ol	60	77–80/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O (254.5)	Ber. 80.24 Gef. 80.33	13.47 13.59	–
28d	14-Ethyl-(Z)-11-hexadecen-1-ol	90	80–84/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O (268.5)	Ber. 80.52 Gef. 80.51	13.52 13.37	–
28e	13-Propyl-(Z)-11-hexadecen-1-ol	66	89/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O (282.5)	Ber. 80.78 Gef. 80.73	13.56 13.56	–
29a	13-Methyl-(Z)-11-hexadecenyl- acetat	78	92–95/0.05 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (296.5)	Ber. 76.97 Gef. 77.01	12.24 12.01	1747
29b	14-Methyl-(Z)-11-hexadecenyl- acetat	85	84/0.05 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (296.5)	Ber. 76.97 Gef. 76.85	12.24 12.25	1743
29c	15-Methyl-(Z)-11-hexadecenyl- acetat	73	90–94/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (296.5)	Ber. 76.97 Gef. 76.88	12.24 12.26	1740
29d	14-Ethyl-(Z)-11-hexadecenyl- acetat	76	90–94/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> (310.5)	Ber. 77.36 Gef. 77.47	12.33 12.35	1740
29e	13-Propyl-(Z)-11-hexadecenyl- acetat	68	106–109/0.01 <sup>a)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> (324.5)	Ber. 77.72 Gef. 77.72	12.42 12.31	1743

a) Kugelrohrdestillation; Badtemp.

*2-Methylheptylbromid (7d)*: Ausb. 47%; Sdp. 74–78 °C/20 Torr (Kugelrohr, Badtemp.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>4</sub>): τ = 6.60 (d; CH<sub>2</sub>Br), 8.99–9.30 [m; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br (193.1) Ber. C 49.75 H 8.87 Gef. C 49.67 H 8.87

*2-Pentylheptylbromid (7j)*: Ausb. 54%; Sdp. 99 °C/1.5 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 6.58 (dd; CH<sub>2</sub>Br), 9.12 [t; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br (249.2) Ber. C 57.83 H 10.11 Gef. C 58.00 H 10.07

*Isoalkyl-(triphenyl)phosphoniumsalze 15, 16 und 17.* – *Allgemeine Vorschrift*: 13.10 g (50 mmol) Triphenylphosphan (**12**) und 55 mmol Isoalkylbromid werden in 50 ml Propanol gelöst und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, und die Phosphoniumsalze werden durch tropfenweise Zugabe von Ether ausgefällt. Man saugt den Kristallbrei ab und erhitzt ihn 1 h mit ca. 100 ml Benzol. Nach neuerlichem Filtrieren wird das Phosphoniumsalz mit Ether gewaschen, aus Methylendichlorid mit Ether umgefällt und i. Vak. getrocknet. – Diejenigen Phosphoniumsalze, die nicht kristallin erhalten werden können, werden zur Charakterisierung in die entsprechenden Alkyl(triphenyl)phosphonium-tetraphenylborate übergeführt<sup>21)</sup>. – Ausbeuten, Synthesewege, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der dargestellten Phosphoniumsalze in Tabelle 2.

*(Z)-Alkenylacetate und (Z)-Alken-1-ole.* – *Allgemeine Vorschrift*: Die Pheromon-analogen (Z)-7-, (Z)-9- und (Z)-11-Alkenylacetate sowie (Z)-7-, (Z)-9- und (Z)-11-Alken-1-ole werden durch stereoselektive Z-Carbonylolefinierung nach der Natriumbis(trimethylsilyl)amid-Methode<sup>7)</sup> dargestellt. Dabei werden die Isoalkylen(triphenyl)phosphorane **18** aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen synthetisiert und mit 6-Formylhexansäure-ethylester (**19**), 8-Formyloctylacetat (**23**) oder 10-Undecenal (**26**) olefiniert und nach den gleichen Methoden wir für geradkettige (Z)-7-Alkenylacetate<sup>8)</sup>, (Z)-9-Alkenylacetate<sup>9)</sup> und (Z)-11-Alkenylacetate<sup>10)</sup> umgesetzt. – Physikalische und spektroskopische Daten der Alkenylacetate und Alkenole sowie der entsprechenden Synthesewegstufen in Tabelle 3.

1) 1a) XXIV. Mitteilung: H. J. Bestmann, K. H. Koschätzky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **112**, 1923 (1979). – 1b) XXIII. Mitteilung: H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Platz, Th. Brosche, K. H. Koschätzky, Tetrahedron Lett. **1979**, 497.

2) D. Schneider, Z. Vgl. Physiol. **40**, 8 (1957).

3) O. Vostrowsky, H. J. Bestmann und E. Priesner, Nachr. Chem. Tech. **21**, 501 (1973).

4) E. Priesner, M. Jacobson und H. J. Bestmann, Z. Naturforsch., Teil C, **30**, 283 (1975).

5) E. Priesner, H. J. Bestmann, O. Vostrowsky und P. Rösel, Z. Naturforsch., Teil C, **32**, 979 (1977).

6) B. J. Meakin, F. R. Mumford und E. R. Ward, J. Pharm. Pharmacol. **11**, 540 (1959).

7) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).

8) Vgl. dazu Lit.<sup>1a)</sup>.

9) H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky und P. Range, Chem. Ber. **108**, 3582 (1975).

10) H. J. Bestmann, I. Kantardjiew, P. Rösel, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **111**, 248 (1978).

11) Wir werden auf diesen Befund in einer gesonderten Arbeit über den Mechanismus der Wittig-Reaktion eingehen. Vgl. dazu: H. J. Bestmann, 1. International Congress on Phosphorus Compounds, 17.–21. Okt. 1977, Rabat, Marokko, S. 519–536; H. J. Bestmann, Pure Appl. Chem. **51**, 515 (1979).

12) Über die Synthese und EAG-Aktivität von Molekülen **30** mit cyclischen Endgruppen werden wir gesondert berichten.

13) Vgl. dazu: K. E. Kaifling, Verh. Dtsch. Zool. Ges., 67. Jahresversammlung, S. 1, Fischer, Stuttgart 1975.

14) Vgl. dazu: H. J. Bestmann, Mitt. Dtsch. Ges. Allgem. Angew. Entomol. **1**, 147 (1978).

- 15) G. Kasang, K. E. Kaißling, O. Vostrowsky und H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **90**, 74 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 60 (1978); K. E. Kaißling, G. Kasang, H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, *Naturwissenschaften*, **65**, 382 (1978).
- 16) P. Karrer, F. Canal, K. Zohner und R. Widmer, *Helv. Chim. Acta*, **11**, 1077 (1928).
- 17) J. Klein und A. Medlik, *Chem. Commun.* **1973**, 275.
- 18) H. Pichler, K. H. Ziesecke und B. Traeger, *Brennst.-Chem.* **31**, 361 (1950).
- 19) A. T. Blomquist, M. Passer, C. S. Schollenberger und J. Wolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4972 (1957).
- 20) R. Paul und S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1956**, 869 und 873.
- 21) M. Schlosser und K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 1 (1967).

[29/79]